



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

Madeleing Taborda Barraza

**EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE *WHISKERS* DE CARBETO DE SILÍCIO EM  
MATRIZES GEOPOLIMÉRICAS A BASE DE METACAULIM**

Florianópolis

2023



Madeleing Taborda Barraza

**EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE *WHISKERS* DE CARBETO DE SILICIO EM  
MATRIZES GEOPOLIMÉRICAS A BASE DE METACAULIM**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize

Florianópolis

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Taborda Barraza, Madeleing  
EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE WHISKERS DE CARBETO DE  
SILÍCIO EM MATRIZES GEOPOLIMÉRICAS A BASE DE METACAULIM /  
Madeleing Taborda Barraza ; orientador, Philippe Jean Paul  
Gleize, 2023.  
160 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Civil, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. geopolimero, metacaulim,  
whiskers, resistência, SiC. I. Gleize, Philippe Jean Paul.  
II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Madeleing Taborda Barraza

**EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE *WHISKERS* DE CARBETO DE SILICIO EM  
MATRIZES GEOPOLIMÉRICAS A BASE DE METACAULIM**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Erich David Rodríguez Martínez, Dr.  
Universidade Federal de Santa Maria -UFSM

Prof. Oscar Aurelio Mendoza Reales, Dr.  
Universidade Federal do Rio de Janeiro -UFRJ

Prof. Fernando Pelisser, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Prof. Malik Cheriaf, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina -UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em engenharia civil

---

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

---

Prof. Philippe Jean Paul Gleize, Dr.  
Orientador

Florianópolis

2023

Este trabalho é dedicado a *Mateus Cruz Taborda,*  
*Pedazinho de sol.*

## AGRADECIMENTOS

A quem merece o primeiro lugar para agradecer: Jeová, pela misericórdia que tem e teve comigo até hoje.

Ao professor Philippe, quem se tornou referência profissional para mim, que me orientou com sabedoria, demonstrou compreensão e apoio durante o desenvolvimento de toda pesquisa.

Ao maravilhoso grupo de amigos que fiz durante os últimos anos no NANOTEC, meu segundo Lar: A Laura Silvestro, Artur Spat Ruviaro, Francine Padilha, Luis Durlo, Giovanni Ramos, Lucas Onghero, Geannina Santos, Camila Isaton, Fernanda De Marco, Higor Strapasson.

A Lusitaneu Macuvele, Edgar Huayra, Juliano Spinola, Natalia Jimenez, porque criaram espaços para discutir assuntos básicos de química e física, além de construir uma bela amizade durante o processo.

Aos amigos que fazem a pergunta indevida: para quando é a tese?: Adriana Uribe, Jamis Lu, Lilibeth Xiques, Marienela Buendia. E para aquele que comentou: “nanotubos de carbono bajo el agua” deu uma luz de perspectiva: Eduardo de la Hoz (*in memoriam*).

Aos laboratórios da UFSC: LCM, LINDEN, LABMAT, LMCC, pela disponibilização de atendimento com os equipamentos utilizados nesta pesquisa.

À CAPES, FAPESC, a CNPq, por prover dos recursos financeiros para desenvolvimento da pesquisa independente de raça, cor ou nacionalidade.

A Metacaulim do Brasil e Esmalglas SA., pela doação de matéria prima utilizada na produção da pesquisa. Ao professor Pelisser, pelo apoio técnico na aquisição de materiais.

A toda minha família, meu esposo José pelo apoio, meu filho Mateus que fez esse doutorado comigo e minha mãe, Ana Cristina, que não mediu esforços para me ajudar cada vez que foi necessário.

E sem sombra de dúvida, eternamente grata à UFSC e a seu Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, o PPGEC, a Priscila que faz toda a diferença nesse lugar, sendo tão carinhosa e eficiente.

A todos que não foram citados, muito obrigada!

## RESUMO

A incorporação de nanomateriais em matrizes geopoliméricas é uma tendência crescente e diversificada. Essa abordagem visa melhorias no desempenho mecânico da matriz, especificamente em relação às resistências à flexão e à compressão. Um nanomaterial atuando como material de reforço, com módulo de elasticidade, resistência à flexão e dureza maior que a matriz de base, foi introduzido em diferentes proporções e em duas matrizes, a base de metacaulim, com molaridades diferentes: uma principal de 13 M de NaOH e outra alternativa de 4 M de NaOH, obtendo respostas diferentes no seu desempenho mecânico e na sua estabilidade química.

A adição de *whiskers* de Carbetto de Silício (WCS), em teores de 0,10%, 0,20% e 0,50% em massa, na primeira matriz geopolimérica produzida com um metacaulim comercial resultou em incrementos significativos nas resistências à compressão (Rc) e flexão (Rf) no primeiro dia de avaliação (aprox. 20% para Rc e 70% para Rf). Entretanto, esses incrementos nas propriedades mecânicas progressivamente reduziram ao longo do tempo, o que levou aos seguintes questionamentos sobre a compatibilidade química do compósito: A matriz apresentou alterações químicas com o tempo? Ou a estabilidade química dos WCS foi afetada pelo ambiente alcalino das reações? As análises de difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) levaram à verificação de uma das hipóteses levantadas. A formação da fase carbonato de sódio provocou o início das quedas do desempenho mecânico do compósito, porém a incorporação dos WCS contrapõe este efeito do carbonato na matriz quando adicionados teores de 0,20% e 0,50%. Paralelamente, foi identificada a presença de SiO<sub>2</sub> cristalina junto aos WCS que parcialmente favoreceu a absorção de grupos Na<sub>2</sub>O da solução ativadora e, conseqüentemente, levou à formação de gel silicato na superfície dos WCS. Desta forma, os WCS atuaram como pontos de nucleação das reações em estado fresco deste sistema para percentuais de adição de até 0,20% (em massa). Entretanto, o compósito ainda apresentou instabilidade física após 28 dias.

Em contrapartida, com o intuito de avaliar a estabilidade do compósito geopolimérico e o efeito da adição dos WCS, uma segunda matriz foi produzida utilizando um metacaulim calcinado em laboratório. Esta nova matriz de referência apresentou porosidade inferior, menor concentração de íons Na<sup>+</sup> livres e uma reatividade mais lenta em comparação à primeira matriz avaliada. Essas características resultaram em um desempenho mecânico oposto em comparação à matriz com metacaulim comercial, ou seja, a incorporação de WCS resultou em valores de Rc e Rf similares à matriz de referência para o primeiro dia avaliado, porém aos 28 dias foram observados incrementos significativos para ambos os parâmetros (35% para Rc e 17% para Rf). Estas propriedades mecânicas se mantiveram estáveis aos 56 dias. Nesta nova matriz não foi identificada alguma fase carbonato ou cristalina até os 56 dias, indicando estabilidade química da matriz. Finalmente foi definido um teor ótimo de adição dos WCS para o desempenho mecânico em ambas as matrizes.

**Palavras-chave:** geopolímero, *whiskers*, SiC, compressão, flexão, cinética

## ABSTRACT

The incorporation of nanomaterials in geopolymer matrices is a growing trend. This approach aims to improve the mechanical performance of the matrix, specifically for flexural and compressive strengths. A nanomaterial acting as a reinforcement material, with the modulus of elasticity, resistance to flexion, and hardness more significant than the base matrix, was introduced in different proportions and in two matrices, based on metakaolin, with different molarities: the principal made of 13 M of NaOH and other 4 M NaOH alternative, obtaining different responses at mechanical performance and chemical stability.

The addition of Silicon Carbide Whiskers (SCW), in 0.10%, 0.20%, and 0.50% wt, into a commercial metakaolin-based geopolymer, resulted in significant increases in compressive ( $R_c$ ) and flexural ( $R_f$ ) strengths on the first day of evaluation (aprox. 20% for  $R_c$  and 70% for  $R_f$ ). However, these increases progressively were reduced over time, which led to the following questions about the chemical compatibility of the composite: Did the matrix show chemical changes over time? Or was the chemical stability of WCS affected by the alkaline environment of reactions? X-ray diffraction (XRD) analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM) allowed the verification of one of the hypotheses raised. The formation of the sodium carbonate phase caused a decrease in the mechanical performance of the composite; nevertheless, the incorporation of SCW counteracts its deleterious effect, when was add 0.20% and 0.50% SCW. In other matters, it was identified the presence of crystalline  $\text{SiO}_2$  on SCW surface that allowed the absorption of  $\text{Na}_2\text{O}$  groups from the activator solution and, consequently, led to the formation of silicate gel on the surface of the SCW. In this way, the SCW acted as nucleation points of the reactions in fresh state for this system, for addition percentages up to 0.20% (by mass). Even so, the composite showed physical instability after 28 days.

In contrast, to evaluate the stability of the composite and the effect of SCW on it, another matrix was manufactured under other conditions, using a metakaolin calcined in laboratory. This new reference matrix showed lower porosity, lower concentration of free  $\text{Na}^+$  ions, and slower reactivity compared to the first one. These characteristics caused an opposite mechanical performance compared to the matrix with commercial metakaolin:  $R_c$  and  $R_f$  had similar values to the reference matrix, at the first age evaluated, but at 28 days significant increases were observed for both parameters (35% for  $R_c$  and 17% for  $R_f$ ). These mechanical properties remained stable at 56 days. This new matrix did not identify any carbonate or crystalline phase until 56 days, suggesting the chemical stability of the matrix. Finally, was defined an optimum quantity of SCW's addition for the mechanical performance in both systems.

**Keywords:** geopolymer, *whiskers*, SiC, compressive, flexural, kinetics

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reações gerais na presença de NaOH e fontes silicatos da geopolimerização. ....	27
Figura 2. Mecanismo simplificado da geopolimerização .....	28
Figura 3. Estruturação dos silicatos em função da relação Si/Al. ....	28
Figura 4. Taxa de evolução de calor padrão em função do tempo de reação de um sistema geopolimérico a base de metacaulim.....	35
Figura 5. Desenvolvimento da cinética de reação para um sistema a base de metacaulim e Ca(OH) <sub>2</sub> em diferentes temperaturas e concentrações molares de NaOH. ....	36
Figura 6. Taxa de calor emitida em sistemas geopoliméricos a base de MK, variando a concentração de NaOH no sistema.....	36
Figura 7. Comportamento do fluxo de calor no tempo de uma escória-cinza volante ativada alcalinamente e com adições de 0, 1, 2 e 3 % de nanosílica. ....	37
Figura 8. Diferentes perfis das curvas de fluxo e curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento .....	39
Figura 9. Desenvolvimento de distribuição de tamanho dos poros para um sistema geopolimérico (GPA) a base de metacaulim (M) com substituições de cinza de casca de arroz (R) e sílica ativa (S) em diferentes teores.....	43
Figura 10. Comportamento da porosidade relativa de amostras geopoliméricas quando é variada a relação Si/Al .....	44
Figura 11. Imagem no MEV de uma matriz geopolimérica na condição a) densa, b) porosa usando peróxido de hidrogeno.....	46
Figura 12. Pastas a base de MK com a) variação na relação Si/Al e Na/Al, b) com variação no tipo de ativador aplicado em diferentes relações Si/Al. Em argamassas com substituições de MK por: a) cinza volante e variação da relação ativador/materiais sólidos, b) escoria de alto forno em diferentes idades.....	47
Figura 13. Antes (a) e após (b) o processo de sonicação do grafite em um polímero.....	50
Figura 14. Formas de constituir nanocompósitos.....	52
Figura 15. Resistência mecânica vs. densidade de diferentes tipos de materiais e suas categorias. Se observa a superioridade do SiC em relação ao concreto de cimento Portland. ....	56
Figura 16. Diferentes configurações dos nanomateriais.....	57
Figura 17. Esquema do programa experimental.....	63
Figura 18. Processo de preparação das misturas .....	67
Figura 19. a) Tronco-cone usado para ensaio de espalhamento, b) formato do espalhamento obtido nas amostras. ....	74
Figura 20. Comparação do espalhamento vs quantidade de água adicionada, para R+0% e R+0.50%.....	75
Figura 21. Presença de bolas de ar após adensamento em amostra sem água (a), e com 7 g de água (b). ....	76
Figura 22. Comportamento da tensão de cisalhamento (em preto) da S.A e S.A+0.50% e sua respectiva configuração da viscosidade (em vermelho).....	77
Figura 23. Valores de tensão de escoamento e viscosidade plástica para a S.A com e sem WCS, segundo modelo de Bingham. ....	78
Figura 24. Tensão de cisalhamento e viscosidade para a pasta de referência (R+0%) e o maior teor de WCS adicionado (R+0,50%) .....	79
Figura 25. Tensão de escoamento e índice de comportamento para todos os grupos .....	80
Figura 26. Desenvolvimento do fluxo de calor (a) e o calor total acumulado (b) para todas as amostras em 60°C durante suas primeiras horas. ....	81

Figura 27. Resistência à compressão para 1, 14 e 28 dias segundo o teor de WCS adicionado. ....	83
Figura 28. Resistência à flexão para 1, 14 e 28 dias segundo o teor de WCS adicionado. ....	85
Figura 29. Modulo dinâmico para 1 e 28 dias segundo o teor de WCS adicionado.....	86
Figura 30. Condutividade térmica para 1, 14 e 28 dias segundo o teor de WCS adicionado. .	87
Figura 31. Espectros de DRX dos grupos R+0% e R+0.50% para 14 e 28 dias .....	90
Figura 32. Espectro FTIR para o MK, grupo R+0% e R+0.50% nas idades de 14 e 28 dias...	91
Figura 33. Potencial zeta dos WCS em diferente pH .....	93
Figura 34. Modificação na aparência da S.A. com WCS (a) antes de sonicar, (b) imediatamente depois do processo de sonicação, (c) após misturar no misturador de alta potência e (d) depois de permanecer 24 horas na estufa a 60°C.....	95
Figura 35. Espectro de DRX dos WCS com as fases presentes nos diferentes dias de imersão. ....	96
Figura 36. Evolução dos espectros de infravermelho para diferentes idades de imersão dos WCS .....	98
Figura 37. Aspecto dos tipos de WCS in natura sob o microscópio óptico (em meio aquoso), uma aproximação a) 4X, e b). 10X.....	99
Figura 38. Tipos de WCS sob o microscópio eletrônico de transmissão (MET). a) estrutura zinco blenda e b) sem estrutura específica e com protuberâncias. ....	100
Figura 39. Imagem MEV-FEG do WCS a) vista geral e, b) magnificação da superfície dos WCS .....	101
Figura 40. Contorno dos WCS em diferentes estados: a,b) após sonicação e mistura de alta potência, c,d) depois de 40 dias de imersão. ....	102
Figura 41. Imagem no MEV do grupo R+0% para os 28 dias. ....	104
Figura 42. Espectro EDS para o ponto 1 da Figura 41. ....	105
Figura 43. Espectro EDS para o ponto 2 da Figura 41. ....	105
Figura 44. Espectro EDS para o ponto 3 da Figura 41. ....	106
Figura 45. Imagem EDS indicando a distribuição de átomos especificados para a amostra R+0%. ....	106
Figura 46. Imagem de MEV para grupo R+0% com ampliação de 5000X que identifica a coexistência da efluorescência (em círculos amarelos), o gel N-A-S-H (em círculo preto) e minúsculas partículas espalhadas (em círculo vermelho).....	107
Figura 47. Magnificação do ponto na amostra contendo WCS e S.A. ....	108
Figura 48. Aspecto visual do metacaulim inicialmente usado (MK1) (a) e do novo metacaulim a ser usado (MK2) (b).....	109
Figura 49. Espectro de DRX para os dois precursores: MK1= metacaulim da matriz anterior, MK2= metacaulim da nova matriz. ....	111
Figura 50. Granulometria dos metacaulim e especificações de distribuição de partículas ....	111
Figura 51. Imagem no MEV do: (a) MK1 e (b) MK2.....	112
Figura 52. Curva do Potencial Zeta (PZ) e tamanho de partículas (D) para MK1 e MK2 em diferentes pH.....	113
Figura 53. Calor total acumulado liberado pelos MK sob as condições do teste de reatividade .....	114
Figura 54. Aspecto do espalhamento do grupo a) R'+0% e, b)R'+0.20%.....	116
Figura 55. Comportamento do fluxo de calor (a), e calor acumulado (b), no tempo avaliado para todas as misturas.....	117
Figura 56. Comportamento do fluxo reológico para todas as amostras à base de MK1 e MK2 .....	119
Figura 57. Comportamento da viscosidade para todas as amostras à base de MK1 e MK2. ....	120

Figura 58. Parâmetros reológicos das pastas à base de MK2 analisadas mediante modelos diferentes: a) Modelo Oswald-de-Waele, b) Modelo Bingham. ....	121
Figura 59. Visualização do ajuste matemático dos modelos reológicos para grupos R'+0% e R'+0.50%. a) em taxas menores, sob modelo Oswald-de-Waele, e b) em taxas maiores sob modelo Bingham. ....	122
Figura 60. Resultados de resistência à flexão das novas misturas em 7, 28 e 56 dias .....	123
Figura 61. Resultados de resistência à compressão prismáticas nas pastas à base de MK2 em 7, 28 e 56 dias .....	124
Figura 62. Comportamento do módulo de elasticidade e densidade aparente para 28 dias do novo compósito .....	125
Figura 63. Distribuição de poros pelo método de PIM para grupos R+0%, R+0.20% (matriz à base de MK1) e R'+0% (matriz à base de MK2), todos aos 28 dias .....	126
Figura 64. Comportamento da condutividade térmica dos grupos R' em diferentes idades..	128
Figura 65. Espectro de DRX para os novos grupos a base de MK2. ....	129
Figura 66. Espectroscopia para os novos grupos a base de MK2.....	130
Figura 67. Perda de massa e diferencial termogravimétrico (DTG) em diferentes temperaturas das amostras de referência (R+0% e R'+0%) e as amostras contendo o maior teor de WCS (R+0.50% e R'+0.50%).....	132

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estruturação dos sialatos e suas possíveis aplicações.....	29
Tabela 2. Valores de coeficientes para as diferentes relações molares e características do sistema geopolimérico. ....	32
Tabela 3. Possíveis casos para variáveis de caracterização do fluxo .....	40
Tabela 4. Principais resultados de pesquisas que incorporam nanomateriais em matrizes geopoliméricas.....	53
Tabela 5. Algumas especificações de método para obtenção de nanoestruturas de SiC e imagens no MEV e MET das mesmas.....	58
Tabela 6. Matrizes geopoliméricas que incorporam materiais a base de SiC .....	60
Tabela 7. Composição química do metacaulim utilizado.....	64
Tabela 8. Composição química do silicato de sódio (% em massa).....	64
Tabela 9. Características dos <i>whiskers</i> de $\beta$ -SiC .....	65
Tabela 10. Proporções de materiais a utilizar.....	66
Tabela 11. Inclinação das curvas da Figura 26a indicando a aceleração do fluxo de calor para os diferentes grupos .....	82
Tabela 12. ANOVA dos resultados de resistência à compressão das amostras .....	85
Tabela 13. ANOVA dos resultados de resistência à flexão das amostras .....	86
Tabela 14. Composição química do metacaulim obtido por calcinação (MK2) e do anterior metacaulim comercial utilizado (MK1).....	110
Tabela 15. Comparativo de área superficial específica (ASE) dos materiais.....	114
Tabela 16. Dosagem e relações molares para as novas pastas .....	115
Tabela 17. Leituras de espalhamento para os grupos mediante ensaio de <i>mini-slump</i> .....	116
Tabela 18. ANOVA dos resultados de resistência à flexão das novas amostras.....	123
Tabela 19. ANOVA dos resultados de resistência à compressão das novas amostras.....	124
Tabela 20. Parâmetros de porosidade para alguns grupos da nova matriz .....	126
Tabela 21. Especificações de tipo de ligação química e número de ondas em sistemas a base de MK1 e MK2. ....	131

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

Al, K, Si, Na...: Elementos da tabela periódica  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Óxido de alumínio, alumina  
CaO: Óxido de cálcio  
CO<sub>2</sub>: Dióxido de carbono  
C-S-H: Silicato de Cálcio Hidratado  
CV: Cinza volante  
EDS: Espectroscopia de raios X por dispersão em energia  
EWF: trabalho essencial de fratura  
FA: *Fly Ash* (Cinza volante)  
FEG: *Field emission Gun* (Feixe eletrônico por emissão de campo)  
HP: Hidróxido de potássio  
Hrs: horas  
HRTEM: *High resolution transmittance electronic microscopy* (Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução)  
HS: Hidróxido de sódio  
M: Molaridade  
MK: Metacaulim  
MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão  
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura  
NANOTEC: Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil  
N-A-S-H: Aluminossilicato de Sódio Hidratado  
NTC: Nanotubos de Carbono  
WCS: *Whiskers* de SiC  
R: íon alcalino  
Rc: Resistência à compressão  
Rf: resistência à flexão  
RPP: Resíduo de polimento de placas  
SS: Silicato de sódio

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
1.1	Justificativa .....	18
1.2	Objetivos.....	18
<b>1.2.1</b>	<b>Objetivo principal.....</b>	<b>18</b>
<b>1.2.2</b>	<b>Objetivos específicos .....</b>	<b>19</b>
1.3	Estrutura da tese.....	19
<b>2</b>	<b>GEOPOLÍMEROS .....</b>	<b>20</b>
2.1	Antecedentes históricos .....	20
2.2	Aplicações.....	21
2.3	Materiais precursores.....	21
<b>2.3.1</b>	<b>Metacaulim.....</b>	<b>22</b>
2.4	Solução ativadora (S.A).....	23
2.5	Geopolimerização .....	23
<b>2.5.1</b>	<b>Estruturação e aplicações.....</b>	<b>28</b>
2.6	Parâmetros de síntese.....	30
<b>2.6.1</b>	<b>Razões molares.....</b>	<b>30</b>
<b>2.6.2</b>	<b>Concentração molar .....</b>	<b>33</b>
<b>2.6.3</b>	<b>Temperatura de cura.....</b>	<b>33</b>
<b>2.6.4</b>	<b>Tempo de cura.....</b>	<b>34</b>
2.7	Caracterização da reação geopolimérica .....	34
<b>2.7.1</b>	<b>Calorimetria por condução isotérmica (CCI) .....</b>	<b>34</b>
2.8	Comportamento reológico de pastas geopoliméricas .....	38
2.9	Microestrutura em geopolímeros.....	42
<b>2.9.1</b>	<b>Distribuição de poros.....</b>	<b>42</b>
<b>2.9.2</b>	<b>Condutividade térmica.....</b>	<b>45</b>
2.10	Desempenho mecânico de geopolímeros.....	46
<b>3</b>	<b>OS NANOMATERIAIS .....</b>	<b>49</b>
3.1	Métodos de dispersão dos nanomateriais .....	49
3.2	Compósitos com nanomateriais, nanocompósitos.....	51
<b>4</b>	<b>O CARBETO DE SILÍCIO .....</b>	<b>55</b>
4.1	Obtenção de whiskers de SiC .....	56
4.2	Compósitos contendo SiC .....	60
<b>5</b>	<b>SINTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>62</b>
<b>6</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>63</b>
6.1	Materiais .....	63
<b>6.1.1</b>	<b>Precursor .....</b>	<b>63</b>

6.1.2	<b>Solução alcalina ativadora</b> .....	64
6.1.3	<b>Whiskers de carbeto de silício (WCS)</b> .....	65
6.1.4	<b>Água</b> .....	65
6.2	Equipamentos de uso regular .....	65
6.2.1	<b>Sonicador de ponteira</b> .....	65
6.2.2	<b>Misturador de alta potência</b> .....	66
6.3	Dosagem e procedimento de mistura.....	66
6.4	Métodos para caracterização dos materiais .....	67
6.4.1	<b>Granulometria a laser</b> .....	67
6.4.2	<b>Potencial zeta (PZ) e distribuição de tamanho de partículas (DP)</b> .....	67
6.4.3	<b>Microscopia ótica</b> .....	68
6.4.4	<b>Reatividade quantitativa do precursor</b> .....	68
6.5	Métodos para caracterizar o estado fresco e endurecido das pastas .....	69
6.5.1	<b>Mini-Slump (ensaio de Kantro)</b> .....	69
6.5.2	<b>Calorimetria por condução isotérmica (CCI)</b> .....	69
6.5.3	<b>Reometria rotacional</b> .....	69
6.5.4	<b>Resistência à compressão e à flexão</b> .....	70
6.5.5	<b>Modulo de elasticidade dinâmico</b> .....	70
6.5.6	<b>Condutividade térmica</b> .....	71
6.5.7	<b>Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)</b> .....	71
6.5.8	<b>Difração de raios-X (DRX)</b> .....	71
6.5.9	<b>Espectroscopia de infravermelho (FTIR)</b> .....	72
6.5.10	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	72
6.5.11	<b>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</b> .....	72
6.5.12	<b>Análise de termogravimetria (TGA), termogravimetria derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)</b> .....	73
7	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES DA MATRIZ PRINCIPAL</b> .....	74
7.1	Resultados em estado fresco .....	74
7.1.1	<b>Ensaio preliminar de consistência</b> .....	74
7.1.2	<b>Reometria rotacional</b> .....	76
7.1.3	<b>Calorimetria por condução isotérmica</b> .....	80
7.2	Resultados em estado endurecido .....	82
7.2.1	<b>Resistência a compressão</b> .....	82
7.2.2	<b>Condutividade térmica</b> .....	87
7.2.3	<b>Análise complementar sobre a Hipótese No. 1</b> .....	88

7.2.3.1	<i>Análise de DRX</i> .....	88
7.2.3.2	<i>Análise de FTIR</i> .....	91
<b>7.2.4</b>	<b>Análise complementar sobre a Hipótese No. 2</b> .....	<b>92</b>
7.2.4.1	<i>Análise da estabilidade das partículas na hipótese N° 2</i> .....	93
7.2.4.2	<i>Análise visual da solução contendo WCS, na hipótese N° 2</i> .....	94
7.2.4.3	<i>Análise do DRX sobre os WCS após imersão, na hipótese N° 2</i> .....	95
7.2.4.4	<i>Análise de FTIR sobre a hipótese N° 2</i> .....	97
7.2.4.5	<i>Análise microscópica sobre a hipótese N° 2</i> .....	98
<b>7.2.5</b>	<b>Análise via Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do compósito</b> .....	<b>104</b>
<b>8</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES DA MATRIZ ALTERNATIVA OU SECUNDÁRIA</b> .....	<b>109</b>
8.1	Resultados de caracterização .....	109
<b>8.1.1</b>	<b>Composição química e granulometria do novo precursor, comparações</b> .....	<b>109</b>
<b>8.1.2</b>	<b>Potencial Zeta dos precursores (MK1 e MK2)</b> .....	<b>112</b>
<b>8.1.3</b>	<b>Reatividade dos precursores</b> .....	<b>113</b>
<b>8.1.4</b>	<b>Área superficial específica (ASE) dos precursores e dos WCS</b> .....	<b>114</b>
8.2	Dosagem da nova matriz (R'+0%) .....	115
8.3	Resultados em estado fresco .....	115
<b>8.3.1</b>	<b>Mini-slump</b> .....	<b>115</b>
<b>8.3.2</b>	<b>Calorimetria por condução isotérmica</b> .....	<b>117</b>
<b>8.3.3</b>	<b>Comportamento reológico das pastas com MK2, grupos R'</b> .....	<b>118</b>
8.4	Resultados em estado endurecidos das novas pastas .....	123
<b>8.4.1</b>	<b>Desempenho mecânico</b> .....	<b>123</b>
<b>8.4.2</b>	<b>Distribuição de poros (Porosimetria por intrusão de Hg)</b> .....	<b>125</b>
<b>8.4.3</b>	<b>Condutividade térmica para o novo compósito</b> .....	<b>127</b>
<b>8.4.4</b>	<b>Caracterização de fases mediante DRX</b> .....	<b>129</b>
<b>8.4.5</b>	<b>Caracterização de ligações mediante FTIR</b> .....	<b>129</b>
<b>8.4.6</b>	<b>Análise termogravimétrica das pastas a base de MK1 e MK2</b> .....	<b>131</b>
<b>9</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>134</b>
9.1	Conclusões em relação aos WCS .....	134
9.2	Conclusões em relação a MK1 e MK2 .....	134
9.3	Conclusão em relação à S.A .....	134
9.4	Conclusões em relação às matrizes a base de MK1 e MK2 .....	135
9.5	Recomendações futuras .....	136
<b>10</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>137</b>
<b>ANEXO</b>	.....	<b>160</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O geopolímero pode ser definido como um termo genérico para ligantes que, a base de silicatos e aluminossilicatos, endurecem na presença de ambientes principalmente alcalinos. A sua estrutura é predominantemente amorfa e é possível obter um material com características ligantes com propriedades mecânicas similares às cerâmicas. Destaca-se a como uma alternativa para fabricação de cimentos com um menor impacto ambiental pela incorporação de resíduos ou matérias primas que requerem processamentos térmicos com menores temperaturas que a usualmente utilizada para a produção do cimento Portland (~ 1450 °C).

Ambientalmente, é menos poluente que o Cimento Portland (CP) durante a fabricação do precursor pois emite menos dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (PACHECO-TORGAL e JALALI, 2009; TORRES-CARRASCO e PUERTAS, 2017a), tal como o metacaulim que pretende ser usado nesta pesquisa. Além disso, pode atingir desempenho mecânico similar ou superior ao cimento Portland (DUXSON *et al.*, 2007a; RODRÍGUEZ *et al.*, 2009; CORREIA, 2011; ZAWRAH *et al.*, 2020). Como outras vantagens, apresenta capacidade de imobilizar elementos tóxicos (YUNSHENG *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2013) e possibilita a incorporação de resíduos da indústria (OHNO e LI, 2014; SONG *et al.*, 2018; ELICHE-QUESADA *et al.*, 2021).

No entanto, os geopolímeros apresentam algumas limitações típicas de materiais cerâmicos: baixa ductilidade (HAMMELL, 2000; SILVA e THAUMATURGO, 2003; ZHAO *et al.*, 2007; WELTER, 2013), propagação de fissuras que podem prejudicar a resistência mecânica (LAUNEY e RITCHIE, 2009; SAHEB *et al.*, 2014), resistência à flexão inferior em relação à resistência à compressão (HAMMELL, 2000; RAHMAN, 2015) e surgimento de eflorescências que podem comprometer a durabilidade (OSORIO, 2006; ZHANG *et al.*, 2014; LONGHI *et al.*, 2022).

Algumas dessas desvantagens podem ser superadas modificando a composição química dos precursores e ativadores, e modificando a microestrutura utilizando elementos de reforço. Assim, no que se refere ao desempenho mecânico da matriz geopolimérica, a incorporação de nano e micromateriais são vistos como elementos que possibilitam a modificação da resposta macro nos materiais cimentícios (PHOO-NGERNKHAM *et al.*, 2014; SINGH *et al.*, 2018).

Estudos de adição de nanomateriais em matrizes geopoliméricas e cimentícias a base de CP estão sendo muito recorrentes, uma vez que foram registrados resultados satisfatórios com a incorporação de materiais como Nano-TiO<sub>2</sub>, Nano-argila, nanotubos de carbono (NTC) e Nano-SiO<sub>2</sub> tais como: acréscimos na resistência à compressão (YANG *et al.*, 2015; ASSAEDI

*et al.*, 2015; ABBASSI *et al.*, 2016; KHATER, 2016a), densificação na microestrutura, e redução da retração por secagem (GAO *et al.*, 2013; DUAN *et al.*, 2016), devido ao efeito filer e/ou formação de novos produtos. Em relação a incrementos na resistência à flexão e na ductibilidade, as nanofibras de carbono (NFCs), nanofibras de alumina (NFAs), *whiskers* de carbeto de silício (WSC) (RAHMAN, 2015) e os NTC são os mais empregados, segundo a pesquisa de referência (SAAFI *et al.*, 2013; KHATER e ABD EL GAWAAD, 2016b).

É necessário indicar que pela alta área superficial que apresentam os nanomateriais e a natureza hidrofóbica de alguns deles, devem ser usadas técnicas de dispersão para garantir o desenvolvimento de compósitos homogêneos e assim, otimizar as propriedades oferecidas pelo reforço. Estas técnicas contemplam a modificação do pH do meio onde são inseridos os nanomateriais, a funcionalização, o uso de surfactantes/aditivos ou aplicação de ondas de ultrassom (PARVEEN *et al.*, 2013; SAHEB *et al.*, 2014, CAI e LI, 2021).

Utilizar o Carbeto de Silício (SiC) como material de reforço em matrizes cimentícias é pouco comum, ainda que pesquisas tenham registrado efeitos positivos da sua incorporação. Na forma de nanomaterial, Azevedo (2015) inseriu *nanowhiskers* de SiC em matrizes de cimento Portland e obteve mudanças relevantes na resistência a compressão e a flexão quando incorporou adições entre 0,25% e 1,00%. Estes acréscimos foram de aprox. 25% para Rc e 33% para Rf, respectivamente. Yuan *et al.* (2016) incorporou fibras de SiC em um teor de 1,00% verificando um incremento de 72% na resistência à flexão e de 900% no trabalho essencial de fratura (EWF). De forma semelhante, Cai e Li (2021) incorporaram nanopartículas de SiC (até 10% em massa) em uma matriz geopolimérica a base de metacaulim e outra à base de cinza volante. Os autores afirmaram que a adição de SiC melhora efetivamente o efeito *Seebeck*<sup>1</sup> da matriz a base de cinza volante e metacaulim em até 200%.

A produção de um compósito constituído de um material cimentício e um material cerâmico como o SiC pode resultar em desempenho mecânico superior aos materiais convencionais, com novas propriedades físicas, mecânicas, elétricas ou térmicas da matriz (SUMESH *et al.*, 2017). Contudo, um aspecto fundamental que deve ser avaliado é a compatibilidade química e a aderência entre os materiais constituintes do compósito, principalmente ao longo do tempo (CHAWLA, 1989; WELTER, 2013).

---

<sup>1</sup> Efeito *Seebeck*: potencial elétrico produzido por uma diferença de tensões entre duas junções de condutores ou semicondutores que estão em temperaturas diferentes.

## 1.1 Justificativa

A justificativa desta pesquisa está associada a dois aspectos: **um aspecto ambiental**, atrelado ao uso do geopolímero como um material cimentício alternativo e com possibilidade de reforçamento via micro e/ou nanomateriais, que podem ser usados em menor proporção que materiais de reforçamento ativos, como o aço, no qual podem existir limitações técnicas de uso, porém que trabalhem de maneira conjunta. Nesse contexto, salienta-se que indústria siderúrgica é um dos setores, com maior emissão de CO<sub>2</sub>. Estima-se que as usinas de ferro gusa produzem em média 1.8 toneladas de CO<sub>2</sub> a cada tonelada de aço bruto que é fundido (MARTINEZ e PINTO, 2017; WORLDSTEEL, 2018). É importante destacar que ainda que o custo dos nanomateriais seja superior a outras adições finas, como a sílica ativa, visando a aplicação em materiais cimentícios, os teores para sua incorporação usualmente oscilam entre 0,5% e 5% dependendo do tipo de adição, o que pode viabilizar economicamente a sua incorporação em matrizes a cimentícias para aplicações específicas.

Já o **aspecto científico** está relacionado ao estudo de como a dispersão de micro e nanomateriais afeta as propriedades de compósitos, tendo em vista que a forma com que os *whiskers* de SiC modificam a microestrutura da matriz geopolimérica ainda não foi completamente elucidada, ou seja, ainda não está claro se os SiC contribuem à formação de novas fases na matriz. Cabe ressaltar que os *whiskers* de SiC empregados neste estudo são comparados a nanomateriais, pois uma de suas dimensões está próxima a 100 nm e a dispersão deles também demanda processos como a sonicação, amplamente utilizado para garantir a dispersão de materiais como os nanotubos de carbono, nanosílica, dentre outros.

Portanto, a justificativa desta proposta se baseia em aprofundar os conhecimentos previamente adquiridos por Taborda-Barraza (2016) em relação da incorporação de *whiskers* de SiC e assim contribuir de modo consolidado na formação de materiais alternativos sustentáveis com componentes tecnológicos.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo principal

Analisar o efeito da incorporação de *whiskers* de SiC em matrizes geopoliméricas a base de metacaulim, silicato de sódio e hidróxido de sódio;

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Aplicar um método de dispersão sobre os *whiskers* de SiC;
- Padronizar a fabricação das pastas com os whiskers de SiC em diferentes teores;
- Avaliar as propriedades no estado fresco e endurecido dos compostos produzidos;
- Determinar se os *whiskers* de SiC contribuem na formação de produtos de reação;
- Identificar um possível teor ótimo de adição para o compósito.

### 1.3 Estrutura da tese

Este documento tem nove capítulos estruturados da seguinte forma:

Capítulo 1: apresenta uma introdução sucinta dos geopolímeros que pode ser reforçado por outro material, o SiC. A justificativa do projeto de pesquisa é indicada e os objetivos são definidos.

Capítulo 2: apresenta a revisão bibliográfica sobre geopolímeros.

Capítulo 3: é dedicado a explicar o que é o SiC e suas propriedades

Capítulo 4: são comentadas as características dos nanomateriais e as técnicas de dispersão aplicadas sobre eles.

Capítulo 5: é apresentada a síntese da revisão bibliográfica.

Capítulo 6: são listados os materiais e métodos aplicados para o cumprimento dos objetivos.

Capítulo 7: são apresentados os resultados e as discussões da primeira matriz analisada.

Capítulo 8: registra os resultados adicionais sobre uma nova matriz e as justificativas da análise.

Por último, Capítulo 9: apresenta as conclusões do trabalho e as possíveis sugestões de trabalho futuro.

## 2 GEOPOLÍMEROS

Estes ligantes têm sido chamados de diversas formas: cimentos ativados alcalinamente, polímeros inorgânicos, ligantes sustentáveis entre outros. Eles têm sido discriminados pelo teor de óxido de cálcio presente no sistema (WALLAH; RANGAN, 2006; PALOMO *et al.*, 2014): Cimentos álcali-ativados (CAA) para aqueles com alto teor de cálcio e Geopolímeros para aqueles com baixo teor de cálcio.

Entretanto, podemos defini-lo como um ligante alternativo que obedece a uma estrutura química polimérica e que possui comportamento cerâmico, fazendo usos de aluminossilicatos e silicatos, de origem natural ou sintético, para sua fabricação e um agente ativador que promove as reações.

### 2.1 Antecedentes históricos

Historicamente, no ano 1908 se tem registro de que Hans Kühn, um pesquisador alemão residente do antigo Reino de Prússia, seria o primeiro a preparar misturas de escória granulada de alto forno com uma solução de hidróxido de potássio para caracterizar suas propriedades de endurecimento, da qual registrou uma patente nos Estados Unidos no mesmo ano (KUHNL, 1908; PACHECO-TORGAL *et al.*, 2015). Anos mais tarde, em 1940, por meio de Purdon, foram feitos estudos experimentais em grande escala das escórias e soda caustica/alcalinos cáusticos avaliando a cinética de reação destes materiais (SHI *et al.*, 2006).

Em 1957, Glukhovsky registra que materiais de baixo conteúdo de cálcio, tais como os aluminossilicatos, e soluções de metais alcalinos produzem ligantes de bom desempenho, e atribui a estes o nome de *soil cements* “cimentos de solo” (ALONSO; PALOMO, 2011; DUXSON *et al.*, 2007a). Em outras condições, Davidovits em 1981 identificou que certas misturas de argila calcinada com soluções de álcalis também tinham comportamento de ligante e observando sua estruturação polimérica concedeu o nome de geopolímeros, sendo que este sistema se encaixava dentro do grupo nomeado pelo Glukhovsky (SHI *et al.*, 2006; PACHECO-TORGAL *et al.*, 2015; FIRDOUS *et al.*, 2018).

Desde 1994 até os dias de hoje existe um grande grupo de pesquisadores na comunidade Europeia, Austrália, América Latina e Ásia que de modo congruente pesquisam para que o público em geral tenha maior compreensão da cinética de reações dos sistemas geopoliméricos, ou materiais álcali-ativados, nas possíveis formas de fabricação incorporando

resíduos alterativos e avaliando suas propriedades de curto e longo prazo em função de suas aplicações (KRIVENKO, 1994 *apud* KRIVENKO; KOVALCHUK, 2007; PALOMO *et al.* 1999; ALONSO E PALOMO, 2001a; PHAIR *et al.*, 2003; WALLAH e RANGAN, 2006; PROVIS E VAN DEVENTER, 2007; FERNANDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2008; PACHECO-TORGAL E JALALI, 2009; RODRIGUEZ *et al.*, 2009; MEDRI *et al.*, 2010; BERNAL *et al.*, 2011; ROMAGNOLI *et al.*, 2012; MEJIA *et al.*, 2013; PELISSER *et al.*, 2013; ROVNANIK *et al.*, 2016; SANTA *et al.*, 2018; AYENI *et al.*, 2021; LONGHI *et al.*, 2022).

## 2.2 Aplicações

O uso dos geopolímeros tem atingido aspetos multidisciplinares pelas suas características: sua resistência mecânica semelhante ou superior ao cimento Portland (HARDJITO e RANGAN, 2005; NUGTEREN *et al.*, 2009; CORREIA, 2011; CHINDAPRASIRT *et al.*, 2011, RAMOS, 2017), resistência ao fogo (OSORIO, 2006; PAWLASOVÁ e ŠKVÁRA, 2007; FERNANDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2008b) possibilidade de imobilização de elementos tóxicos (YUNSHENG *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2013) e resistência química (PINTO, 2004; VASCONCELOS, 2010) para material de construção civil, membranas químicas ou peças isolantes (LIU *et al.*, 2014; XHANG *et al.*, 2014b; BAI *et al.* 2018; ALVES, 2018; PEREIRA, 2019). Porém, também tem sido pesquisado para aplicações aeroespaciais, construção naval e ferramentas estruturais avançadas (KOMNITSAS e ZAHARAKI, 2007).

## 2.3 Materiais precursores

O grupo de minerais que se caracterizam por possuir dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na sua estrutura química são chamados de aluminossilicatos, produto de uma substituição parcial de átomos de silício por átomos de alumínio em materiais a base de silicatos. Ao possuir íons de Al, de menor unidade de valência que o Si, são necessários outro tipo de ânions para equilibrar sua carga e se tornar quimicamente estáveis (COTTON e WILKINSON, 1999).

Assim, existe uma grande diversidade de materiais naturais que fazem parte dessa categoria, que geralmente são tratados de alguma forma para torná-los mais reativos, como os argilominerais, entre estes a caulim (JANOTKA *et al.*, 2010; LONGHI, 2015; ELICHE-QUESADA *et al.*, 2021), ou as zeólitas como a clinoptilolite (VILLA *et al.*, 2010; NIKOLOV *et al.*, 2020).

Adicionalmente, existem outros materiais industriais com composição química dos óxidos compatíveis para formar geopolímeros, estes podem conter outro tipo de óxidos como o óxido de cálcio (CaO) e certas impurezas, tais como as cinzas volante e as escórias (FERNANDEZ-JIMENEZ *et al.* 2008a; CHINDAPRASIRT *et al.*, 2011; BERNAL *et al.*, 2011; DEB *et al.*, 2015). Também existem resíduos que são misturados com as fontes de aluminossilicatos mais “puras”. Tais como resíduos de mineração, de agricultura e de construção, a fim de continuar empregando fontes alternativas e sustentáveis (PACHECO-TORGAL *et al.*, 2015)

Em geral, tanto o metacaulim quanto as cinzas volantes, as escórias e outros são considerados como pozolanas que precisam de álcalis para ganhar resistência mecânica (DE SILVA *et al.*, 2007). Estes materiais podem endurecer a temperatura ambiente ou a temperaturas maiores sob certas condições de pressão para torná-las viáveis na produção de geopolímeros (FERNANDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2008b).

### 2.3.1 Metacaulim

O metacaulim é um material obtido pela calcinação da argila caulim em temperaturas entre 600-900 °C para a remoção do grupo hidroxila (OH) (VICENTINI *et al.*, 2016; ELICHE-QUESADA *et al.*, 2021). Durante o processo de calcinação as folhas octaédricas da estrutura sofrem um colapso produzido pela modificação das ligações químicas no alumínio, quem fica tetracoordenado, porque era este quem se encontrava ligado aos grupos OH. Assim, o metacaulim se torna um material amorfo e com alta reatividade (HILDEBRANDO *et al.*, 2012).

O metacaulim é uma ótima fonte de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reativo, podendo ser usado para a compreensão dos fundamentos da geopolimerização (DE SILVA *et al.*, 2007). Em contrapartida, Catauro *et al.* (2017) indicam que essa reatividade do metacaulim é variável pela natureza e origem do caulim, e que inclusive a presença de impurezas pode influenciar o desempenho mecânico da matriz.

Frequentemente materiais residuais são adicionados ao metacaulim para a sua ativação térmica, considerando o consumo energético necessário para o processo de calcinação do caulim, ainda que baixo comparado com as temperaturas de clinquerização. Assim, é comum usar pequenas quantidades de adições de origem residual que não comprometam o desempenho mecânico ou que viabilizem a formulação do geopolímero, entre estes temos os anteriormente citados a fim de criar sistemas binários.

## 2.4 Solução ativadora (S.A)

A solução alcalina é o líquido que promove a dissolução do aluminossilicato, e desencadeia a reação que acarreta a formação de produtos sólidos. Esta pode ser constituída de elementos alcalinos ou alcalinoterroso, em ambientes básicos ou ácidos, constituídos por substâncias simples ou compostos, tais como:

- Hidróxidos; como hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH);
- Sais de ácidos fracos, como carbonato de cálcio/sódio, sulfeto de sódio, fluoreto de sódio (Ca/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S, NaF, respectivamente);
- Sais de ácidos fortes, como o sulfato de cálcio/sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>. 2H<sub>2</sub>O) e
- Sais de sílica do tipo R<sub>2</sub>O.(n) SiO<sub>2</sub>, onde R é o íon alcalino do tipo Na, K ou Li.
- Ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)
- Fosfato de Magnésio/Cálcio, Mg/Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Os ativadores mais usados são NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. (PUERTAS, 1995; ABDULLAH *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2012a; GORHAN *et al.*, 2016), porém, também tem sido empregado o KOH e K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (KRIVEN *et al.*, 2003, BARBOSA e MACKENZIE, 2003). Se indica que, a solução ativadora pode ser constituída por uma unidade química ou pela combinação de várias.

Os ativadores têm diferentes apresentações: pó, solução ou pérolas, contendo íons que contribuem na estabilização das cargas produzidas pela desorganização das unidades de sílica e alumina, produto da atuação do grupo hidroxila (OH<sup>-</sup>) (TCHADJIE e EKOLU, 2018). Em função da natureza destes íons alcalinos podem ser obtidos resultados diferentes para um mesmo precursor. Quando são utilizados cátions pequenos, como o Na<sup>+</sup>, que possuem maior densidade de carga, estes favorecem a dissolução mais rápida do aluminossilicato (XU e VAN DEVENTER, 2000; PANAGIOTOPOULOU *et al.*, 2007), enquanto íons alcalinos com maior massa atômica favorecem a uma maior polimerização em estados finais, como o K<sup>+</sup>.

## 2.5 Geopolimerização

A palavra geopolímero foi estabelecida devido à forma em que ficam organizadas as moléculas dentro do ligante. Moléculas de SiO<sub>2</sub> e unidades de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conformam uma rede

tridimensional formando cadeias poliméricas, de natureza predominantemente amorfa com certas inclusões cristalinas (DAVIDOVITS, 1991; PROVIS *et al.*, 2005).

A geopolimerização tem lugar em meios alcalinos e ácidos, porém a predisposição acontece quando os óxidos do material aluminossilicato, que possuem baixo teor de CaO, reagem com um agente ativador capaz de desestruturar e promover novas reações (PROVIS e VAN DEVENTER, 2007; MEDRI *et al.*, 2010; BERNAL *et al.*, 2011), causando uma reorganização polimérica, e uma rede se estrutura que endurece com o tempo, dando lugar aos geopolímeros (GEOPOLYMER, 2012).

Dependendo do tipo de ativador os geopolímeros podem ter diferentes nomeações: como aluminossilicatos de Na/K ou silico-aluminofosfato de Na/K, para sistemas básicos e ácidos respectivamente (XU e VAN DEVENTER, 2000; WENG *et al.*, 2007; YANG *et al.*, 2016).

O primeiro em propor um modelo do mecanismo da ativação alcalina de materiais com sílica e alumina reativa foi Glukhovsky (DUXSON *et al.*, 2007c), identificando o seguinte passo a passo: a) desestruturação-coagulação; b) coagulação-condensação; c) condensação-cristalização. Entretanto, com o tempo vários autores como Davidovits (1994), Criado *et al.* (2005) e De Silva *et al.* (2007) estenderam e modificaram parte desse modelo para aluminossilicatos. Permitindo identificar três passos gerais para a geopolimerização, indicadas a seguir:

- a) A dissolução da fonte aluminossilicato pela ação da solução alcalina, que também libera unidades de sílica e alumina;
- b) A transformação, onde espécies de hidrolisadas e soltas começam a ser condensadas;
- c) Endurecimento pela formação de uma rede de polímeros estáveis.

Muito autores indicam que no mecanismo de reação as etapas anteriormente nomeadas não acontecem de modo exclusivo e sim de maneira simultânea, ou seja, enquanto a transformação está acontecendo existe a possibilidade de que a dissolução de grãos maiores também esteja ocorrendo concomitantemente. Da mesma forma, enquanto uma parte do sistema vai sendo estruturada ainda estão sendo condensadas espécies poliméricas afines (PACHECO-TORGAL *et al.*, 2015; PROVIS e VAN DEVENTER, 2007; PALOMO *et al.*, 1999). Inclusive este processo pode ser influenciado por vários parâmetros tais como o pH, temperatura, finura das partículas, que podem favorecer a dissolução da fonte aluminossilicato (CHEN *et al.*, 2011). Adicionalmente, a presença de  $\text{Ca}^+$  no sistema pode alterar a sequência de dissolução e

organização por causa das condições em que este íon leva à formação do C-S-H e à precipitação de  $\text{Ca(OH)}_2$  (VAN JAARVELD *et al.*, 1997; BERNAL *et al.*, 2011).

Mediante técnicas reológicas oscilatórias (ROUYER; POULESQUE, 2015 *apud* Yuan *et al.*, 2021) indicou que durante a polimerização podem ser identificados dois novos estágios no processo convencionalmente estabelecido, sendo estes: uma previa reorganização nas unidades de sílica e alumina durante a etapa de dissolução, e um tempo de incubação que precede ao endurecimento da rede. Ainda temos outros autores que resumem que todo o processo pode acontecer em duas grandes etapas (POULESQUEN *et al.*, 2011): uma grande etapa de dissolução, dirigida pela solução ativadora e a disponibilidade do íon alcalino no meio, que leva à formação silicatos e aluminatos monoméricos; e uma segunda parte, baseada na estruturação como produto da condensação das espécies com ligações bi e tridimensionais por meio de ponte de oxigênio. Porém, Yuan *et al.* (2021) apontam que não é possível sistematizar o mecanismo da geopolimerização em função da elevada quantidade de parâmetros (tipo de precursor, tipo de ativador, entre outros) que podem influenciar o processo.

Contudo, considerando essas generalidades no processo de reação, existem duas perspectivas de abordagem sobre os produtos de reação formados, agrupados da seguinte forma:

- ii. A geopolimerização **como uma ativação alcalina**: Existe um grande grupo de pesquisadores que consideram os geopolímeros uma ativação alcalina, pela necessidade de utilizar meios alcalinos para dar lugar às reações, e o produto formado é considerado um aluminosilicato de sódio/potássio hidratado, N/K-A-S-(H), um gel. Este gel é amorfo e tridimensional, que é chamado por alguns como “aluminosilicato de Na/K hidratado”, ainda que a água não faça parte da estrutura química da molécula. Nas condições adequadas esta estrutura terá um desempenho mecânico de alta performance, obedecendo às proporções de material precursor e ativador (CRIADO *et al.*, 2005; DUXSON *et al.*, 2007b; GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2010; BERNAL *et al.*, 2012; PALOMO *et al.*, 2014; REVATHI e JEYALAKSHMI, 2021; LONGHI *et al.*, 2022).
- iii. A geopolimerização **como formação de polímeros inorgânicos - polisialatos em cadeia**: nesta consideração não existe a possibilidade de que sejam formados hidratos no processo. Esta hipótese está vinculada as expressões associadas à sua estruturação que obedecem a organização molecular com bases tetraédricas de Si e Al, pelo que adquirem diferentes nomes (DAVIDOVITS, 1994; BARBOSA e MACKENZIE, 2003; KRIVEN *et al.*, 2003; BAKHAREV, 2006; DE SILVA *et al.*, 2007; DU *et al.*, 2016; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2017).

- iv. Em outras considerações os geopolímeros são definidos como **precursores de zeólitas**, pois possuem composição similar, porém com estruturas diferentes. Nestas condições, quando o gel aluminosilicato está sendo formado poderão acontecer núcleos de cristais que, sob condições hidrotermais secundárias, darão lugar às zeólitas (PROVIS *et al.*, 2005; HIDELEBRANDO *et al.*, 2012; PAPA *et al.*, 2018; ROZEK *et al.*, 2019).

Em muitas ocasiões os autores preferem não determinar a exclusividade do processo que dá origem a estrutura, pois acreditam que pode ser uma formação coexistente, amorfo e semicristalino, por vezes hidratos em coexistência com gel, uma vez que depende da formulação e das condições de temperatura aplicadas na fabricação. Por isso, constantemente estão sendo realizadas observações sobre a cinética de reação. Assim, independente da nomenclatura que seja adotada, é coincidente que a intenção da fabricação dos geopolímeros é atribuir sustentabilidade ao processo de fabricação de ligantes alternativos.

Como esquema geral, são apresentadas as reações que dão início à geopolimerização, para compreensão do processo quando se tem ausência de íons de Ca, conforme Figura 1. Detalhadamente são indicados os fenômenos que acontecem nessa sequência (PAPA, 2011):

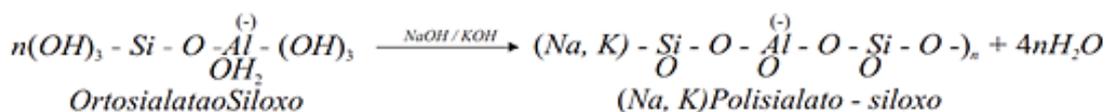
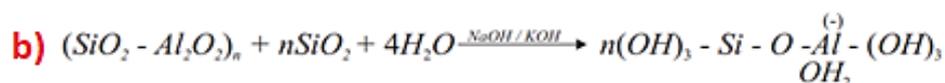
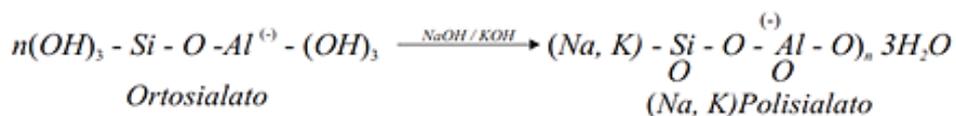
- v. Figura 1a: quando o aluminosilicato em presença de água entra em contato com hidróxido de sódio ou de potássio é produzida uma reação de hidrólise pelo grupo OH, que atuando na superfície do precursor, levará à dissolução das unidades de sílica e alumina e da mesma forma auxiliará na interconexão das unidades tetraédricas (LIONELLI, 2011). Também ocorre a quebra de grupos siloxanos (Si – O -Si) pela transferência de um elétron de Si para formação de um silanol (Si-OH), e assim, serão obtidos os ortosialatos. Progressivamente, em um sistema de ortosialatos serão incorporados os íons alcalinos do hidróxido para estabilizar a molécula, ou seja, basicamente consiste na condensação dos produtos iniciais promovida por uma prévia supersaturação da solução, tendo como acréscimo formação de moléculas de água. Uma fase gel inicial começará a se reorganizar para formar outro tipo de gel, que será a rede interconectada de aluminossilicatos (YANG e WHITE, 2016).

Quando só é incorporado NaOH no sistema como ativador, e ortosialatos estão condensando-se, pelas terminações OH e Na de unidades podem ser formadas cadeias entres estas e ser liberado NaOH que continuará no sistema atuando sobre precursores.

- vi. Figura 1b: quando fontes adicionais de sílica são incorporadas, tal como o silicato sódico, mais moléculas de água são adicionadas no sistema, e a hidrólise terá mais duração e mais estruturas cíclicas de sialatos e siloxos (Si-O-Si-O) serão acrescentados no sistema, favorecendo a policondensação e uma estruturação mais longa, que igualmente incorporará íons de Na e K até balancearem os ortosialatos.

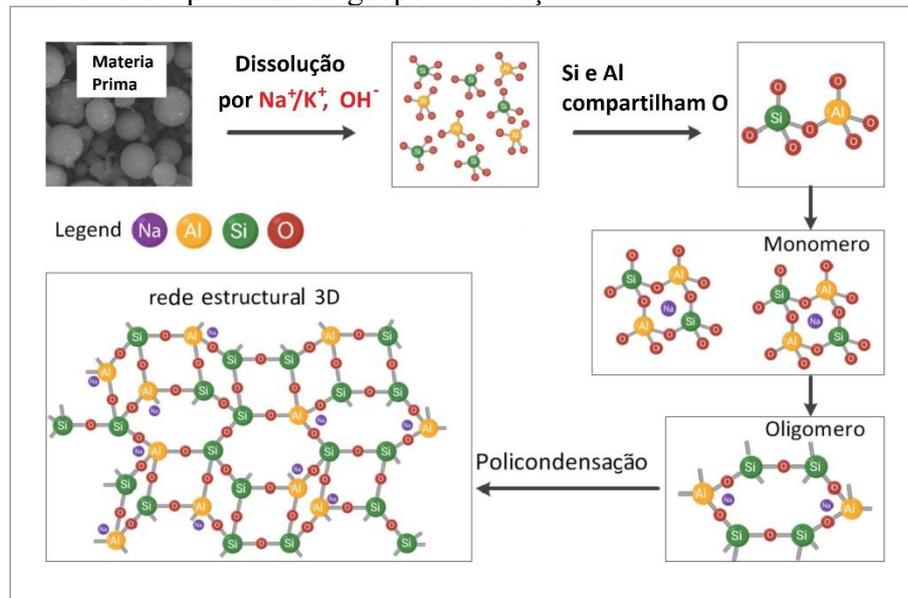
Provis e Van Deventer (2007) destacam que pode acontecer a formação de fases zeolíticas cristalinas separadas das cadeias poliméricas de aluminossilicatos. Na Figura 2 é registrado um resumo das mudanças que ocorrem no aluminossilicato durante a sua transformação em gel amorfo.

Figura 1. Reações gerais na presença de NaOH e fontes silicatos da geopolimerização.



Fonte: Adaptado de Rodriguez *et al.* (2009)

Figura 2. Mecanismo simplificado da geopolimerização

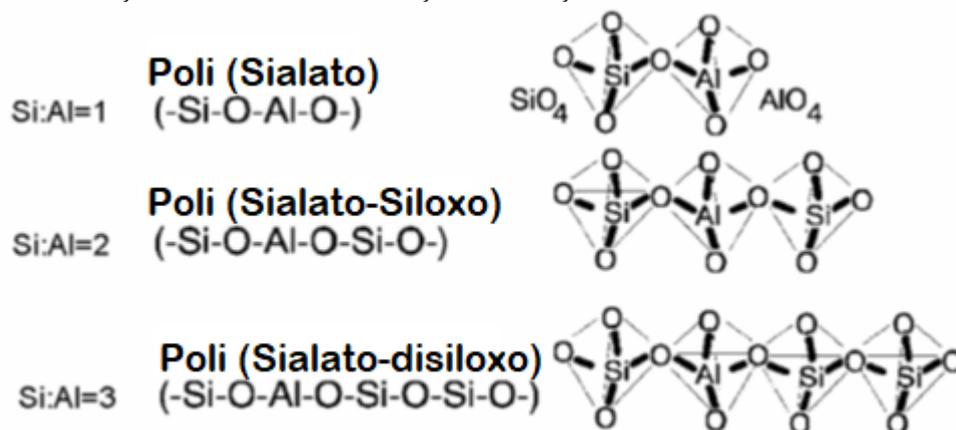


Dependendo de como a policondensação das cadeias acontece surge um diferente tipo de estruturação especificado no seguinte subitem.

### 2.5.1 Estruturação e aplicações

O silicato é a base de formação das cadeias poliméricas que passa a ser chamado de aluminossilicato quando ocorre a incorporação de íons de Al na sua estrutura. Em função das incorporações do Al na estrutura podem ser adquiridas diferentes denominações, conforme visualizado na Figura 3 (DAVIDOVITS, 1991; KOMNITSAS e ZAHARAKI, 2007):

Figura 3. Estruturação dos sialatos em função da relação Si/Al.



Fonte: Adaptado de Davidovits (1991).

As especificações destas estruturas são as seguintes:

- Sialato, abreviação de silico-oxo-aluminato, quando é incorporado 1 átomo de Al para 1 átomo de Si;
- Sialato-siloxo, quando é incorporado 1 átomo de Al entre 2 átomos de Si;
- Sialato-disiloxo, quando é incorporado 1 átomo de Al entre 3 átomos de Si.

A estabilidade e reatividade destes aluminossilicatos depende do pH do meio e da quantidade de metal alcalino (SCHERB *et al.*, 2020). Tem sido demonstrado que uma relação molar do tipo Si/Na compreendida entre 2 e 3 é a relação ótima para atingir estabilidade química. Quando superior a 3, haverá uma falta de íon alcalino que prejudica a durabilidade do produto (WENG e SAGOI-CRESNTIL, 2007). Por isso, uma proporção Si/Al devidamente compensada por íons alcalinos pode se estruturar de diferentes formas e registrar diferentes aplicações e propriedades, como mostrado na Tabela 1. Estes sistemas de baixo conteúdo de  $\text{Ca}^{2+}$  demonstram alta estabilidade quando são expostos a altas temperaturas (BERNAL *et al.*, 2011)

Tabela 1. Estruturação dos sialatos e suas possíveis aplicações.

<b>Estruturação</b>	<b>Uso comum</b>	<b>Alta tecnologia</b>
<b>Si:Al</b>		
<b>1:1</b>	Tijolos, cerâmicas, proteção contrafogo	
<b>2:1</b>	Baixa emissão CO <sub>2</sub>	Encapsulação de elementos radioativos ou resíduos tóxicos
<b>3:1</b>	Proteção contra incêndios, compósitos de fibra de vidro	Resistência ao calor
<b>&gt;3:1</b>	Selantes para indústrias	Ferramentas para aeronáutica
<b>20:1 - 35:1</b>	Resistência ao fogo, ao calor, constituir compósitos com fibras.	

Fonte: Adaptado de Davidovits, 1991.

Vários autores afirmam que a estrutura final do geopolímero é muito similar à estrutura do vidro, caracterizada como não cristalina e parcialmente cristalina (PHAIR *et al.*, 2003; DUXSON *et al.*, 2005a), mesmo que os processos de formação sejam diferentes.

## 2.6 Parâmetros de síntese

Para efeitos de caracterização e replicabilidade dos geopolímeros, assim como outros materiais cimentícios/cerâmicos, é necessário especificar parâmetros de preparação ou condições de síntese que permitem associar comportamentos a proporções, e inferir a influência dos componentes ao desempenho do material. Esses parâmetros podem ser definidos mediante: as relações molares entre os óxidos predominantes da química da geopolimerização ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{R}_2\text{O}$ , onde R representa o íon alcalino); a concentração molar em termos  $\text{R}_2\text{O}$  gr/ mol ou M; razão entre o ativador e o precursor, todos estes especificando também tempo e temperatura de cura.

### 2.6.1 Razões molares

Davidovits (1982) estabeleceu algumas proporções entre os óxidos para caracterizá-los, onde R é o íon alcalino usado na solução ativadora. Assim, pode-se identificar um “traço” para a mistura. Na Tabela 4 são apresentados os resultados de resistência mecânica de acordo com a literatura. Além disso, são mostradas as definições das proporções dos óxidos, assim como comentários principais que caracterizam a modificação das relações molares.

a)  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ : Sílica para alumina; o registro de valores superiores favorece a extensão de cadeias poliméricas e o grau amorfo do produto formado, porém existe um teor ótimo. Maiores valores contribuem na resistência mecânica do material (VAN JAARVELD e VAN DEVENTER, 1997; DUXSON *et al.*, 2005a; DE SILVA *et al.*, 2007).

b)  $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{R}_2\text{O}}$ : Água para íon alcalino; favorece a difusão do íon alcalino e a fluidez das pastas, porém um valor “alto” pode comprometer a porosidade (BELENA *et al.* 2003; SANTA *et al.*, 2018).

c)  $\frac{\text{R}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ : Íon alcalino para alumina; controla a incorporação do íon alcalino na rede de aluminossilicatos, seu aumento pode produzir carbonatação. Valores próximos a 1 apresentam melhor resistência mecânica (ALONSO E PALOMO, 2001a; DE SILVA *et al.*, 2007), enquanto valores acima de 7,69 resultam em incrementos da retração (FIRDOUS *et al.*, 2018)

d)  $\frac{\text{R}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$ : Íon alcalino para sílica; quando a temperatura aplicada é baixa a policondensação acontece lentamente (DAVIDOVITS, 1982). Incrementos nesta relação

podem levar ao incremento de porosidade no sistema devido a processo de geopolimerização incompleto e redução da relação levará à formação de fases zeólitas ou fases cristalinas (CRIADO *et al.*, 2007; BIGNOZZI *et al.*, 2014).

Tabela 2. Valores de coeficientes para as diferentes relações molares e características do sistema geopolimérico.

Autor	Matriz	Temp. de cura	$\frac{R_2O}{SiO_2}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{R_2O}$	$\frac{R_2O}{Al_2O_3}$	Rc (MPa)
Davidovits (1982)	-	60° C – 95 ° C / Até 4 hrs	0,25-0,28	3,5-4,5	16- 17,5	1,0-1,14	
Beleña <i>et al</i> (2003)	Caolinita + Silica + HS	±23°C	-	4,0-5,0	11	0,8-1,0	60-70
Stevenson e Sagoe (2005)	MK + SS + SP	85° C / 2 hrs	0,26-0,28	3,5-3,8	11-12	≈1,0	48
De Silva <i>et al</i> (2007)	MK + SS + HS	40° C / 1-24 hrs	0,26-0,33	3,4-3,8	11- 13,6	0,8-1,0	22
Rodriguez <i>et al.</i> (2009)	MK + SS+ HS	±23°C/ 7 días	0,25-0,40	3,0-4,0	-	-	12-35
Bignozzi <i>et al</i> (2014)	CV + SS + HS	±23°C /27 días	0,12-0,16	3,70-4,00	-	-	41-66
Ramos (2017)	MK +RPP +SS+HS	±23°C / 28 días	0,09-0,11	3,17-4,63	-	0,34-0,48	20-73

Fonte: própria (Ver significado das legendas na Pag. 13)

### 2.6.2 Concentração molar

Independentemente do tipo, o íon alcalino é o responsável pela ativação do material precursor, e deve estar em quantidade suficiente para equilibrar as cargas de valência do Al. Este íon pode estar acoplado a um hidróxido ou a uma solução de silicato, por isso é possível realizar ativação com um ou com o outro, porém é comum usar a combinação dos dois componentes.

Quanto maior é a concentração molar da solução ativadora, mais alcalino será o meio, porém, tem sido indicada uma faixa entre 10 e 14 M (SINGH *et al.*, 2016) como apropriada para o desenvolvimento de uma resistência mecânica que não comprometa a durabilidade do material. Dependendo do precursor são aceitos valores de molaridade mais baixos para cinza volantes do que para o metacaulim (NATH *et al.*, 2016; AYENI *et al.*, 2021). Pacheco-Torgal *et al.* (2015) e Longhi *et al.* (2022) registraram que um excesso de íons de sódio estimula a reação dele com o CO<sub>2</sub> formando cristais de carbonato de sódio. Eis aqui a importância da relação  $\frac{R_2O}{SiO_2}$  e  $\frac{R_2O}{Al_2O_3}$ .

### 2.6.3 Temperatura de cura

Os geopolímeros podem ser formados a temperatura ambiente ou em temperaturas maiores. Geralmente a cura em temperaturas mais altas é aplicada quando o precursor não atinge o processo de polimerização na temperatura ambiente em tempos curtos, o que é o caso de cinzas volantes ou de escórias com baixo teor de cálcio (PALOMO *et al.*, 1999; FERNANDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2008a; BAKHAREV, 2006), ou simplesmente quando objetiva-se ganhos de resistência no menor tempo possível (DAVIDOVITS, 1991). Kirschner e Harmuth (2004), Hardjito e Ragan (2005) e Gorhan *et al.* (2016) afirmam que a faixa de temperatura que estimula o melhor desempenho mecânico está compreendida entre 30°C e 90°C porém, indicam que com valores maiores que 60°C os ganhos não são significativos. Entretanto, ultimamente são escolhidas temperaturas baixas com avaliações de desempenho mais estendidas, tais como 28 dias, 56 e até 90 dias.

#### 2.6.4 Tempo de cura

Aplicar calor para sintetizar o geopolímero favorece o ganho de resistência, mas em relação à duração da aplicação desse calor não há consenso na literatura. Os tempos variam de 2 até 96 horas (DAVIDOVITS, 1991; KIRSCHNER e HARMUTH, 2004; FERNANDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2008b; KUENZEL *et al.*, 2012; DU *et al.*, 2016). Todavia, muitos autores empregam 24 horas como tempo de cura (XU e VAN DEVENTER, 2003; WALLAH; RANGAN, 2006; RIDTIRUD *et al.*, 2011; GORHAN *et al.*, 2016).

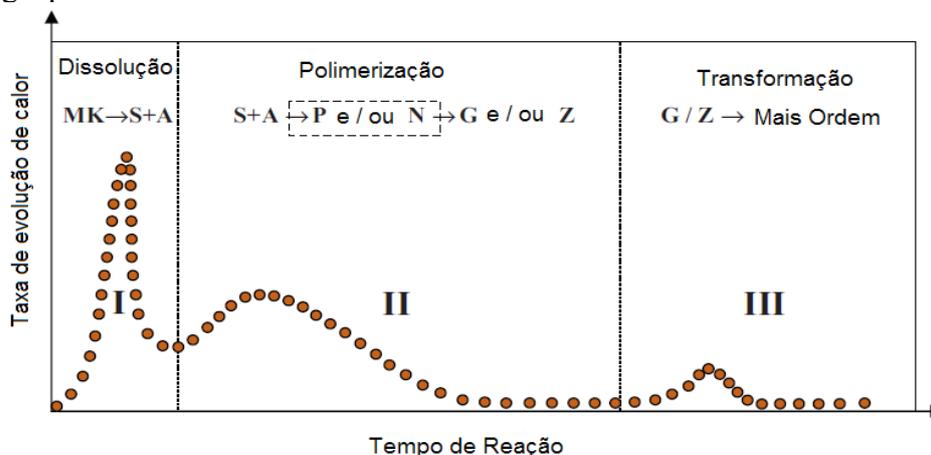
### 2.7 Caracterização da reação geopolimérica

#### 2.7.1 Calorimetria por condução isotérmica (CCI)

A calorimetria por condução isotérmica permite compreender as mudanças que acontecem no material em temperatura ambiente ou aplicação de calor, evidenciado através de dados energéticos relacionados com o fluxo de energia (LAMPRECHET *et al.*, 1990; ZHANG *et al.*, 2012a; KANI *et al.*, 2017; FIRDOUS *et al.*, 2018).

O gráfico padrão da taxa de evolução de calor das matrizes geopoliméricas pode ser resumido na Figura 4. Em uma primeira fase o precursor, neste caso metacaulim (MK), entra em um processo de dissolução, por causa do ativador, produzindo monômeros de sílica (S) e alumina (A). A dissolução chega ao ponto mais alto e posteriormente decresce gradualmente, entrando em um período de indução ou retardo (inflexão da curva). Em seguida inicia a segunda fase, com aceleração das reações e a formação de pequenos fragmentos geopoliméricos (P) ou núcleos zeolíticos cristalinos (N), que são termodinamicamente metaestáveis e de reticulado incompleto. Esta estrutura vai se constituindo no tempo e formando o gel inorgânico (G) e outras de fases cristalinas (Z), com maior conectividade e ordem. Gel e fases cristalinas tem formação simultânea ou sobreposta, este processo é refletido com o aparecimento do segundo pico, o qual novamente começa a decrescer até dar constância horizontal na curva. Uma terceira fase é associada a possíveis transformações de reorganização ou reticulado do gel, levando a um estado termodinamicamente mais estável (ZHANG *et al.*, 2013). A reação termina com o decréscimo do fluxo de calor que traduz a estabilização da curva no ambiente onde se encontra.

Figura 4. Taxa de evolução de calor padrão em função do tempo de reação de um sistema geopolimérico a base de metacaulim

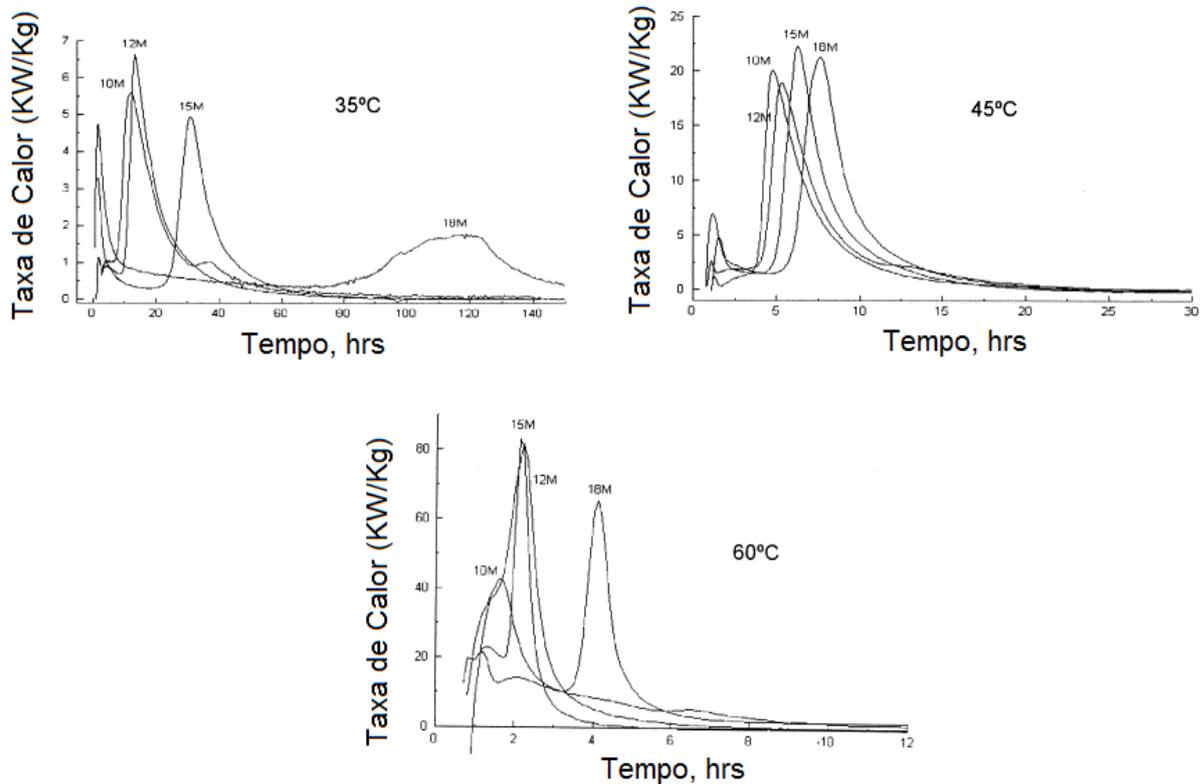


Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2012a)

Existem muitos fatores que podem alterar a duração das fases, tais como: o pH, a temperatura de cura, aditivos e adições, porém o primeiro pico sempre acontecerá. O surgimento dos demais estão associados ao tipo de precursor e ativador alcalino e ao tempo de avaliação. Alonso e Palomo (2001b) registraram os diferentes comportamentos nas curvas de calorimetria modificando a concentração molar do NaOH (10 M – 18 M) de uma matriz a base de metacaulim e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  em diferentes temperaturas de cura (35°C, 45°C e 60°C), como mostra a Figura 5. Os autores concluíram que quanto maior a concentração molar do ativador maior é o tempo para surgir as reações de polimerização (segundo pico), ou seja, maior o tempo do período de indução, independente da temperatura. Consequentemente, o incremento da temperatura acelera o desenvolvimento das fases, além de aumentar o fluxo de calor por tempo.

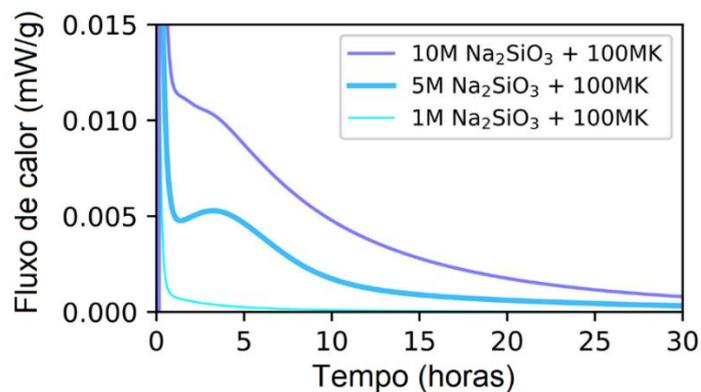
Entretanto, quanto o sistema é exclusivamente a base de metacaulim como precursor, Zhang *et al.* (2012a), Lolli *et al.* (2021) e Alventosa e White (2021), registraram o comportamento inverso: para uma mesma temperatura quanto maior seja a molaridade menor período de indução ao começar a polimerização (o segundo pico), podendo não registrar esse pico de modo definido a partir de 10 M, tal como apresentado na Figura 6. Claramente, o comportamento depende das relações molares  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  e  $\frac{\text{R}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$  e do tipo de ativador alcalino empregado.

Figura 5. Desenvolvimento da cinética de reação para um sistema a base de metacaulim e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  em diferentes temperaturas e concentrações molares de  $\text{NaOH}$ .



Fonte: Adaptado de Alonso e Palomo (2001b)

Figura 6. Taxa de calor emitida em sistemas geopoliméricos a base de MK, variando a concentração de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  no sistema

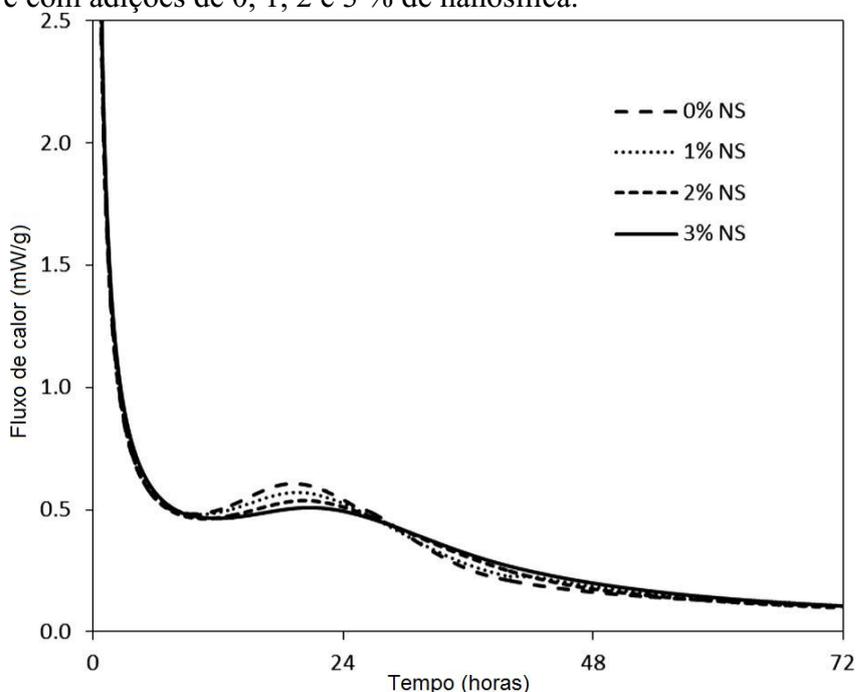


Fonte: Adaptado de Alventosa e White (2021)

De modo geral, os geopolímeros a base de metacaulim, dos autores citados assim como de outros, registraram um desenvolvimento das reações mais importantes ao finalizar as 24 horas após processo de dissolução em concentrações altas de  $\text{NaOH}$ , entretanto nestes sistemas as reações continuam pois existe uma progressiva liberação de calor acumulado, podendo se estender por vários dias (CAI *et al.*, 2020; SUN; VOLLPRACHT, 2018; ZHANG *et al.*, 2012a).

Quando os nanomateriais são incorporados no sistema acontecem modificações nas intensidades do fluxo de calor e nos tempos de surgimento dos picos, como pode ser observado na Figura 7, ainda que este sistema é composto por cinza volante. A incidência de nano-SiO<sub>2</sub> sobre uma matriz ativada alcalinamente produz um leve retardo nas reações e um decréscimo na intensidade do pico principal de reações (GAO *et al.*, 2015). De modo paralelo, Lo *et al.* (2017) incorporaram nano-SiO<sub>2</sub> em sistemas a base de MK e fizeram leituras de tempo de pega inicial e final. Os resultados obtidos pelos autores mostraram a prolongação destes tempos. Esse comportamento é congruente aos resultados de Gao *et al.* (2015), embora o precursor tenha sido diferente.

Figura 7. Comportamento do fluxo de calor no tempo de uma escória-cinza volante ativada alcalinamente e com adições de 0, 1, 2 e 3 % de nanosílica.



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

De modo similar, a adição de nano-SiO<sub>2</sub>, e nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em sistemas a base de cinza volante com/sem escória, tem exercido influência sobre os tempos de pega, causando redução do tempo de pega inicial ou incremento em função da quantidade de CaO que faça parte do sistema, reduções que variam de 6% a 60% (PHOO-NGERNKHAM, *et al.*, 2014) ou chegam até 85% (GAO *et al.*, 2014; DEB *et al.*, 2015). Este parâmetro pode ser correlacionado com a modificação do início do período de indução.

Entretanto, a possibilidade dos nanomateriais modificarem esses tempos, mensurados mediante diferentes técnicas termodinâmicas ou sensoriais, está associado à capacidade dos

mesmos atuarem como pontos de nucleação ou não. Apoiados na teoria clássica de nucleação, que se aplica a sistemas cristalinos, podemos dizer que um material atuará como agregado de moléculas quando existe sobre este um crescimento espontâneo dos produtos de reação, que devem atingir um tamanho crítico para chegar a uma fase estável, ou seja, uma fase de menor energia, e que neste sentido superou a barreira termodinâmica para condensar cristais. Ora, com a teoria clássica de nucleação modificada este princípio pode ser aplicado a sistemas poliméricos cristalizáveis contendo dentro deles arranjos ordenados ou não (MANRICH *et al.*, 1992; FOKIN *et al.*, 2006; FILHO e SERRA, 2015). Nesse contexto, a temperatura, as composições, a energia livre específica dos materiais, tempo, tamanho de grão e até o pH tem influência nos resultados. Poderia ser dito que, todo este fenômeno obedece a um fluxo de difusão de energia de superfície, por parte de todas as moléculas que intervêm no sistema e que sobre elas acontece uma interação química, que definirá a cinética de crescimento (CASTRO *et al.*, 2009).

O importante é identificar que quando tais nano/micromateriais são introduzidos em uma solução atuam como pontos de nucleação heterogênea e sua energia de superfície começará a diminuir com o incremento de íons segregados do soluto na área envolvente do mesmo, até minimizar a energia livre (CASTRO *et al.*, 2009; GOUVÊA *et al.*, 2016).

## **2.8 Comportamento reológico de pastas geopoliméricas**

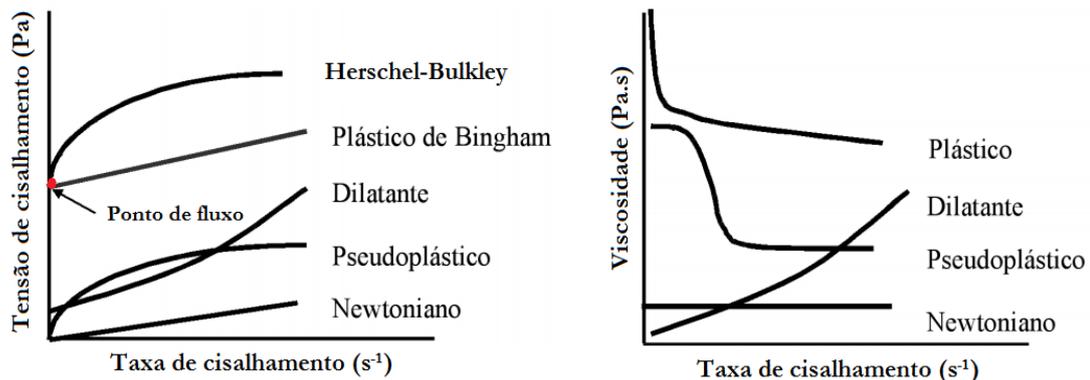
Da mesma forma que a pasta de cimento, os polímeros em estado fundido são considerados fluidos não-newtonianos, uma suspensão que possui propriedades viscoelásticas cujas reações com o tempo afetam as medidas reológicas. Assim, baseados no regime de viscoelasticidade linear, existe a possibilidade de correlacionar essas modificações ao mecanismo de estruturação química, ou seja, formação de cristais, cadeias ou produtos de reação (VEGA *et al.*, 2002; VASQUEZ, 2007; REIS, 2008; POULESQUEN *et al.*, 2011; ROVNANIK *et al.*, 2018; GASPERI *et al.*, 2021)

Desta forma, a avaliação das propriedades reológicas de materiais cimentícios, em geral, é uma técnica importante para caracterizar o estado fresco das pastas, além de as possíveis transformações da cinética de reação acontecerem sob diversas condições de pressão, temperatura, tempo e adições. Uma das questões técnicas mais importantes da reologia nos materiais cimentícios é a forma em que escoam nos moldes a serem conformados e a força que deve ser aplicada neles, para a determinação da fluidez. Assim, mediante a definição de certos parâmetros, podem ser caracterizadas as pastas, argamassas e concretos.

Dessa forma, esses parâmetros: tensão de cisalhamento; viscosidade; taxa de cisalhamento e tempo podem ser definidos para caracterizar a forma de escoamento das substâncias, as quais reagem à tensão aplicada e à taxa de aplicação da tensão, podendo ser caracterizada sua resposta mediante curvas de tendência.

A tensão de cisalhamento nos materiais cimentícios pode ser associada, por exemplo, à força constante aplicada, a qual faz fluir o material para se esvaziar nos moldes, caso contrário, pela resistência interna ou pela viscosidade não será possível seu escoamento. Entre os parâmetros a serem avaliados podem ser criados perfis de fluxo, os quais são mostrados na Figura 8. Estas curvas facilitam a compreensão do comportamento reológico e indicam a possibilidade de formar tendências com base na natureza dos componentes empregados (MORENO, 2005; SCHRAMM, 2006; ROVNANIK *et al.*, 2018).

Figura 8. Diferentes perfis das curvas de fluxo e curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento



Fonte: Adaptado de Moreno (2005)

Cada regime é associado à necessidade ou não de aplicar alguma tensão para iniciar o fluxo do material. No caso do fluido newtoniano, quando a taxa de cisalhamento é aplicada, a tensão de cisalhamento responde proporcionalmente e sua viscosidade não é afetada por mudanças na taxa de cisalhamento.

No entanto, nem todos os líquidos se comportam assim, no caso de materiais cerâmicos, as pastas ou misturas com alto teor de umidade são consideradas como suspensões temporais, que vão enrijecendo com o tempo até se transformar em um sólido. Durante o processo, a viscosidade aparente vai sendo reduzida e se aplicada taxa de cisalhamento pode-se ter dois tipos de resposta: um engrossamento da suspensão ou a desestruturação desta, denominando sistemas dilatantes (*shear thickening*) ou sistemas fluidificantes (*shear thinning*).

Assim, somente mediante análises temporal ou estacionária conseguiremos identificar a tipologia. Entretanto, pelas referências (ROVNANÍK *et al.*, 2018; DA LUZ *et al.*, 2019; RAMOS *et al.*, 2020), sabe-se que, para pastas geopoliméricas a base de MK, os modelos de Bingham e Herschel-Buckley sem adições de materiais finos ou aditivos são os que melhor se ajustam. As modificações no sistema podem ocorrer por causa dessas novas fases acrescentadas e sua interação com as partículas habituais, as quais estão condicionadas a seu tamanho e fração volumétrica (HAN, 2007).

Matematicamente, a interação entre todas as variáveis pode ser representada por equações. Para materiais geopoliméricos, com frequência, são aplicados os modelos de Bingham e o modelo Herschel-Buckley, a partir da equação 01 podem ser extraídos todos os possíveis casos deste tipo de matriz.

$$\tau = \tau_0 + k \times \gamma^n \quad \text{Equação 01}$$

Onde

$\tau$ : Tensão de cisalhamento (Pa)

$\tau_0$ : Tensão de escoamento (Pa)

$k$ : índice de consistência

$\gamma$ : taxa de cisalhamento (1/s)

$n$ : índice de comportamento do fluido

Fazendo substituições na equação 01 de possíveis casos numéricos, pode ser criada a Tabela 3.

Tabela 3. Possíveis casos para variáveis de caracterização do fluxo

	$\tau_0$	$n$	$k$	Tipo de curva	Observação
<b>Caso 1</b>	0	1		Newtoniana	--
<b>Caso 2</b>	0	$0 < n < 1$		Pseudoplástico	Ostwald de-waele pode ser uma alternativa
<b>Caso 3</b>	0	$n > 1$	$> 0$	Dilatante	---
<b>Caso 4</b>	$> 0$	1		Plástico Bingham	de K adota o nome de viscosidade plástica
<b>Caso 5</b>	$> 0$	$n > 0$		Herschel-Bulkley	--

Fonte: Adaptado de Moreno (2005)

A caracterização das curvas de fluxo é realizada mediante a análise experimental de pontos de tensão de escoamento vs. taxa de cisalhamento em pastas cimentícias ou

geopoliméricas, feitas com o uso de reômetros e/ou viscosímetros que podem definir o regime do material (POULESQUEN *et al.*, 2011). Mesmo que sejam usados ensaios como o *slump* ou espalhamento para determinar a consistência das pastas geopoliméricas ou fazer comparações entre elas (PALACIO e PUERTAS, 2005; RYU *et al.*, 2013; PUERTAS *et al.*, 2014; NEMATOHALLI e SANJAYAN, 2014) estas não determinam quantitativamente um tipo de fluxo nem valores de viscosidade.

O valor que representa a tensão de escoamento engloba certos fenômenos: as forças de atração, interações e choques entre as partículas, assim, o gel vai sendo estruturado pelas reações químicas até as partículas se agregarem umas com outras para lentamente decantar (REIS, 2008). Neste sentido, esse entendimento permite ter noção se certas adições afetam as interações físicas e/ou a cinética de reação junto ao valor de viscosidade.

Para o caso dos polímeros, o processo de formação e as transformações químicas que acontecem permitiram identificar a influência de outros parâmetros sobre as propriedades reológicas da massa reativa que constantemente está mudando, como a temperatura, reatividade do meio, a deformação da cadeia (MALKIN e KULICHIKHIN, 1996). Por isso não existe um valor único e definitivo para sistemas poliméricos que contêm mais de uma fase, a introdução de partículas afetará o gradiente de velocidade tanto para forma de escoar como para as reações, pela descontinuidade na interface das partículas e a matriz (HAN, 2007).

Com tudo isso em mente, a análise do comportamento reológico dos materiais em seu estado viscoso pode ser considerado um parâmetro de controle para a redução de falhas associadas ao fluxo, que finalmente terão influência sobre as propriedades mecânicas e de durabilidade (CHIDIAC e MAHMOODZAEH, 2009).

Pelo estudo feito por Sales *et al.* (2021) podem ser levantadas as informações que a reologia em um sistema a base de metacaulim é condicionado pela morfologia e pelas características de superfície, sendo que partículas lamelares ficam orientadas com o aumento da taxa de cisalhamento das partículas do metacaulim e o deslizamento de uma sobre outra é possível porque as ligações químicas entres camadas são mais fracas que as ligações internas pela configuração lamelar fato apoiado pelos estudos de Rovnanik *et al.* (2018) e Dadsetan *et al.* (2021).

Sendo assim, a composição da solução ativadora e o tipo de cátion empregado no hidróxido são os que possuem maior influência na taxa de geopolimerização medida por reocinética (POULESQUEN *et al.*, 2011; KAZE *et al.*, 2021).

No que tange à adição de aditivos superplastificantes nestes sistemas, estudos feitos por Nematollahi e Sanjayan (2014) comprovam que as incorporações de aditivos de diferente

natureza modificam o mecanismo de espalhamento da pasta de geopolímeros o que influencia no desempenho mecânico do material endurecido. Os autores ainda afirmaram que, quando são empregados ativadores compostos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ), a incidência de um aditivo do tipo policarboxilato sobre o desempenho mecânico é menor.

Sampaio (2017) faz uma caracterização de diferentes estudos que incorporam aditivos dispersantes nas pastas geopoliméricas e indica que existe uma incongruência em relação à influência dos mesmos sobre o desempenho mecânico de geopolímeros. O autor indica que, embora os aditivos objetivem reduzir a incorporação de água ou a viscosidade, estes acabam interferindo sobre a tensão de escoamento e tempos de polimerização. Ainda que, outro motivo para incorporação de aditivos é contribuir na dispersão de nanomateriais inseridos em matrizes geopoliméricas.

Da Luz (2018) investigou os efeitos da incorporação de nanotubos de carbono (NTC) em matrizes geopoliméricas utilizando um aditivo surfactante para melhorar sua dispersão. A autora observou uma redução no espalhamento do material que não produziu variação significativa sobre a tensão de escoamento, porém acabou prejudicando a resistência à compressão final, mesmo com a presença dos nanomateriais. Já a utilização de aditivo superplastificante evidencia a estabilidade do desempenho mecânico e boa dispersão dos NTC (ABASSI *et al.*, 2016; DA LUZ *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2020).

Outro trabalho que incorporou nanomateriais em matrizes geopoliméricas foi o estudo realizado por Da Rocha (2016), que observou que partículas de nano- $\text{TiO}_2$ , adicionadas em um percentual de até 1,2% em relação à massa de precursor, aumentou os valores de tensão de escoamento, determinados pelo modelo de Bingham. Entretanto, a autora não identificou uma tendência sobre a viscosidade da pasta com a adição do nanomaterial.

Até o presente momento, destaca-se que existe uma maior quantidade de estudos a respeito do comportamento reológico de pastas contendo nanomateriais em sistemas a base de cinza volante em comparação a matrizes a base de metacaulim (AHMED *et al.*, 2022).

## **2.9 Microestrutura em geopolímeros**

### **2.9.1 Distribuição de poros**

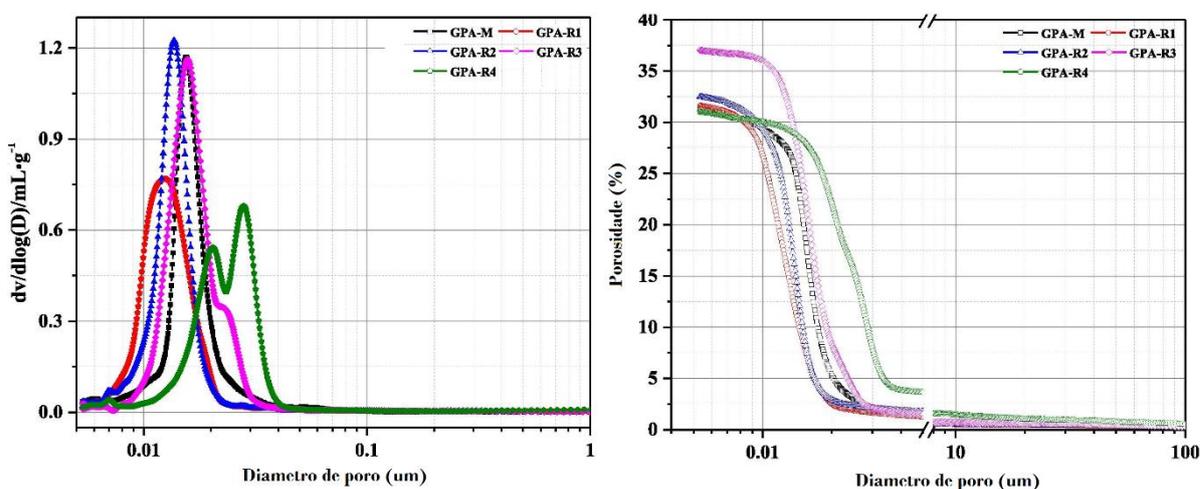
Alguns pesquisadores afirmam que os geopolímeros são estruturas naturalmente nanoporosas, constituído de nanopartículas de dimensão entre 5 e 15 nm, separadas por

nanoporos com tamanho entre 3-10 nm (KRIVEN *et al.*, 2003; DUXSON *et al.*, 2006, MEDRI *et al.*, 2010); mesmo que esta porosidade seja fechada ou de vazios não interconectados.

Durante a condensação polimérica do gel a água é expulsa da estrutura, como ilustrado na Figura 9. A água se apresenta na forma de água livre que, posteriormente evapora criando poros ou trincas (PERERA *et al.*, 2007), sendo a sua distribuição dependente da difusão do íon alcalino, promovida pela relação  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  (KUENZEL *et al.*, 2012).

Segundo Zhang *et al* (2012b), a técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) é amplamente utilizada para determinar a distribuição de poros e a porosidade total de sistemas geopoliméricos, ainda que SKVÁRA *et al.* (2006) e Rodriguez *et al.* (2013) apontam que pode ser uma metodologia limitada pelo caráter geométrico dos poros. Todavia, pode ser válida para efeitos comparativos (LONGHI *et al.*, 2022). Frente a isso, Yong *et al* (2007) indicam que é útil aplicar a técnica de PIM quando são comparados tipos de precursores ou acrescentadas adições finas nas matrizes, tal como aplicaram Liang *et al.* (2021) em conjunto com o uso complementar do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Figura 9. Desenvolvimento de distribuição de tamanho dos poros para um sistema geopolimérico (GPA) a base de metacaulim (M) com substituições de cinza de casca de arroz (R) e sílica ativa (S) em diferentes teores.



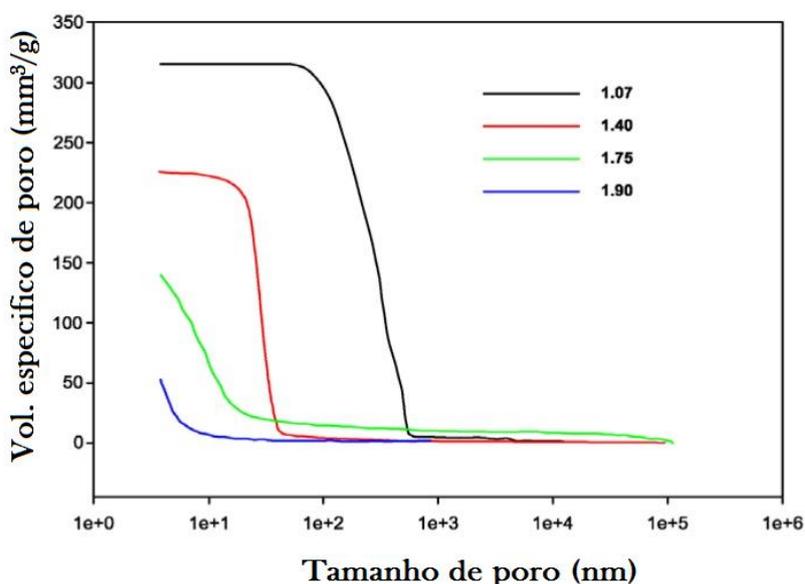
Fonte: Adaptado de Liang *et al.* (2021).

Papa *et al.* (2018) comentam que os valores de distribuição de poros obtidos pelo método de PIM dependem do teor de água no sistema, visto que ela atua como formadora de poros. Além disso, as relações  $\text{Si}/\text{Al}$  e  $\text{Si}/\text{Na}$  tem muita influência sobre a distribuição de poros como registraram Ferone *et al.* (2013) e Gao *et al.* (2014).

Dessa forma, na Figura 10 podem ser visualizadas as intensidades de volume de intrusão por grama de amostra em um sistema a base de metacaulim quando se tem variações da relação Si/Al entre 1,07 e 1,90. O volume de poros específicos é reduzido, constituindo uma quantidade de poros menores nas regiões de micro e mesoporos.

Não obstante, existe um máximo valor de Si/Al para o qual é obtido o menor volume de poros, que também depende da relação Si/Na, pois esta tem controle sobre a distribuição de tamanho dos poros e definirá a susceptibilidade do material à retração (DUXSON *et al*, 2005a; KANI e ALLAHVERDI, 2011).

Figura 10. Comportamento da porosidade relativa de amostras geopoliméricas quando é variada a relação Si/Al



Fonte: Adaptado de Ferone *et al.* (2013)

A incorporação de nanomateriais também é capaz de modificar a distribuição de poros dos sistemas geopoliméricos ou a sua porosidade total, medida pela técnica de PIM ou por outras técnicas como a porosidade aberta ou pelo método de adsorção e dessorção de nitrogênio. A adição de nano-argila, em 3% em relação massa de precursor, permitiu reduzir a porosidade aparente em 7,2% de uma matriz a base de cinza volante (ASSAEDI *et al.*, 2015).

Em outro sistema a base de escória, verificou-se uma redução de 40,62% na porosidade acumulada com a adição de 0,5 de nano-TiO<sub>2</sub> (YANG *et al.*, 2015). Já Duan *et al.* (2016) conseguiram reduzir em 42,4% a porosidade acumulada com adição de 5% de nano-TiO<sub>2</sub>. Finalmente, em sistemas a base de metacaulim com adição de 5% de nano-SiO<sub>2</sub>, Zidi *et al.* (2021) registraram uma porosidade 30% inferior determinada por PIM. Além disso, os autores

observaram que a aplicação de cura térmica de 80°C no sistema levou ao incremento da intensidade de picos de diâmetro na região nanoporosa.

Chen *et al.* (2012a) e Duan *et al.* (2016) explicam que conforme o processo de hidratação progride, partículas de nano-TiO<sub>2</sub> estariam atuando como núcleo acelerando a taxa de hidratação e polimerização, respectivamente. Este tipo de efeito é denominado efeito semeadura ou nucleação heterogênea, o qual contribui para uma estrutura do material mais compacta.

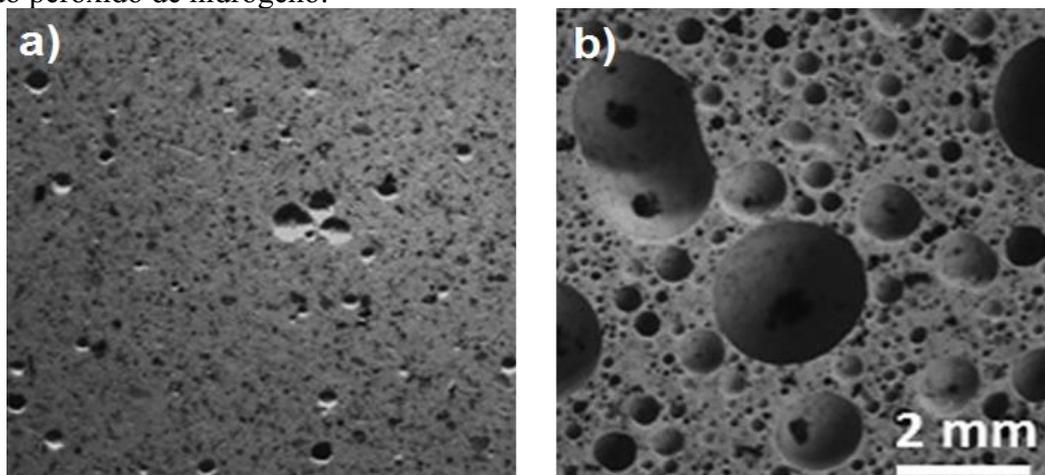
### 2.9.2 Condutividade térmica

De acordo com Subaer e Riessen (2007), desde o momento que os geopolímeros são indicados como materiais alternativos ao cimento Portland e considerados resistentes às aplicações em altas temperatura, a sua condutividade e sua dilatação térmica torna-se interesse de estudo. Estas propriedades, como muitas outras, dependem da proporção dos precursores, sua composição química e tipo de ativador, tipo de cura e até dos aditivos, que progressivamente definiram as propriedades em estado fresco: cinética de geopolimerização, viscosidade e espalhamento, assim como suas propriedades em estado endurecido: compactidade, dureza, resistência mecânica (ZHANG *et al.*, 2014; LUUKKONEN *et al.*, 2018; JAYA *et al.*, 2020). Portanto, também afetaram a condutividade térmica dos mesmos.

Quando nano/micromateriais são incorporados a sistemas cimentícios, objetivando incrementar sua condutividade térmica, espera-se que estes atinjam uma boa dispersão a fim de melhorar a eficiência energética e a capacidade de extração de calor, pois seriam estes materiais que atuariam como ponte condutora (ZHU *et al.*, 2021). Neste sentido, a interface entre os nanomateriais e a matriz cumpre um papel importante na condutividade térmica do compósito. Desta forma, quando existem bloqueios ou descontinuidades na mesma, surgem limitações no sistema em relação à transferência dos fótons de energia (ZHAO *et al.*, 2014).

Quando o objetivo é reduzir a condutividade térmica do compósito, então procede-se com a redução da quantidade de material e adição de mais água ou adição de agentes incorporadores de ar (ONUTAI *et al.*, 2016; ALVES 2018; PARK *et al.*, 2018), Ainda que, a incorporação de nano/micro materiais pode levar ao incremento da porosidade quando aglomerados se formam (SILVA *et al.*, 2016; POLETANOVIC *et al.*, 2020). Salienta-se que nestes casos o importante é controlar a distribuição de poros e garantir um valor de resistência mecânica mínimo. Isto posto, na Figura 11 pode ser observado o aspecto de uma matriz com diferentes estados de porosidade.

Figura 11. Imagem no MEV de uma matriz geopolimérica na condição a) densa, b) porosa usando peróxido de hidrogênio.



Fonte: Adaptado de Novais *et al.* (2016)

As mudanças que podem gerar a adição de nano/micromateriais à porosidade das matrizes geopoliméricas é um parâmetro que pode ser mensurado, indiretamente, através da análise de condutividade térmica, a qual está condicionada à capacidade calorífica e à densidade do material que, por sua vez, depende da distribuição e tamanho de poros (HUISKES *et al* 2016; BAI e COLOMBO, 2018). Todavia, a condutividade térmica pode ser utilizada para avaliar o grau de reatividade das amostras (DUXSON *et al* 2006; JAYA *et al* 2020).

## 2.10 Desempenho mecânico de geopolímeros

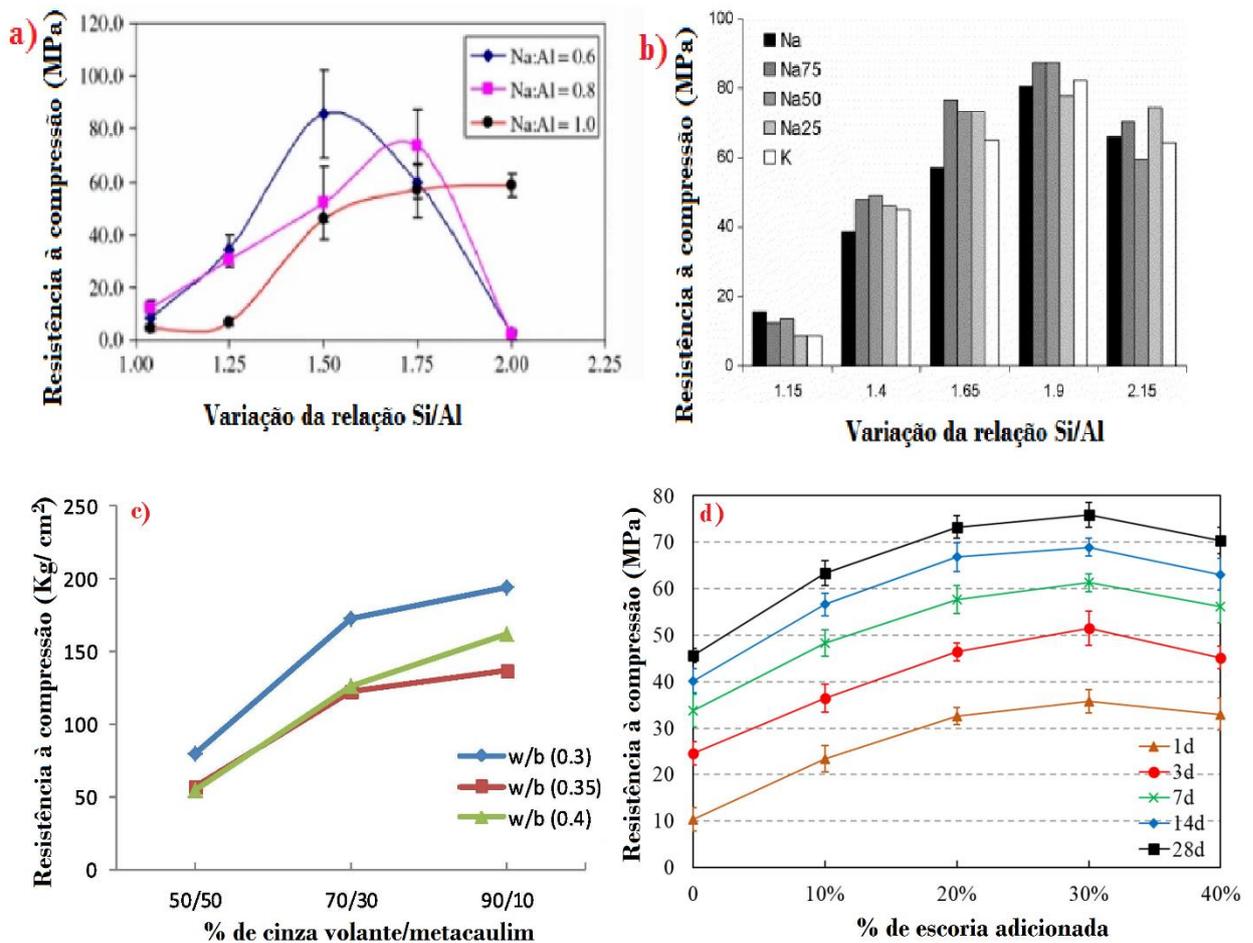
A resistência mecânica dos geopolímeros, diferente dos materiais cimentícios, não é facilmente estimada pela relação água/materiais sólidos. Por não ser um produto comercial, com teores fixos de óxidos, a composição química da solução ativadora e o tipo de material usado como precursor criam uma ampla faixa de valores, que também estão condicionados à temperatura de cura. Assim, de acordo com Duxson *et al.* (2005a), Subaer e Riessen, (2007), Janotka *et al.*, (2010), Gao *et al.* (2014), Firdous *et al.*, (2018), Ayeni *et al.* (2021) e outros autores, sabe-se que as relações molares são fundamentais e condicionantes aos resultados de resistência à compressão de sistemas geopoliméricos.

Entretanto, de modo geral, os sistemas exclusivos a base de MK resultam em um melhor desempenho mecânico quando são definidas molaridades próximas de 10 M e temperaturas de cura entre  $23\pm 2$  °C menor a 80 °C (ALONSO E PALOMO, 2001a; KIRSCHNER e HARMUTH; 2004; MUÑIZ-VILLAREAL *et al.*, 2011; SANTA *et al.*, 2018).

Em sistemas binários, predominantemente preparados a base de CV e escória com alto teor de CaO, as temperaturas de cura também são baixas (NUGTEREN *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2014; GAO *et al.*, 2015; SINGH *et al.*, 2016; AHMED *et al.*, 2022). Entretanto quando a cinza volante possui baixo teor de cálcio, temperaturas superiores aos 60°C e tempos maiores de cura para resultados de resistência significativos são requeridos (PALOMO *et al.*, 1999; WALLAH e RANGAN, 2006; OHNO *et al.*, 2014; NATH *et al.*, 2016).

Conforme à comparação gráfica da Rc de sistemas que contem MK, como registra a Figura 12, em pastas e em argamassas e com solução ativadora composta, é possível visualizar a influência das relações molares, o tipo de ativador empregado (Na -sódio, K - potássio), a relação água/matérias sólidos (w/b) e substituições parciais do precursor no desempenho mecânico.

Figura 12. Rc de pastas a base de MK com a) variação na relação Si/Al e Na/Al, b) com variação no tipo de ativador aplicado em diferentes relações Si/Al. Em argamassas com substituições de MK por: a) cinza volante e variação da relação ativador/materiais sólidos, b) escoria de alto forno em diferentes idades.



Fonte: Adaptado de Subaer e Riessen (2006); Duxson *et al.* (2007); Hodhod *et al.* (2020) e Chen *et al.*, (2021)

É necessário destacar que não é possível indicar se um sistema geopolimérico é melhor que outro porque essa atribuição depende das aplicações para o produto e da viabilidade econômica e técnica de empregar certos materiais (pela sua localização, quantidade, facilidade de utilização). Entretanto, definir sistemas com maior grau de pureza e menor número de variáveis permite avaliar modificações exclusivas do efeito de adições no meio.

### 3 OS NANOMATERIAIS

Segundo Melo e Pimenta (2004), a nanotecnologia pode ser definida como o estudo das aplicações dos materiais que possuam uma de suas dimensões físicas em escala nanométrica, ou seja, algumas dezenas de nanômetros (até 100 nm). Entretanto, uma norma internacional acrescenta que estes materiais além de dimensão entre 1 e 100 nm proporcionam propriedades diferentes daquelas encontradas em seu tamanho macroscópico (ASTM 2456-06 *apud* PATHAK *et al.*, 2022). Por esse mesmo motivo, o tamanho gera certas dificuldades de manipulação pois usualmente materiais com escala macrométrica são utilizados. Ainda que, esta seja uma ciência interdisciplinar usada na área da saúde, passando pelo setor energético até a construção civil, as vantagens resultam principalmente pelo controle adquirido na fabricação dos objetos, a sua compacidade e economia energética.

Na engenharia civil, os nanomateriais oferecem inovação para os materiais convencionais, permitindo uma intervenção na nano e microestrutura que produzirá mudanças na macroestrutura e assim, permite o desenvolvimento de compósitos mais resistentes, mais leves, mais duráveis e com menor proporção dos mesmos materiais usados como reforço, ou seja, permite uma produção controlada (BHUVANESHWARI *et al.*, 2011; TAVARES, 2014; NAWAR, 2021).

Ainda que não existam políticas de regulamentação para o uso de nanomateriais nas mais diversas áreas e que não se tenha um conhecimento total do seu impacto no meio ambiente, tal como aponta Louda e Bakalova (2014), até o momento as vantagens que têm a sua implementação promove pesquisas constantemente, a fim de conhecer os efeitos em matrizes cimentícias. Isto posto, neste trabalho queremos contribuir com esse conhecimento no que tange à aplicação em matrizes geopoliméricas.

#### 3.1 Métodos de dispersão dos nanomateriais

Devido à alta área superficial de materiais em nanoescala a aglomeração é comum entre eles, por isso se faz necessário o uso de técnicas para propiciar sua adequada dispersão no meio em que serão inseridos, e com isso dar lugar à transferência das características do material de reforço à matriz. São usadas técnicas químicas, térmicas e físicas para garantir esta dispersão.

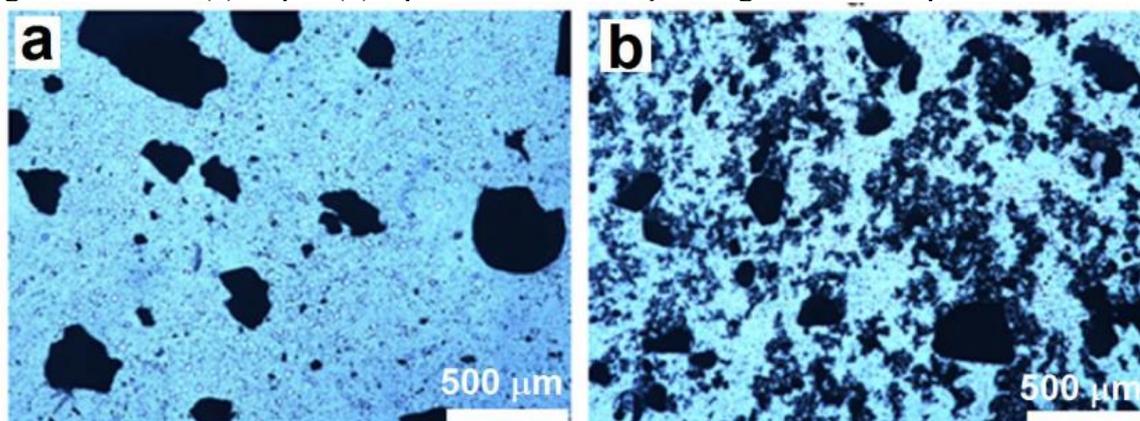
De modo específico, as técnicas químicas consistem na adição de substâncias que alteram a carga superficial dos nanomateriais, causando um efeito repulsivo entre eles ou restringindo sua aglomeração. Uma das técnicas mais comuns é o uso da funcionalização dos

nanomateriais, que basicamente incorpora grupos funcionais para modificar sua carga superficial quimicamente e formar ligações covalentes entre estes grupos e o nanomaterial (PEUKERT, 2005; GLEIZE, 2011; CRUZ-MORENO *et al.*, 2020).

As técnicas físicas mais usadas são a dispersão com uso de ondas ultrassônicas, chamado sonicação, que pretende dispersar os aglomerados formados pelos nanomateriais, conforme exemplificado na Figura 13. Também existe a moagem a seco, na qual o uso de moinhos busca imprimir energia ao pó de nanomaterial para alterar sua superfície através do um efeito mecânico (PARK *et al.*, 2002; GONÇALVES, 2008; NIE *et al.*, 2011; CAUDURO, 2015).

Com frequência, e em função da resistividade do sistema à dispersão, as técnicas de dispersão são aplicadas de forma combinada, evitando degradar os nanomateriais, seja pelo uso inadequado de ácidos, excesso de energia aplicada ou pela quantidade de energia aplicada durante o processo de desaglomeração.

Figura 13. Antes (a) e após (b) o processo de sonicação do grafite em um polímero.



Fonte: Fernández-d'Arlas (2014)

A aplicação de energia de ultrassom sobre nanomateriais foi uma medida que facilitou a introdução de nanomateriais em formulações líquidas, pois como a maioria deles são produzidos em estado seco as forças de atração atômicas neste nível são superiores pela redução de tamanho. Assim, com a aplicação do fenômeno de cavitação ultrasônica em líquidos podem ser aceleradas reações, melhorar a polimerização, romper ligações químicas poliméricas e produzir dispersão de micro e nanomateriais (HIELSCHER, 2005).

Konsta-Gdoutos *et al.* (2010) e Al-rub *et al.* (2012) indicam que sobre a ultrassonicação são definidos parâmetros de tempo, amplitude de onda, energia e ciclo do pulso aplicado e modalidades: mediante ponteiro ou mediante banho. Estes autores aplicaram

amplitudes entre 50% e 70% e tempos de 15 minutos e 20 minutos para NTC. Contudo, pode se afirmar que a definição destes parâmetros está condicionada aos efeitos que produzem sobre o material desejado (PRADHAN *et al.*, 2016; NASSIRI *et al.*, 2021). Devem ser tomados cuidados para não danificar a superfície dos nanomateriais (KIM *et al.*, 2019).

Da mesma forma, sobre nano-SiO<sub>2</sub> e nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também é aplicada a sonicação ou ultrassonicação (DEB *et al.*, 2015; RECHES *et al.*, 2018; ZIDI *et al.*, 2019; ZIDI *et al.*, 2021). Todavia, são aplicadas técnicas de dispersão em seco ou simples agitação magnética/manual (PHOO-NGERNKHAM *et al.*, 2014; GAO *et al.*, 2014; ASSAEDI *et al.*, 2016; ALOMAYRI, 2019), porém estes métodos não permitem garantir uma boa dispersão dos nanomateriais e obter as melhorias significativas comparadas com a ultrassonicação (LOU *et al.*, 2021)

Siquiera (2018) analisou os efeitos da sonicação sobre NTC variando a amplitude e o tempo de sonicação, adicionalmente incorporou um aditivo a base de policarboxilato antes e depois da sonicação. Em seus resultados foi indicado que a adição do aditivo previamente à sonicação provocava melhores resultados de dispersão, a qual foi avaliada através da espectroscopia UV-Vis. Além disso, o uso de amplitudes maiores (80%) com maior tempo de exposição (60 minutos) resultou em danos à estrutura dos NTC. Os resultados obtidos pelo autor indicaram que a melhor configuração em relação ao desempenho mecânico em pastas de cimento consiste na utilização de amplitudes entre 50% e 80% durante 6 minutos.

A funcionalidade e o impacto das nanopartículas nas matrizes dependem em grande parte da sua distribuição uniforme. Por isso é necessário compreender como garantir essa uniformização das partes que dão origem ao nanocompósitos. Diante desta conjuntura, no seguinte item são especificadas as formas de obtenção de nanocompósitos.

### **3.2 Compósitos com nanomateriais, nanocompósitos**

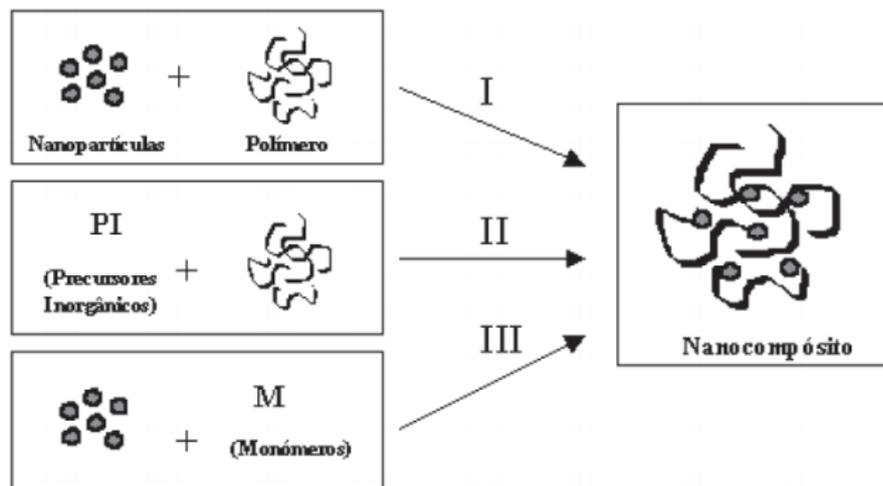
Um compósito é o material resultante da combinação de pelo menos dois materiais de diferentes fases. Schwartz (1984) afirma que estes se diferenciam entre si, pelo fato que um não pode ser dissolvido um no outro. Uma parte se denominara matriz e o outro reforço.

A matriz pode ser definida como o meio de transferência e homogeneização dos esforços a ser suportados (MICHELENA, 2013), e predomina em relação ao elemento de reforço. Este último se apresenta de forma semi-discontínua, que resulta em melhorias na estrutura de uma matriz monolítica. Esta incorporação de materiais de reforço em matrizes é antiga e se reflete na natureza, a madeira é um bom exemplo. Em vista do anterior, utilizar

reforço em matrizes resulta no aprimoramento de suas aplicações convencionais (PEIXOTO, 2012).

Quando a matriz é um polímero, existem várias formas em que os nanocompósitos podem ser fabricados sendo esquematizado na Figura 14. Uma primeira opção, I, é ser fabricados por uma simples mistura dos materiais *in natura*. Como segunda opção, II, também é aplicada uma mistura dos componentes, entretanto se faz necessário um tratamento prévio sobre as nanopartículas. Como última opção, III, é promovida uma polimerização *in situ*, que encapsula as nanopartículas no momento da mistura.

Figura 14. Formas de constituir nanocompósitos



Fonte: Esteves *et al.* (2004)

Tanto a opção II quando a opção III (Figura 14) são as mais empregadas para obtenção de novos compósitos, a fim de assegurar a fixação das nanopartículas no sistema e dois fenômenos contribuem para esse objetivo: a nucleação e a geração de ligações cruzadas.

Quando o nanomaterial é inserido num meio reativo e com uma única fase, ele é considerado uma impureza, cuja superfície (em função das cargas eletrônicas e do tratamento que esta possua) pode ter lugar a formação de cristais (organizados ou não), a chamada nucleação heterogênea, o que progressivamente também levará ao crescimento anisotrópico de grãos, quando introduzidas em materiais cerâmicos, na concentração correta conseguiram densificar a matriz e melhorar o desempenho mecânico (ZHANG *et al.*, 2009; NIE *et al.*, 2011; BOROVNIKOV *et al.*, 2018). Quando introduzidas em matrizes poliméricas melhorarão o empacotamento das cadeias poliméricas, mudando a orientação e extensão que favorece as ligações cruzadas. Esta posição definirá a possibilidade das nanopartículas de atuar como

agentes de transferência entre cadeias, considerando a dispersão homogênea das mesmas (TJONG, 2006; CHU *et al.*, 2020; WONG *et al.*, 2022).

Niihara (1991) e Azeredo *et al.* (2015) fazem algumas indicações em relação ao tipo de atuação que tem as nanopartículas em uma matriz cerâmica e polimérica, respetivamente:

- vii. Em função da energia de difusão na superfície da partícula que ingressa no sistema cerâmico, ela pode se localizar de modo intragranular, intergranular ou se igualar às partículas existentes (do lado). Ao mesmo tempo, a quantidade volumétrica inserida na matriz conduz a atuação das nanopartículas como pontos de nucleação (quando são empregados teores baixos), ou, modificam a deformação plástica da matriz (quando são empregados altos teores  $\geq 5\%$ ) (ZHANG *et al.*, 2011).
- viii. Para matrizes poliméricas, a atuação está condicionada à fração volumétrica e ao formato da partícula. Atuarão como *filler* e reduzirão a mobilidade molecular dos polímeros quando se apresentem em proporções menores. Caso as nanopartículas possuam uma relação de aspecto<sup>2</sup> maior podem atuar como material de reforço, restringindo o movimento em cadeia polimérica (PRASAD, *et al.* 2009)

Sumesh *et al.* (2017), Rashad (2019) e outros autores permitiram visualizar os efeitos da introdução de vários nanomateriais em matrizes geopoliméricas desde a redução de vazios, participação nas reações pozolânicas, imobilização da água livre e melhorias na zona de transição interfacial pasta-agregado, tempos de pega e desempenho termomecânico. Na Tabela 4 são registrados alguns efeitos produzidos pelos nanomateriais incorporados em matrizes geopoliméricas.

Tabela 4. Principais resultados de pesquisas que incorporam nanomateriais em matrizes geopoliméricas

AUTOR	REF.	TEOR	RESULTADOS	OBS.
<b>Gao <i>et al</i> (2013)</b>	Nano-SiO <sub>2</sub>	0%	Acréscimo da densidade em 9 %, redução de 5% na porosidade total, acréscimo do 25% na Rf (1% de nanomaterial e relação de massas: 1,03)	Matriz de MK + SS +HS + Variação de relação mássica
		1%		
		2%		
		3%		
<b>Goldoni (2014)</b>	NTC	0,05%,	Acréscimo da Rf até 42,9% e na Rc até 142%, quando incorporado 0,5% de aditivo policarboxilato (0,20% de nanomaterial)	Matriz de MK + SS+HS (11M) Variação de teor de aditivo
		0,10 %		
		0,20%		
		0,50%		

<sup>2</sup> Relação entre o comprimento e o diâmetro do nanomaterial.

<b>Phoongernkham et al. (2014)</b>	Nano-SiO <sub>2</sub> Nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1% 2% 3%	Matriz mais densa até 2% para ambas as adições Incremento de 92% na resistência mecânica	Matriz de CV (Com alto teor de CaO) + HS + SS
<b>Assaedi et al. (2015)</b>	Nano - Argila	1% 2% 3%	Com 2% foi obtido redução da porosidade (7,1%) e redução na absorção de água (17%) Acréscimo na Rc de 23,40%, enquanto na Rf foi de 20%	Matriz de CV + SS+HS
<b>Saafi et al. (2015)</b>	Oxido de grafeno	0,10% 0,35% 0,50%	Obteve-se, com 0.35% de adição incrementos na Rf, módulo de elasticidade e tenacidade –em valores de 134%, 376% e 56%, respectivamente	Matriz de CV + HS + SS
<b>Duan et al. (2016)</b>	Nano-TiO <sub>2</sub>	1% 3% 5%	Acréscimo de 19,2% na Rc, densificação da matriz, redução da porosidade em 61,3%, redução da carbonatação em 42% (quando incorporado 5% de nanomaterial)	Matriz de CV + SS + HS
<b>Sarbapalli e Mondal (2018)</b>	Nano TiO <sub>2</sub> + Nano ZnO	1% TiO <sub>2</sub> 1% TiO <sub>2</sub> + 1% ZnO 3% TiO <sub>2</sub> + 1% ZnO	Retardo nas reações de polimerização com a incorporação do ZnO. Sem influência na Rc.	Matriz de MK + HS + Sílica não solúvel
<b>Zidi et al. (2020)</b>	Nano - ZnO	0% 0,3% 0,5% 0,7%	A adição de 0,5% permite incremento de 26% na Rc, entretanto, a temperaturas maiores dos 150°C o sistema perde massa mais rápido que um sistema sem adição.	MK + SS+ HS (10 M)
<b>Da luz et al. (2019)</b>	NTC	0,1% 0,2%	Com a funcionalização dos NTC por grupos carboxilas é melhorada a dispersão e o desempenho mecânico do sistema com incrementos de 29,3% para o módulo de elasticidade, 27,1% na Rc e 66% na Rf	MK + SS+ HS (aplicação de tratamento sobre os NTC in natura)
<b>Oualit e Irekti, (2022)</b>	NTC de paredes múltiplas	0% 0,1% 0,2% 0,3% 0,4%	Os melhores resultados foram obtidos com a incorporação de 0,2%, sendo 22,34% para a Rc. Teor de Aditivo usado foi 0,3%	Matriz de MK + CV + SS Variação do conteúdo de Na <sub>2</sub> O

Fonte: própria

Legenda: Rc (Resistência a compressão); Rf (Resistência a flexão); MK (Metacaulim); CV (Cinza volante); SS (Silicato de sódio); HS (Hidróxido de sódio); HP (Hidróxido de potássio); SP (Silicato de potássio). Todas as porcentagens são comparadas com as amostras de referência (sem adição).

## 4 O CARBETO DE SILÍCIO

O carbeto de silício (SiC) é um material cerâmico sintético comumente utilizado na engenharia mecânica, engenharia eletrônica e engenharia aeroespacial como material de alta resistência á abrasão e ao choque térmico (KOTANI *et al.*, 2003; HENAGER *et al.*, 2007; SAINT-GOBAIN, 2017). Sendo um semicondutor com propriedades para aplicações de alta potência, frequência, alta força de campo elétrico e altas temperaturas, vem acompanhado pelo SiO<sub>2</sub>, seu oxido mais estável, o que é fundamental para o processamento de dispositivos eletrônicos MOS (*Metal-Oxide-Semiconductor*) (SADDOW e AGARWAL, 2004).

A forma de obter o SiC é mediante uma reação de redução carbotérmica da sílica, que é descrita pela Equação 02.



Durante esta interação, em um processo chamado Acheson, o carbono (C), do carvão (ou coque verde do petróleo), é aquecido num forno com atmosfera controlada, junto a área de sílice ou quartzo. Neste sistema a corrente elétrica entra a uma resistência de grafite que está no centro do forno, e transmitindo energia térmica consegue aquecer os materiais até 2500°C. Sobre as especificações de temperatura e tipo de SiC gerado, Lima e Tenorio (2011) indicam:

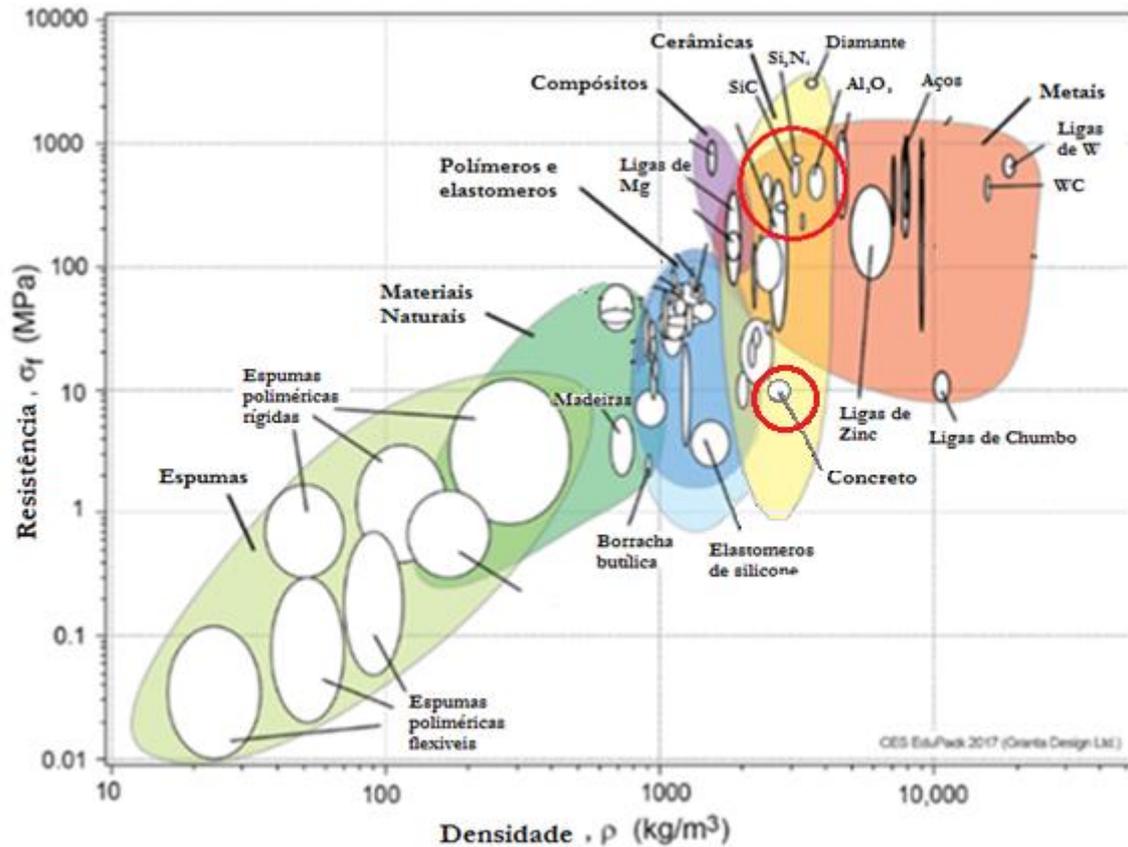
A formação do SiC ocorre em duas fases: i) a 1700 °C é formado o β-SiC (com estrutura cristalina cúbica) e gerado monóxido de carbono (CO); ii) a aproximadamente 2100 °C o β-SiC é transformado em α-SiC (com predominância de estrutura cristalina hexagonal).

Outra forma de obtenção do SiC é mediante a aplicação de gás de SiO ao coque dentro do forno a altas temperaturas para promover a cinética de reação, que vai crescendo segundo a deposição do gás sobre o C, processo considerado como semeadura (FLORIAN *et al.*, 2005).

Com estrutura cristalina, predominantemente covalente, o SiC se encontra configurado em diferentes polimorfos, resumidos em cúbicos (β-SiC) e não cúbicos (α-SiC). Utilizado comumente como material abrasivo, em componentes de freios, turbinas, placas de desgastes e moldes para extrusão (WILHEL *et al.*, 1999; SHARMA *et al.*, 2016), o SiC tem outras aplicações de cerâmica avançada como coletes balísticos, blindagem veicular, blindagem aeroespacial, dissipador de circuitos eletrônicos e sistemas de energia de alta tecnologia (KRENKEL e BERNANDT, 2005; SAINT-GOBAIN, 2017; SHARMA *et al.*, 2017).

Como pode ser visto no diagrama de *Ashby*, na Figura 15, o SiC tem um posicionamento interessante em relação ao concreto de cimento Portland: uma resistência entre 500-800 MPa e uma densidade de aproximadamente 2000 Kg/m<sup>3</sup>, um valor ligeiramente maior ao concreto de cimento Portland.

Figura 15. Resistência mecânica vs. densidade de diferentes tipos de materiais e suas categorias. Se observa a superioridade do SiC em relação ao concreto de cimento Portland.

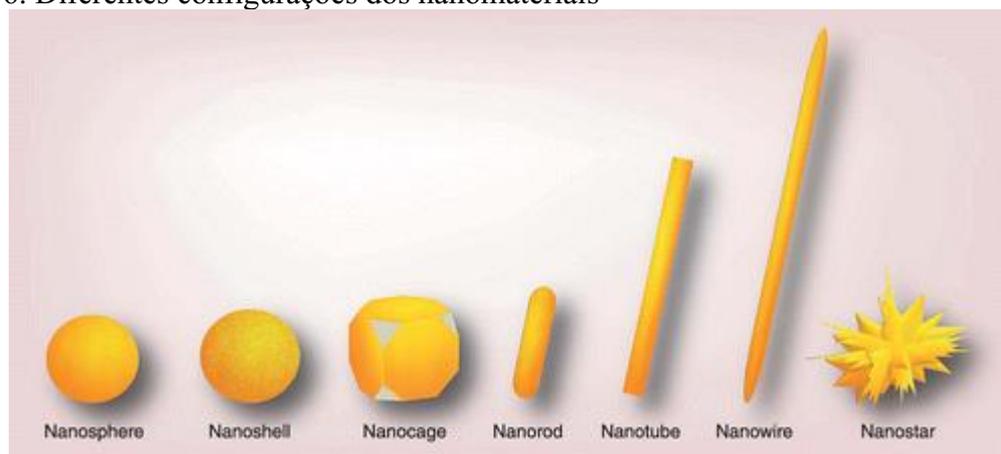


Fonte: Adaptação de Granta Design (2018)

#### 4.1 Obtenção de whiskers de SiC

A palavra *whisker* poderia ter sua tradução como nanobastão, que é diferente do *nanowire*, que é um nanofio (sem deformações ao longo da sua dimensão) e que, por sua vez é diferente do *nanorod* que seria uma nanoplaca. A Figura 16 permite visualizar algumas configurações geométricas nomeadas. Todos as nanoestruturas representadas variam de micrômetros a nanômetros no seu diâmetro (PRAKASH *et al.*, 2015). Neste sentido, a forma de obtenção permite atribuir um nome ou outro. Para o caso dos *whiskers* apresentasse curvaturas e certas discontinuidades ao longo dos nanofio principal.

Figura 16. Diferentes configurações dos nanomateriais



Fonte: <https://www.futuremedicine.com/doi/10.2217/nmm-2018-0409> Acesso em: 10 de julho de 2022.

Huang *et al.* (2006) resumem que existem dois métodos para obter *whiskers* de SiC, que somente depende do estado dos materiais precursores para sua obtenção: método em fase gasosa e método em fase sólida. No primeiro método tanto o Si quanto o C se encontram em temperatura controlada e confinados para dar lugar a um crescimento aleatório de SiC. Para o segundo método podem ser empregadas diferentes matérias primas aplicando uma atmosfera de argônio. Este último método é o mais difundido na indústria.

Já Liang *et al.* (2000), Chen *et al.* (2012), Zhang *et al.*, (2015) listam que os WCS podem ser obtidos frequentemente mediante a redução carbotérmica da sílica, a decomposição de componentes sílico-orgânicos ou modelo de sínteses. As especificações destas técnicas não pretendem ser discutidas neste documento, porém duas considerações são importantes sobre qualquer método de obtenção dos *whiskers* é apontado: Busca-se controle sobre a composição, tamanho e natureza cristalina do produto, assim como a existência de falhas no empilhamento dos mesmos (CHOI e LEE, 2000; PRAKASH *et al.*, 2015).

A modo comparativo, a Tabela 5 correlaciona o método empregado por 3 autores diferentes para obtenção de algumas nanoestruturas, o que permite associar os parâmetros que devem ser considerados durante a obtenção de nanoestruturas, tais como o tipo de substrato, as impurezas e a temperatura.

Tabela 5. Algumas especificações de método para obtenção de nanoestruturas de SiC e imagens no MEV e MET das mesmas

---

**Autor**    **Método aplicado e sinopses**

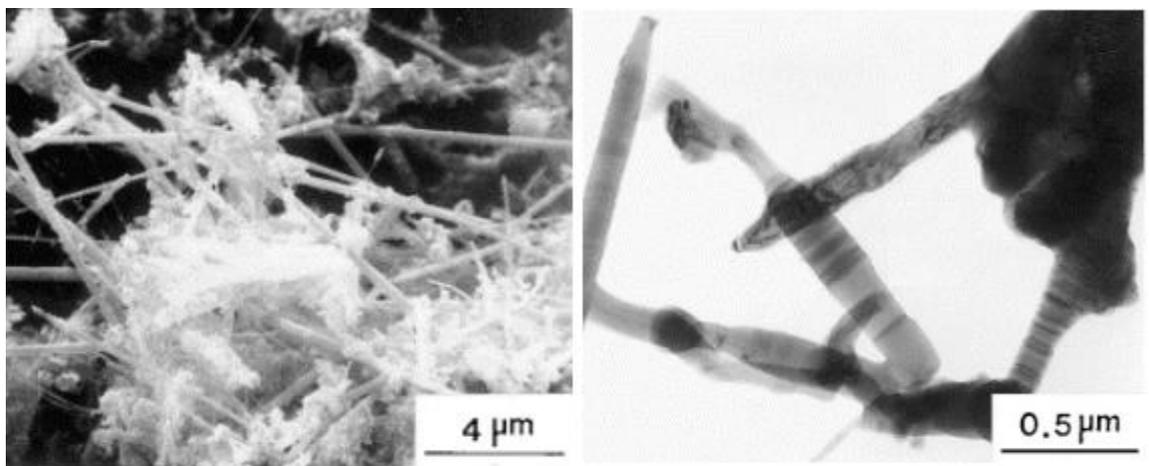
---

**Choi**    **Deposição de vapor com crescimento em dois estágios**

**e Lee**    A casca de arroz sem tratamento e com impurezas atuou como meio de crescimento das nanoestruturas utilizando redução carbotérmica. Esta permaneceu confinada em um reator de tubo em atmosfera de argônio e suas impurezas formaram gotículas que foram cobertas pelo vapor, sua rápida acomodação e como resultado atuaram como sítios de nucleação. Inicialmente axialmente e posteriormente às laterais.

---

**Estrutura obtida:**



**Nome atribuído:** *nanowhiskers* de SiC

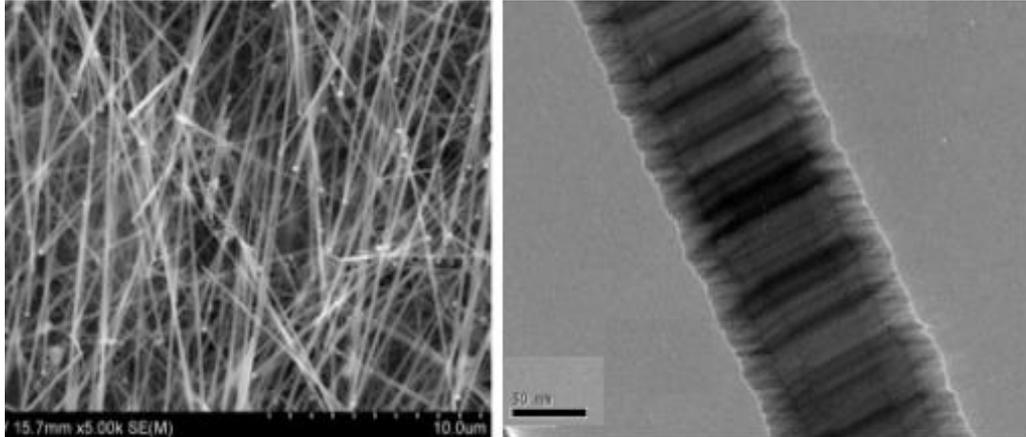
---

**Chen**    **Sínteses de fases**

**et al.,**    Foi utilizado um bloco de grafite como substrato que foi misturado com um pó previamente preparado, a base de uma solução de cloreto platônico e óleo de silicone de hidrogênio. Esta mistura sólida foi levada ao forno com temperaturas entre 1100 e 1500°C, em atmosfera de argônio, na qual os *whiskers* se formaram na superfície do bloco por pirólise.

---

---

**Estrutura obtida:**

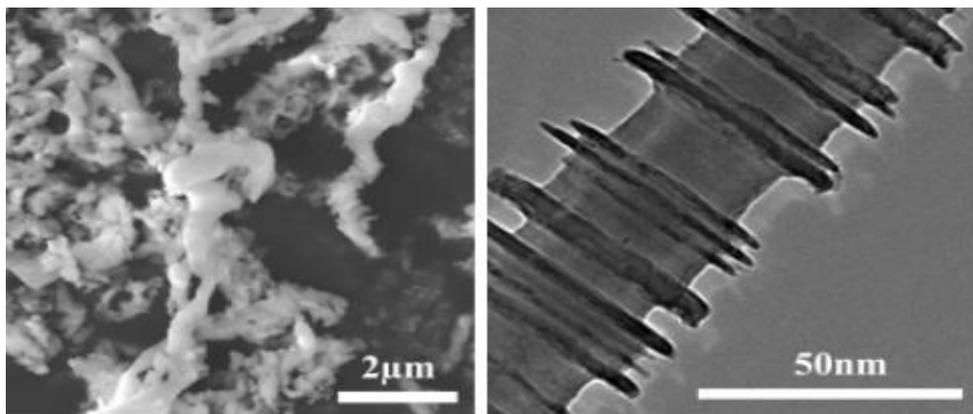
**Nome atribuído:** *nanowhiskers* de SiC

---

**Fu e Redução carbotérmica**

**Wang (2019)** Palha de trigo foi lavada, secada e triturada e sobre esta foi adicionada uma mistura, previamente triturada de Cobalto + álcool etílico + tetraetoxissilano + ácido oxálico. A mistura foi agitada por 24 horas e o gel obtido foi seco a 110°C por 3 horas. Posteriormente, o gel foi colocado em um reator tubular e aquecido em dois tempos, com temperaturas de temperaturas 1000°C e 1350°C. Após resfriamento foi aplicado uma mistura de ácido Fluorídrico (HF) e ácido clorídrico (HCl) para eliminar impurezas. Finalmente a amostra foi lavada e seca a 110°C.

---

**Estrutura obtida:**

**Nome atribuído:** *nanowires* de SiC

---

Fonte: Própria

## 4.2 Compósitos contendo SiC

Pan *et al.* (2013) e Gao *et al.* (2018) apontam que nanomateriais a base de SiC podem melhorar as propriedades mecânicas em matrizes cerâmicas, poliméricas e metálicas, atuando como reforço. Além de melhorar a estabilidade química, resistência ao choque térmico e as propriedades eletromagnéticas.

Yuan *et al.* (2016) usaram fibras de SiC em teores entre 0,5% e 3% em uma matriz geopolimérica; observaram um incremento na resistência à compressão (36,7%), incremento na resistência à flexão (72,2%) e incremento na resistência a tração (900%). Por outro lado, Du *et al.* (2016) incorporaram *whiskers* de SiC e partículas de SiC numa matriz geopolimérica obtendo incrementos da resistência à compressão quando eram incorporadas as partículas em 1%, 5% e 10% em massa, porém, com os *whiskers*, sem técnica de dispersão, foi registrado decréscimo na resistência à compressão.

Trabalhos que avaliaram a incorporação de SiC em algumas matrizes geopoliméricas são apresentados na Tabela 6. Todos os trabalhos listados avaliaram propriedades térmicas e/ou mecânicas. Outras aplicações não foram consideradas neste resumo.

Tabela 6. Matrizes geopoliméricas que incorporam materiais a base de SiC

AUTOR	REF.	TEOR	RESULTADOS	OBS.
<b>Yuan <i>et al.</i> (2016)</b>	Fibras de SiC	0,5% 1% 2% 3%	Aumento de 36,7% na Rc, acréscimo de 72,2% na Rf, incremento de 900% na TR (2% de fibras)	Matriz de MK + SP (HP+SilicaAmorfa) + Variação do comprimento da fibra
<b>Du <i>et al.</i> (2016)</b>	Partículas de SiC	1% 5% 10%	Acréscimo de 102% na Rc; Decréscimo em até 7% da densidade aparente; Aumento da porosidade em 8,25%; Incremento da Ct em 29%	Matriz de MK + SS + HS + Escolheram relação Si/Al = 1.5 como a melhor
	<i>Whiskers</i> de SiC		Decréscimo de 72% na Rc; Decréscimo de até 10% na densidade aparente; Acréscimo da porosidade de 150%; Decréscimo da Ct de 14,5%	
<b>Taborda-Barraza (2016)</b>	Nanobastões - SiC	0,10% 0,20% 0,50%	Aumento da Rf de até 63%, aumento na Rc de até 24% no primeiro dia.	Matriz de MK + SS + HS (11 M de NaOH)

<b>Hashimoto et al. (2017)</b>	Partículas de SiC	20% 40% 60%	Quando as partículas eram tratadas com $AlCl_3$ foram obtidos incrementos de até 88% na Rc. Quando não era aplicado tratamento, foram obtidos decréscimos na Rc de até 85%	CV + SS + HS Variação no tratamento superficial
<b>Bai et al. (2018)</b>	Micropartículas de SiC	-	Desenvolvimento de cerâmicas porosas resistentes ao calor com Rc aceitável.	Matriz de MK + HP + Peroxido e aceite de oliva em variadas proporções.
<b>Lin et al. (2020)</b>	Lodo de SiC	0% 10% 20% 30% 40%	Substituição do MK pelo lodo em 10% permitiu manter o desempenho mecânico e conservar a cinética de reação quando 1,6SS/HS era empregado. Depois disso prejudicou o desempenho mecânico	Matriz de MK + SS + HS Variação da relação SS/HS
<b>Cai e Li (2021)</b>	Nanopartículas de SiC	0 2% 4% 6% 8% 10%	A adição de SiC incrementa o efeito <i>seebeck</i> das pastas, de modo proporcional ao teor.	Matriz de MK + SS + HS e CV + SS + HS Avaliados em diferentes temperaturas de cura e concentração de álcali
<b>Fang et al. (2021)</b>	SiC natural SiC com BN	-	Melhoramento da interface entre matriz e adição pelo acréscimo de BN. A adição, em qualquer forma, promove reações de policondensação. Maior incremento na Rf, 35% aos 300°C e 30% na Rf a 900°C	Modificação do revestimento no SiC

Fonte: própria

Legenda: Rc (Resistência a compressão em MPa); Rf (Resistência a flexão em MPa); TR (Tração de Ruptura); MK (Metacaulim); SS (Silicato de sódio); HS (Hidróxido de sódio); HP (Hidróxido de potássio); SP (Silicato de potássio);  $AlCl_3$  (Cloro de Alumínio); Ct (condutividade térmica); BN (Nitreto de Boro). Todas as porcentagens são comparadas com as amostras de referência (sem adição).

## 5 SINTESE DA REVISÃO BIBLIOGRAFICA

De acordo com as informações resumidas na revisão, a incorporação de micro e nanomateriais em matrizes geopoliméricas visa promover modificações microestruturais que viabilizem o aproveitamento das propriedades que estes materiais podem oferecer. Porém, para que isso seja possível é necessário usar técnicas de dispersão para garantir a funcionalidade das mesmas. Assim, para este estudo será aplicado uma energia ultrassônica, com tempo de exposição reduzido (6 -10 minutos) e amplitude alta (80%), uma configuração utilizada por vários autores (AZEVEDO, 2015; SIQUEIRA, 2018; JUNG *et al.*, 2020) e que se mostra efetiva para dispersar os WCS que, com hidrofobicidade menor que os NTC, não demandariam tempos de exposição superiores. Ao mesmo tempo, objetiva-se adicionar quantidades mínimas que causem acréscimos significativos se torna uma forma eficiente de fabricação de nanocompósitos. Desta forma, pretende-se utilizar teores similares aos nanomateriais insolúveis em sistemas cimentícios (que não superam o 1%) (SAAFI *et al.*, 2015; ABASSI *et al.*, 2016; KHATER *et al.*, 2016a).

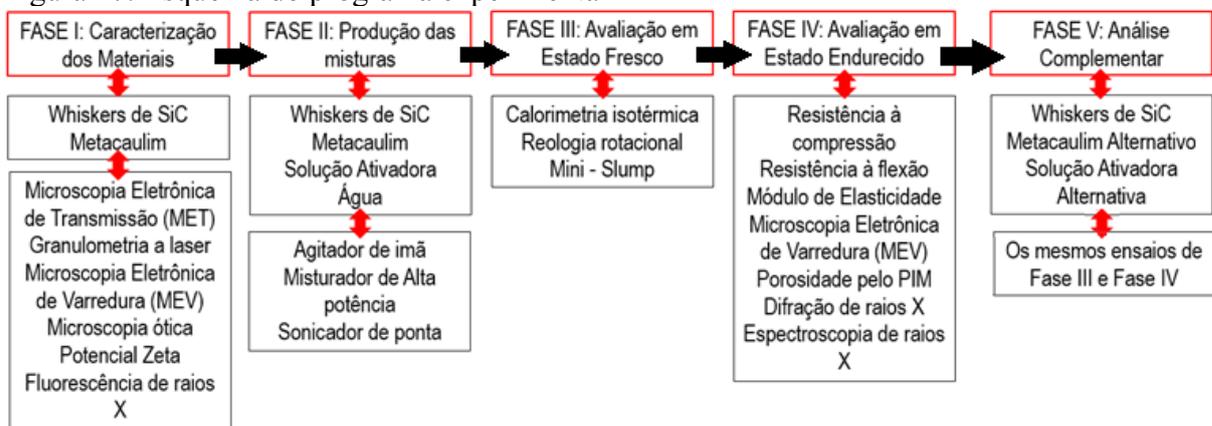
A dispersão dos *whiskers* de SiC será realizada dentro da solução ativadora a fim de aproveitar a viscosidade da mesma e retrasar a sedimentação das partículas (ZIDI *et al.*, 2019; DA LUZ *et al.*, 2019; LUO *et al.* 2021; OUALIT E IREKTI, 2022). Adicionalmente, também será aplicada cura térmica, que levará a um rápido enrijecimento da matriz geopolimérica em decorrência da aceleração das reações químicas. Entretanto, também será empregado cura em temperatura ambiente para uma análise comparativa. Não serão empregados nenhum tipo aditivo dispersantes na pasta, ainda que usualmente utilizados para dispersão de nanomateriais, para evitar interferências no desempenho mecânico (CESARI, 2015).

Com base nas formulações de relações molares conhecidas de Rodriguez *et al.* (2009), Taborda-Barraza, (2016) e Da luz *et al.* (2019) podem ser obtidos nanocompósitos que apresentem um bom desempenho mecânico através da adição de WCS, podendo realizar sobre estas algumas modificações de cura térmica ou conteúdo de água. Espera-se que o uso de *whiskers* de SiC seja viável tecnicamente e que a adição contribua para o desempenho mecânico de sistemas geopoliméricos, a base de metacaulim e com molaridades diferentes. Isso permitirá contribuir à literatura que registra informações escassas e contraditórias trás combinar geopolímeros e *whiskers* de SiC (DU *et al.* 2016; TABORDA-BARRAZA, 2016 e HASHIMOTO *et al.*, 2017).

## 6 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 17 representa o desenvolvimento do programa experimental que permitirá dar resposta ao cumprimento dos objetivos, realizando a caracterização dos componentes, elaboração das amostras e os ensaios correspondentes. Da Fase I até a fase IV permitiram compreender os efeitos dos WCS na matriz principal, e na Fase V na matriz alternativa, assim a principal variável é a composição química dos sistemas, a segunda o teor de WCS incorporado e a terceira a idade de avaliação.

Figura 17. Esquema do programa experimental



A ordem em que aparecem os materiais, sua composição química e seu procedimento de preparação foi condicionada ao tipo de matriz: primeiro a matriz principal e depois a matriz secundária. Entretanto, os métodos de caracterização foram aplicados para os dois sistemas e suas especificações estão unificadas nos tópicos 6.4 e 6.5.

### 6.1 Materiais

#### 6.1.1 Precursor

O metacaulim (MK) comercial utilizado foi doado pela empresa do Estado de São Paulo (SP). A composição química foi determinada usando o método de energia dispersiva (EDX) em um equipamento modelo EDX-7000 da marca Shimadzu. Os resultados deste ensaio são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Composição química do metacaulim utilizado

<b>COMPOSIÇÃO QUÍMICA</b>	<b>% EM MASSA</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	51,3
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	38,3
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,2
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,0
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,6
<b>MnO</b>	0,2
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,2
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,1
<b>Outros</b>	0,1
<b>Perda ao Fogo</b>	2,5%

Fonte: LabValores (2021).

Adicionalmente, a Área Superficial Específica (ASE) de todos os materiais sólidos utilizados foi determinada aplicando a técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio e o método Brunauer-Emmett-Teller (BET). O ensaio foi realizado no equipamento Quantachrome Instruments – Autosorb-1, pertencente à central de análises de Engenharia Química e de Alimentos (EQA) da UFSC. Nesta técnica, previamente à adsorção de N<sub>2</sub> foi aplicada uma temperatura de degasagem sob vácuo de 300°C durante 24 horas antes das medições.

#### 6.1.2 Solução alcalina ativadora

A solução ativadora (S.A) foi constituída pela combinação de hidróxido de sódio (HS) e silicato de sódio (SS). O hidróxido de sódio, da marca Neon, foi adquirido no formato de micropérolas, tendo cerca de 98% de pureza. O silicato de sódio comercial é uma solução aquosa com uma densidade de 1,39 g/mL (25 °C) e com composição química apresentada na Tabela 8.

Tabela 8. Composição química do silicato de sódio (% em massa).

<b>COMPOSTO</b>	<b>TEOR (%)</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	26,5
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	10,6
<b>H<sub>2</sub>O</b>	63

Fonte: Manchester do Brasil (2020)

### 6.1.3 *Whiskers* de carbeto de silício (WCS)

Os *whiskers* do tipo  $\beta$ -SiC (WCS) foram adquiridos da Empresa *Nanostructured & Amorphous Materials Inc.* com as características apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Características dos *whiskers* de  $\beta$ -SiC

<b>WHISKERS DE SiC</b>	
<b>Carbono livre</b>	<0.05%
<b>Diâmetro</b>	0,1 – 2,5 $\mu\text{m}$
<b>Comprimento</b>	2,0-50 $\mu\text{m}$
<b>Tipo de cristal</b>	Beta - $\beta$
<b>Temperatura de decomposição</b>	2973 K
<b>Densidade (288 K)</b>	3.216 g/m <sup>3</sup>
<b>Dureza (Mohs)</b>	9,5

Fonte: Nanoamor.com (2021)

### 6.1.4 Água

A água adicional utilizada para a confecção das misturas foi deionizada.

## 6.2 Equipamentos de uso regular

Para a preparação das pastas são empregados os seguintes equipamentos que permitem garantir a homogeneidade da mesma e de controle de energia de sobre processos de dispersão e mistura.

### 6.2.1 Sonicador de ponteira

O equipamento de aplicação de energia ultrassônica com ponteira era modelo Vibra-Cell de 750 Watts, da série CVX. O mesmo equipamento possui uma frequência de aplicação de 20 kHz. Tem capacidade de dispersão de até 1 L.

### 6.2.2 Misturador de alta potência

O agitador mecânico utilizado é da marca Makita, modelo RT0700C, com capacidade máxima de 1 litro e potência de 710 W e velocidades de mistura entre 10.000 e 30.000 rpm.

### 6.3 Dosagem e procedimento de mistura

A quantidade de material sólido e de S.A foram estabelecidas conforme à Tabela 10. As quantidades de MK, SS e HS são produto das especificações de trabalho indicadas por Gleize (2012). O teor de WCS adicionados (em massa) é especificado pelo nome da mistura, sendo R+0% a pasta sem nenhuma adição, R+0.10% a pasta com 0,10% de adição e assim, sucessivamente.

Tabela 10. Proporções de materiais a utilizar

Mistura	MK (gr)	SS (gr)	HS (gr)	WCS (gr)	Na <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Molaridade
R+0%				0,0000				
R+0.10%				0,1453				13 M de
R+0.20%	145,3	150,4	33,6	0,2906	0,35	3,49	1,24	NaOH
R+0.50%				0,7265				

O compósito foi fabricado seguindo as seguintes 3 etapas:

**Etapa 1:** Preparação da S.A, obtida pela incorporação do HS na solução de SS com o auxílio de um agitador magnético. A S.A. foi mantida em repouso ao menor por 4 horas para resfriamento. Após este período, foram adicionados os WCS à S.A. nos teores especificados, misturados levemente de forma manual e imediatamente levados para dispersão no sonicador.

**Etapa 2:** Aplicação da energia ultrasônica, que acontecia pelo sonicador com a seguinte configuração: amplitude de 80% e um tempo de duração de 6 minutos, em ciclos de 20 segundos. Esta configuração foi baseada em estudos realizados por Siqueira (2018). Durante este processo de sonicação a temperatura da solução aumentava assim necessário aplicar banhos de gelo durante a aplicação de energia.

**Etapa 3:** Preparação das pastas começa usando a S.A, contendo ou não WCS, e adicionando-a ao MK e levada ao misturador mecânico durante 1 minuto. Após uma pequena pausa para remoção do material do fundo, o processo de mistura era retomado novamente por

mais 2 minutos. Finalmente, a pasta era fraccionada, uma parte era moldada e adensada em moldes (com tampas plásticas ou papel filme) e levada para cura térmica por 24 horas; outra parte era preparada para reologia em cura ambiente e outra parte foi levada para um calorímetro com temperatura de 60°C. O esquema de preparação é resumido na Figura 18.

Figura 18. Processo de preparação das misturas



Fonte: Autor

## 6.4 Métodos para caracterização dos materiais

### 6.4.1 Granulometria a laser

Com o uso do Microtrac s3500, as partículas são dispersadas no ar em uma câmara fechada, a seguir um feixe de luz incide sobre as mesmas para registrar correlação com seu tamanho. O intervalo de detecção de tamanho oscila entre 0,2 -400  $\mu\text{m}$ . Mediante esta técnica foi caracterizada a distribuição do tamanho das partículas para os precursores.

### 6.4.2 Potencial zeta (PZ) e distribuição de tamanho de partículas (DP)

Mediante a utilização do equipamento Malvern Zetasizer Nano- ZS foi possível determinar o potencial zeta de uma solução que contém partículas em suspensão, em concentração de 1%. As medidas de potencial são obtidas fazendo titulação química sobre a

amostra, adicionando NaOH e/ou HCl, para obter a variação do pH entre 2 e  $\pm 13$  e assim determinar o ponto isoelétrico das partículas. Mediante esta técnica de caracterização é possível quantificar a interação das cargas elétricas nas partículas, sua repulsão ou atração com a variação do pH, o que determina sua estabilidade física em soluções.

Para o caso da distribuição do tamanho de partículas, no mesmo equipamento, é aplicado o princípio de espalhamento de luz dinâmico, cujo feixe de luz é espalhado com intensidades diferentes segundo o movimento browniano das partículas. Nestas condições pode ser registradas partículas entre 0,3 nm e 10  $\mu\text{m}$ . Determinar este parâmetro nas mesmas condições de variação de pH permite complementar a informação do PZ e realizar comparações da granulometria dos precursores.

#### 6.4.3 Microscopia ótica

Uma fração de *whiskers* foi misturada com água e depositada em uma lâmina de vidro para ser levado para um Microscópio Trinocular com Polarização da marca Laborana, que possui quatro tipos de objetivos (ou lentes de aproximação). As imagens obtidas foram tratadas pelo software chamado *ISCapture*. Aplicar esta técnica de visualização permite identificar a geometria dos *whiskers* que possuem uma dimensão micrométrica.

#### 6.4.4 Reatividade quantitativa do precursor

Considerado como material pozolânico, foi avaliada a reatividade do precursor em um ambiente simulado de reações cimentícias, a fim de comparar qualitativamente sua qualidade. Para isso foi empregado o método proposto por Avet *et al.* (2016), cujo parâmetro de comparação é o calor total acumulado do material nas primeiras 144 horas de reação após o contato do mesmo com uma solução simulada de sistemas cimentícios. Assim, foram utilizados 12,50 g do MK, 37,50 g do hidróxido de Cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), 60 g de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e 1,47 g de sulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), fazendo uma mistura homogênea e avaliando o calor acumulado da reação para um período de 6 dias a 20°C. Proporcional ao calor total acumulado da pela mistura assim será identificada a reatividade do material.

## 6.5 Métodos para caracterizar o estado fresco e endurecido das pastas

Para caracterização dos compósitos foram realizados os diversos ensaios resumidos a continuação, com especificações de equipamentos indicados nos subitens a seguir.

### 6.5.1 *Mini-Slump* (ensaio de Kantro)

A pasta recém preparada era vazada no molde troncocônico, que repousava sobre uma placa de vidro. Uma vez preenchido era removido e passados 60 segundos foi realizada a leitura de espalhamento. Esta consiste na leitura de dois diâmetros perpendiculares dos quais é obtido o valor médio. Este seria assumido como o valor de consistência.

Este ensaio é uma forma prática e rápida de identificar possíveis variações da viscosidade, ou perda de trabalhabilidade, pela presença dos WCS, que acabariam reduzindo seu espalhamento. Normalmente o teste é aplicado a pastas de CP com modificações de adições (RAUCCI *et al.*, 2018)

### 6.5.2 Calorimetria por condução isotérmica (CCI)

O calorímetro usado foi da marca Thermometric AB da TAM Air. A mistura era preparada fora do equipamento (preparação externa) e colocada rapidamente dentro do equipamento, o qual pode ser configurado com temperaturas de análise entre 10 e até 70°C. A amostra, com massa de  $\pm 10$  g, era colocada dentro de uma ampola de vidro, comparados com uma referência, a base de ar dentro de outra ampola de vidro, com temperatura de cura especificada. Mediante este ensaio foi avaliada a cinética da reação e o fluxo de calor ao longo do tempo, em 60°C para o sistema principal e em temperatura ambiente ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ) para a matriz alternativa.

### 6.5.3 Reometria rotacional

As pastas foram preparadas e transferidas para o reômetro após 8 minutos do contato com o precursor com a solução ativadora. O equipamento utilizado foi da marca *Thermo Scientific*, modelo Haake Mars III. A partir do ensaio de reometria rotacional foram obtidos os valores de tensão de cisalhamento e viscosidade das matrizes geopoliméricas.

A geometria usada foi um cilindro concêntrico aletado (Vane), que possui 22 mm de diâmetro e é introduzido em um cilindro principal de 27,2 mm de diâmetro interno, cujas taxas de cisalhamento e tempos de medição foram as seguintes: após um pré-cisalhamento de  $100 \text{ s}^{-1}$  aplicado por 30 s, a curva ascendente foi obtida a partir do incremento da taxa de cisalhamento de  $0,10 \text{ s}^{-1}$  até  $100 \text{ s}^{-1}$  durante 200 s. A curva descendente foi obtida através dos mesmos pontos da curva ascendente, variando a taxa de cisalhamento de  $100 \text{ s}^{-1}$  até  $0,10 \text{ s}^{-1}$  durante 180 s. Foi utilizado um gap de 10.000 mm e os resultados foram analisados no software *RheoWin Job Manager*. Esta sequência foi adotada seguindo padrões similares de Sampaio (2017) e Revathi e Jeyalakshmi (2021) com algumas modificações, considerando que a geometria do cilindro Vane tem menos interferência que sistemas placa-placa, ainda que estes sejam os mais utilizados.

Mediante este ensaio foi avaliado a influência dos WCS sobre a pasta de referência e o tipo de fluxo, modelo reológico, que se enquadram.

#### 6.5.4 Resistência à compressão e à flexão

Uma prensa universal da marca INSTRON modelo 5569 foi utilizada para determinar a resistência mecânica. Dois tipos de corpos de prova foram ensaiados, com formato cilíndrico (20×40 mm) para resistência à compressão, e formato prismático (20×20×100 mm) para resistência à flexão. Deste último formato (meio prisma), quando se indique, foi efetuado o ensaio de resistência à compressão prismático (20×20×50 mm).

Para o caso da resistência à compressão a carga é aplicada de modo axial nas amostras com uma velocidade de 0,5 kN/s, enquanto para resistência à flexão em uma velocidade de 0,05kN/s. Também foram aplicadas análises estatísticas, pelo método análise de variância (ANOVA) e teste de comparação de médias Duncan.

#### 6.5.5 Modulo de elasticidade dinâmico

Foi aplicado o método da frequência natural de impulso, usando o equipamento de Marca ATCP, modelo Sonelastic, versão 2.8. Nele, amostras no formato prismático foram excitadas com um impacto pontual em uma de suas faces e o som desta excitação é registrada por um microfone que está acoplado ao software de captação de som, em uma determinada frequência. Este ensaio segue a normatividade ASTM E1876 (ASTM, 2015). E foram obtidas 4 leituras de uma mesma amostra girando  $360^\circ$ , duas em cada posição.

#### 6.5.6 Condutividade térmica

O C-Therm TCI foi usado para fazer leitura de condutividade térmica. As leituras foram feitas sobre uma fatia lisa com diâmetro de 25 mm e altura de 7 mm, que era extraída na posição central de um corpo de prova com 40 mm de altura. Sobre a face interna lisa foi aplicado o agente de contato (Wakefield 120 thermal grease), que posteriormente tem contato com o sensor do equipamento e sobre este conjunto era posicionada uma pesa de 50 g para garantir o contato entre os dois. As leituras eram realizadas a cada 50 segundos. Foram registradas 5 leituras para cada grupo.

A condutividade térmica tem a finalidade de medir a capacidade das amostras em deixar passar o calor dentro do seu sistema, o que está atrelado a sua distribuição de poros, por isso esta técnica foi aplicada para correlação com os ensaios de resistência mecânica.

#### 6.5.7 Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

Foi utilizado o porosímetro Autopore Series IV 9500 da empresa Micromeritics Instruments, que pertence ao laboratório de engenharia civil da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF). As amostras possuíam uma configuração cúbica de 1 cm × 1 cm e foram confeccionadas exclusivamente para este ensaio. As amostras foram pesadas inicialmente e posteriormente o conjunto do porta-amostra e quantidade do mercúrio introduzido foi utilizado como parâmetro de modificação, outras informações já estão padronizadas no sistema que opera em baixa e alta pressão, com faixa estabelecida entre 5 e 60000 psi.

#### 6.5.8 Difração de raios-X (DRX)

Os espectros foram obtidos do equipamento Rigaku MiniFlex II, fazendo varredura entre 5 e 70° (2 $\theta$ ). Leituras de 0.5°/min e com comprimento de  $\text{CuK} - \lambda = 1,54 \text{ \AA}$ . Mediante esta técnica é possível identificar as mudanças promovidas pela reação do precursor e do agente ativador e, se for o caso, pela presença da adição, assim como caracterizar as fases minerais dos materiais e estimar se possuem estrutura cristalina ou amorfa.

#### 6.5.9 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Utilizou-se um espectrofotômetro fabricado pela Agilent technologies®, modelo Cary 660 de refletância difusa. O equipamento conta com cristal de ZnSe. Uma pequena quantidade do material a ser analisado é misturado com KBr da marca NEON e comprimido no formato de pastilha circular que, posteriormente é colocada no equipamento. Esta técnica é complementar à identificação de fases minerais pela difração de raios-X, possuindo picos em uma faixa de número de onda entre 400-4000 1/cm e são correspondentes à vibração de ligações atômicas.

#### 6.5.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura modelo Philips XL-30 TMP é um equipamento convencional com filamento de tungstênio que permite aproximações de até 20.000x. O equipamento está acoplado a um sistema de EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) da marca Oxford, que facilita a microanálise química e o mapeamento de composição, o equipamento faz parte do Laboratório de Materiais (LABMAT) do departamento de Engenharia Mecânica (EMC) da UFSC. As amostras de superfície lisa foram colocadas sobre um porta-amostra com fita de carbono e posteriormente metalizadas com uma fina camada de ouro. Posteriormente foi realizado vácuo para evitar a dispersão do feixe de luz que incide sobre a amostra. É feito a varredura da imagem geral e progressivas aproximações sobre áreas diferentes, assim foram obtidas aproximadamente 3 imagens por aproximação em dois tipos de amostras. E sobre determinadas regiões realizado análise de EDS.

#### 6.5.11 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Este tipo de microscopia foi utilizada para avaliação da superfície dos WCS, sendo que, uma pequena quantidade de suspensão (whiskers imersos na solução ativadora e posteriormente diluídos) é depositada em um *grid* de carbono, secado ao ar e levado ao microscópio. O equipamento utilizado foi o JEM-1011 TEM (100kV), que alcança magnificação de até 600.000x e com resolução de imagem de ponto mínimo de 0,45 nm. Este equipamento está localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

#### 6.5.12 Análise de termogravimetria (TGA), termogravimetria derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Este ensaio foi desenvolvido com o uso do SDT Q600 V20.9 Build 20 (TA Instruments) usando uma faixa de temperatura compreendida entre os 20 °C até 980 °C, a taxa de aquecimento de 20 °C/min e atmosfera de nitrogênio. Parte dos ensaios foram realizados no Laboratório Nanotec e parte pelo Laboratório de Controle e Processos de polimerização (LCP) do EQA da UFSC, que empregam o equipamento STA 449 F3 Jupiter – Netzsch. Nas seguintes condições de processo: taxa de aquecimento de 10 °C/min em uma faixa de temperatura de 23 a 900 °C, em atmosfera de nitrogênio.

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÕES DA MATRIZ PRINCIPAL

Nesta primeira parte são apresentados todos os resultados sobre a matriz a base do metacaulim comercial (MK).

### 7.1 Resultados em estado fresco

#### 7.1.1 Ensaio preliminar de consistência

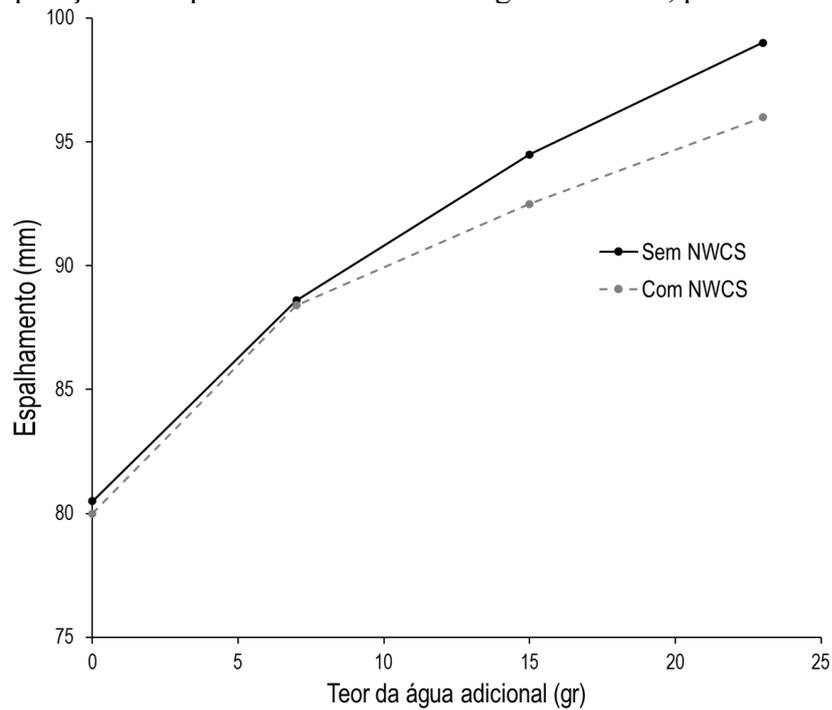
Considerando os resultados obtidos por Taborda-Barraza (2016), nos quais as pastas geopoliméricas mostraram alta fluidez, foi realizado um teste de redução da água na dosagem inicial dos sistemas avaliados neste estudo, de modo que, conservando certo grau de fluidez poderiam ser melhorados os resultados de resistência mecânica.

Desta forma, comparam-se 4 quantidades menores de água que o teor de água adicional da dosagem inicial (29 g), estas adições foram: 0 g, 7 g, 15 g e 23 g, que levaram as seguintes relações de MK/H<sub>2</sub>O: 1,53, 1,45, 1,25 e 1,04 respectivamente; cujos valores de espalhamento ou abertura via ensaio de mini-*slump*, representado na Figura 19, foram resumidos na Figura 20. Estas mudanças foram aplicadas exclusivamente para o grupo de referência (R+0%) e o grupo com maior adição de WCS (R+0.50%) a fim de garantir fluidez mínima com o maior teor adicionado.

Figura 19. a) Tronco-cone usado para ensaio de espalhamento, b) formato do espalhamento obtido nas amostras.

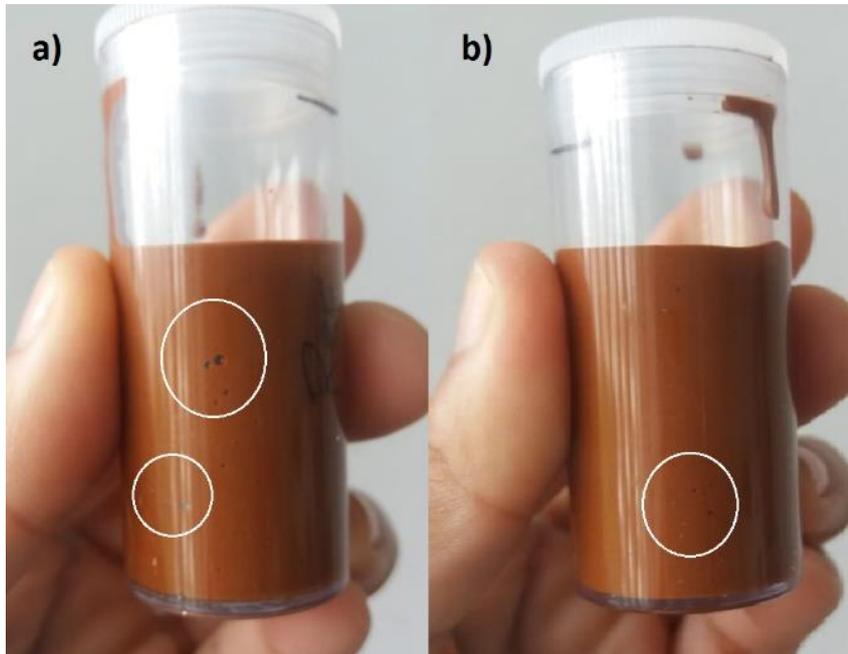


Figura 20. Comparação do espalhamento vs teor de água adicional, para R+0% e R+0.50%.



Ainda com a redução de água foi possível obter uma pasta de referência com fluidez razoável para ser adensadas e moldadas com e sem whiskers. Além do espalhamento, foi avaliado qualitativamente a forma do adensamento e a aparência das pastas após moldagem. É indicado que, mesmo sem água a pasta consegue escoar, porém seu adensamento se tornava mais difícil e a aparência final mostrava maior quantidade de bolhas de ar minúsculas, que não conseguiam ser expulsas (Figura 21). Por isso, foi decidido usar 7 g de água, desta forma a quantidade das microbolhas de ar eram reduzidas visualmente durante o adensamento. O novo valor da relação  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  seria 8,95, antes era 10,32, fazendo uma nova dosagem da água para os materiais empregados na Tabela 10.

Figura 21. Presença de bolas de ar após adensamento em amostra sem água (a), e com 7 g de água (b).

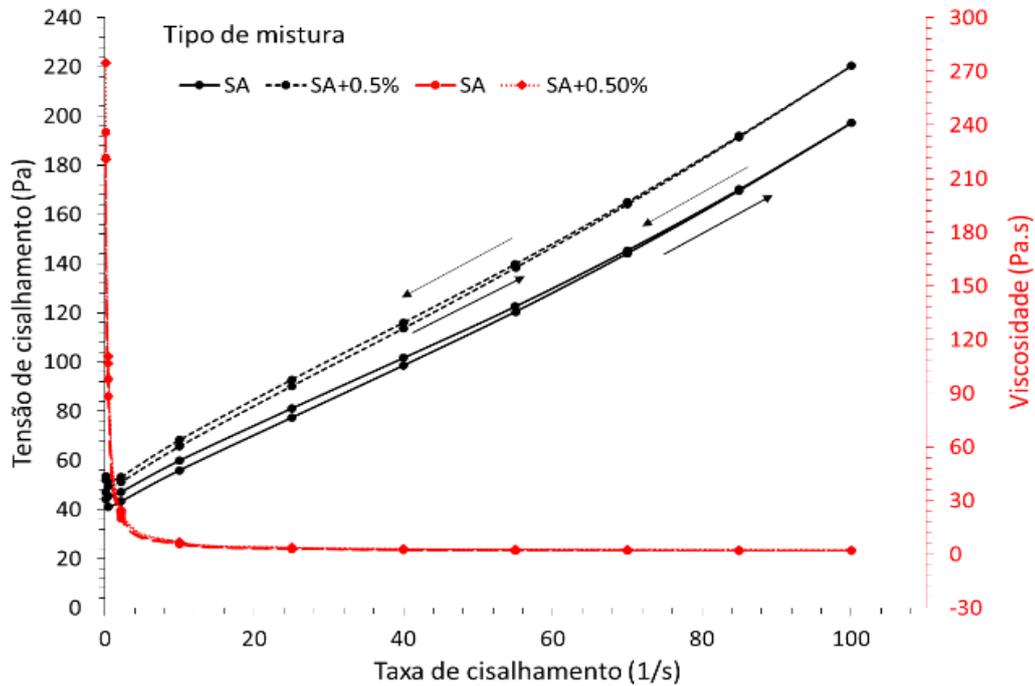


Uma vez que a dosagem da água foi escolhida, com base na facilidade de moldagem da pasta sem formação de microbolhas de ar, foram realizados os ensaios de reometria rotacional para caracterização e comparação do compósito com e sem a adição de WCS.

#### 7.1.2 Reometria rotacional

Para caracterizar o comportamento reológico inicialmente foram realizados ensaios sobre a solução ativadora (S.A) e da mesma contendo WCS (S.A+0.50%). A Figura 22 compara as duas misturas para caracterização do tipo de fluxo (em preto) e viscosidade (em vermelho). Ainda que, para a viscosidade, as curvas ficam sobrepostas.

Figura 22. Comportamento da tensão de cisalhamento (em preto) da S.A e S.A+0.50% e sua respectiva configuração da viscosidade (em vermelho)

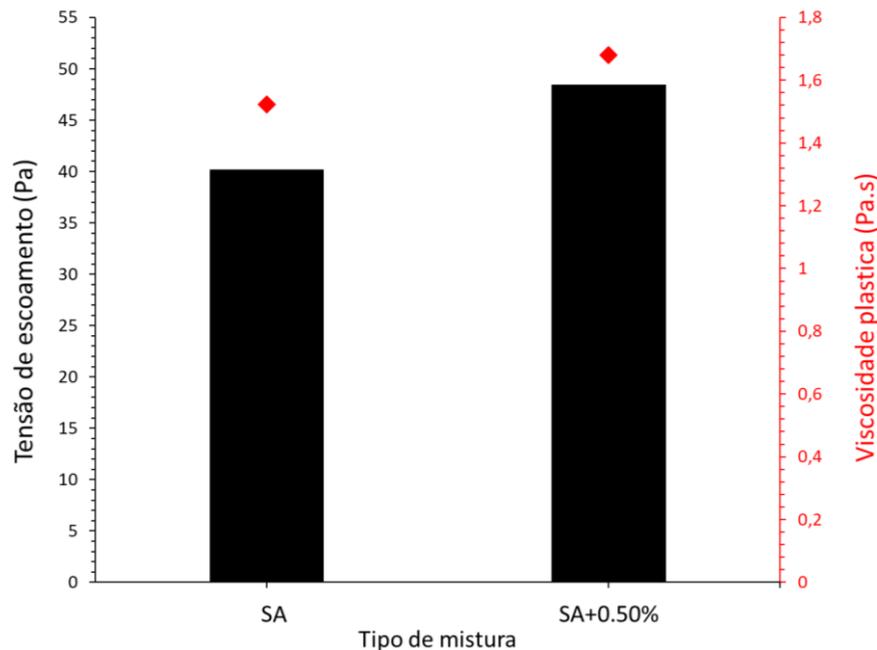


Com base na Figura 22, pode ser evidenciado que, conforme a taxa de cisalhamento incrementa a tensão de cisalhamento aumenta proporcionalmente, enquanto a viscosidade vai estabilizando-se e diminuindo seus valores a maiores de taxa de cisalhamento aplicadas. Esse comportamento se enquadra em um fluido não newtoniano, um fluido pseudoplástico, e pode ser ajustado pelo modelo Bingham.

Adicionalmente, o fluido registra um comportamento reopético, pois com o passar do tempo os valores da tensão de cisalhamento não são iguais, ainda que esse incremento não seja significativo (observado pela curva de descida posicionada acima da curva de subida). Pode ser considerado um processo de gelificação, próprio das espécies silicatos e da interação das espécies  $\text{Na}^+$  e do  $\text{OH}^-$ , que provém do hidróxido de sódio (TOGNONVI *et al.*, 2011; VAIL (1952) *apud* FLEURY *et al.* 2017). Acompanha este fenômeno o fato de que a viscosidade é maior para taxas de cisalhamento baixas e posteriormente estabiliza-se em taxa de cisalhamento maiores.

Os parâmetros reológicos determinados neste tipo de misturas são resumidos na Figura 23. Estes indicam um aumento de 20,50% na tensão de escoamento e na viscosidade de 10,38% com a adição de 0,50% de WCS.

Figura 23. Valores de tensão de escoamento e viscosidade plástica para a S.A com e sem WCS, segundo modelo de Bingham.

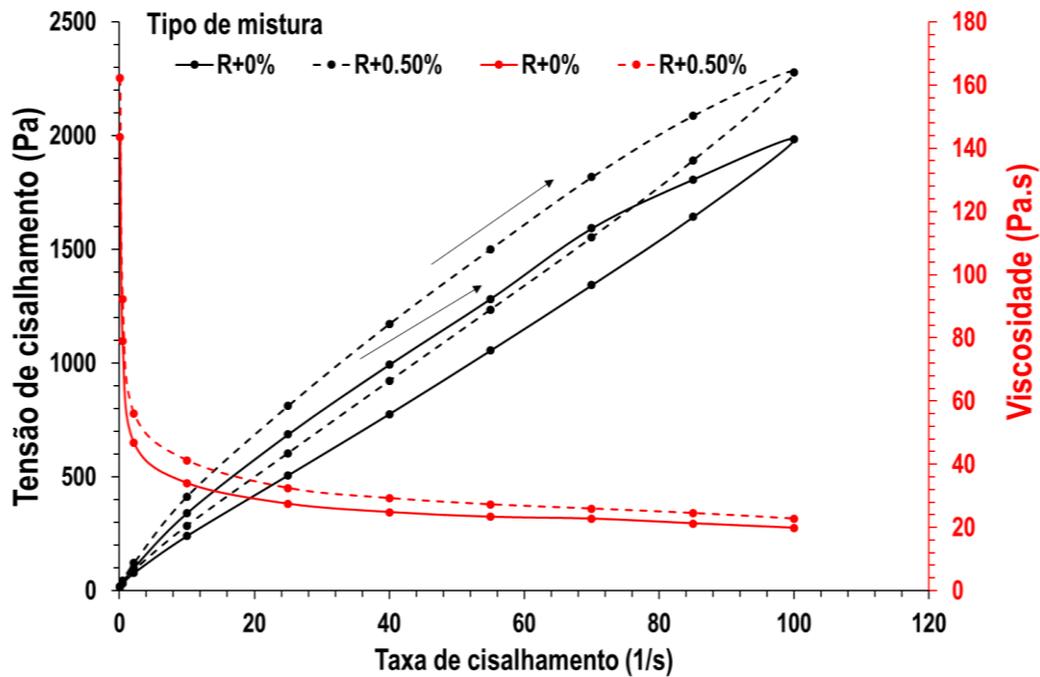


Esta representação da adição dos WCS na S.A., modifica a tensão de cisalhamento, que equivale a um esforço maior para conseguir a fluidez da pasta nas mesmas condições de taxa de cisalhamento. Também foi acompanhado pela redução do espalhamento com o teste de *mini-slump* para R+0.50%. Contudo, os WCS não causaram mudanças significativas na viscosidade da S.A. que dificultem a sua trabalhabilidade.

Quando o MK é adicionado à mistura, os parâmetros reológicos são registrados na Figura 24, o tipo do fluxo continua sendo plástico, porém as suas configurações geométricas mudam. A área de histerese se torna maior e o comportamento do fluido se transforma em tixotrópico, atribuído à natureza das partículas do MK (JANOTKA *et al.*, 2010, ROVNANIK *et al.*, 2018) e a interação das mesmas com a S.A., constituída de um defloculante (o silicato de sódio) e um floculante (o hidróxido de sódio) (ROMAGNOLI e ANDREOLA, 2007; ZHANG *et al.*, 2019).

A tensão de cisalhamento atinge a magnitude máxima de 220 Pa na S.A, porem na pasta com MK chega até 2150 Pa, enquanto a viscosidade passa de uma magnitude de 2 Pa.s para 25 Pa.s. Estes valores de viscosidade são maiores do que os registrados na literatura, com valores entre 150-400 Pa para a máxima tensão de cisalhamento em misturas a base de MK (nos primeiros minutos), porém o comportamento do fluxo é similar, ou seja, que registra área de histerese entre as curvas de subida e descida para os diferentes valores de taxa de cisalhamento (ROVNANIK *et al.*, 2018; RAMOS *et al.*, 2020; DADSETAN *et al.*, 2021).

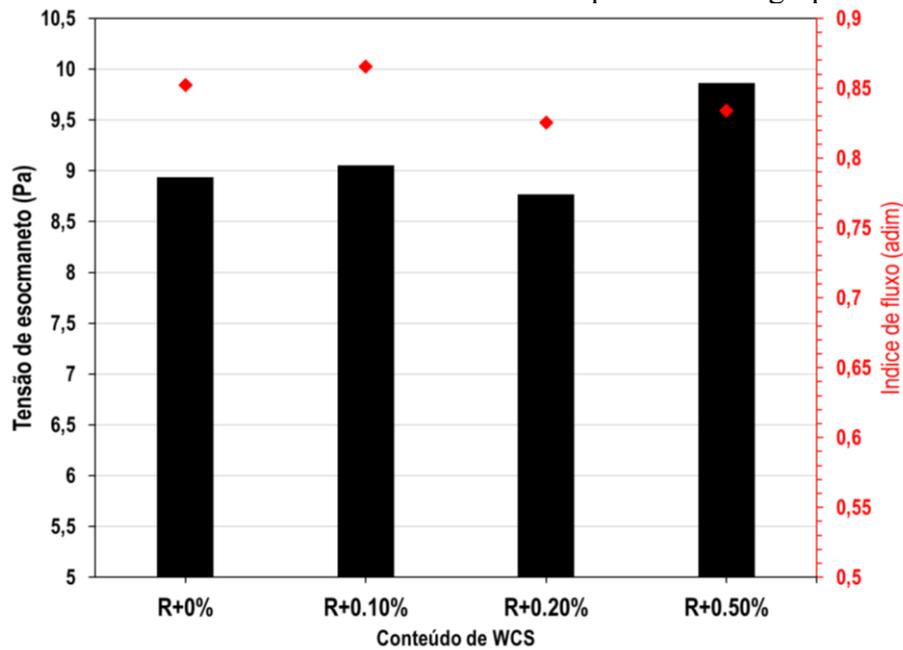
Figura 24. Tensão de cisalhamento e viscosidade para a pasta de referência (R+0%) e o maior teor de WCS adicionado (R+0,50%)



São registradas modificações no tipo de fluxo da pasta e incremento na viscosidade. No que se refere à adição dos WCS, congruentemente com os resultados da S.A., estes produzem o incremento na tensão de cisalhamento (ALVI *et al.*, 2020).

Em geral, existem poucos estudos que caracterizam o comportamento reológico de geopolímeros com a presença de nanomateriais. A maioria dos estudos visa determinar a trabalhabilidade, a viscosidade e a tensão de escoamento para fins de aplicação em obra (GAO *et al.*, 2015; MONTES *et al.*, 2015; DA LUZ *et al.*, 2019). A Figura 25 resume os parâmetros reológicos das pastas aplicando o modelo Herschel-Bulkley para ajuste e definição, com  $R^2 = 0,9989$ , do qual pode ser afirmado que a maior adição de WCS se traduz no maior aumento da tensão de escoamento. Entretanto, todos grupos registram entre si um índice de fluxo similar e convergente a 0,85, que sendo menor à unidade e permitem ser categorizados como fluidos pseudoplástico.

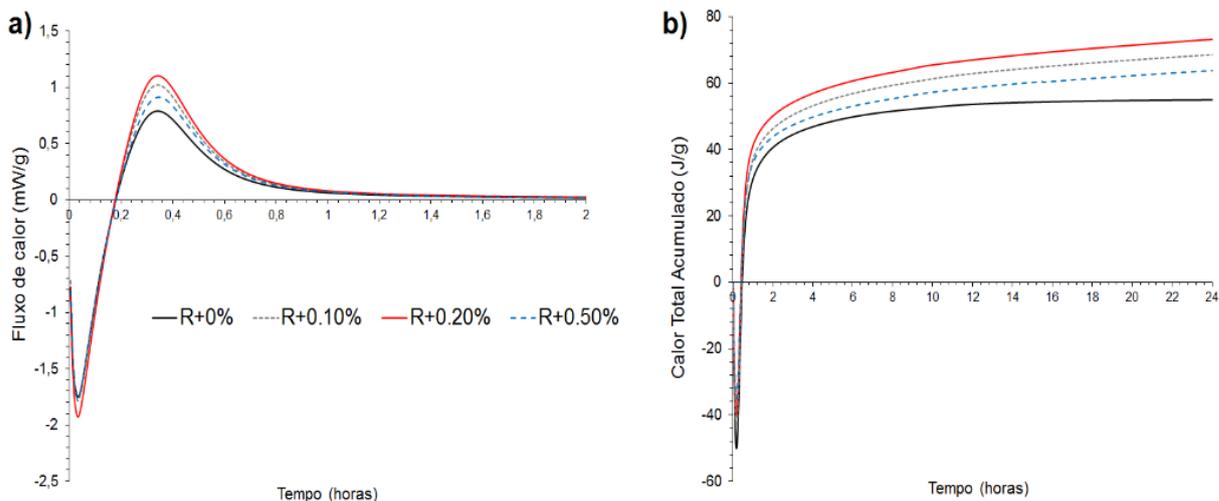
Figura 25. Tensão de escoamento e índice de fluxo para todos os grupos



### 7.1.3 Calorimetria por condução isotérmica

O processo de reação das misturas foi abordado mediante análise de calorimetria de condução isotérmica. Considerando que, neste ensaio existia uma diferença térmica entre a amostra (previamente misturada fora do equipamento, a temperatura ambiente) e o termostato do calorímetro (registrando 60 °C, correspondente à cura térmica previamente definida), o espectro adquire um comportamento parecido com o relatado por Nath *et al.*, (2016) e Kumar *et al.*, (2007). Na Figura 26 são apresentados o fluxo de calor e o calor total acumulado para todas as pastas geopoliméricas avaliadas.

Figura 26. Desenvolvimento do fluxo de calor (a) e o calor total acumulado (b) para todas as amostras em 60°C durante suas primeiras horas.



Congruente com a literatura (NATH *et al.*, 2016; KAZE *et al.*, 2021; LOLLI *et al.*, 2021), no fluxo do calor das amostras foram identificadas duas etapas. A fase típica de dissolução não foi possível observar pois acontece um processo de absorção de calor como resultado da amostra estar mais “fria” que o equipamento, o que leva ao registro de valores negativos (processo endotérmico). Ainda assim, este processo se transforma, após 5 minutos, num processo exotérmico representado por um único pico de magnitude positiva e que dura aproximadamente 60 minutos. Este processo exotérmico representaria conjuntamente, como indicam estudos de referência, a aceleração e a desaceleração na estruturação de cadeias poliméricas (formação de produtos de reação), que inicia próximo ao minuto 21. A estabilidade térmica (constância nos valores de fluxo) das reações foi considerada após o minuto 72 do contato do precursor com a solução ativadora.

A presença dos WCS modifica esta cinética de reação durante a primeira hora da reação. Além disso, cada teor de adição altera a taxa de aceleração de fluxo em uma porcentagem indicada na Tabela 11. Onde  $m$  significa a inclinação de cada uma das curvas da Figura 26a, no momento que passa de uma região endotérmica para outra exotérmica (e cruza o eixo horizontal). E ( $^\circ$ ) o ângulo de inclinação de cada curva que representa cada amostra, que finalmente leva a determinar se existe uma variação de um grupo para outro ou uma simples sobreposição dessa taxa de aceleração. A aceleração nas curvas de fluxo de calor é um registro comum quando foram usados nanomateriais, como NTC (MAKAR, 2005; KATHER *et al.*, 2016b; DA LUZ *et al.*, 2019), nano-SiO<sub>2</sub> (DEB *et al.*, 2015; ASSAEDIE *et al.*, 2016), nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HAJIMOHAMMADI *et al.*, 2009; ALOMAYRI 2019).

Tabela 11. Inclinação das curvas da Figura 26a indicando a aceleração do fluxo de calor para os diferentes grupos

	<b>m</b>	<b>(°)</b>	<b>Variação</b>
<b>R+0%</b>	0,151	8,595	-
<b>R+0.10%</b>	0,176	9,982	16,13%
<b>R+0.20%</b>	0,181	10,281	19,61%
<b>R+0.50%</b>	0,157	8,915	3,72%

Os autores apontam que os nanomateriais podem atuar como catalisadores na reação de geopolimerização pela alta área superficial que possuem, o que pode levar ao aprimoramento das propriedades mecânicas. Porém, a maior quantidade de WCS (0,50%) não condiciona o maior fluxo de calor, pelo contrário, parece ter um comportamento similar à referência, sendo o grupo R+0.20% o que apresentou a maior cinética e maior calor total liberado. Isso pode ser indício que o grupo R+0.50% registrou maior presença de aglomerados que não estão atuando como pontos de nucleação. Desta forma, estes resultados indicam que, nas condições de fabricação destas misturas, existe um teor ótimo máximo de partículas dispersas capaz de promover maior formação de produtos de reação nos sistemas geopoliméricos.

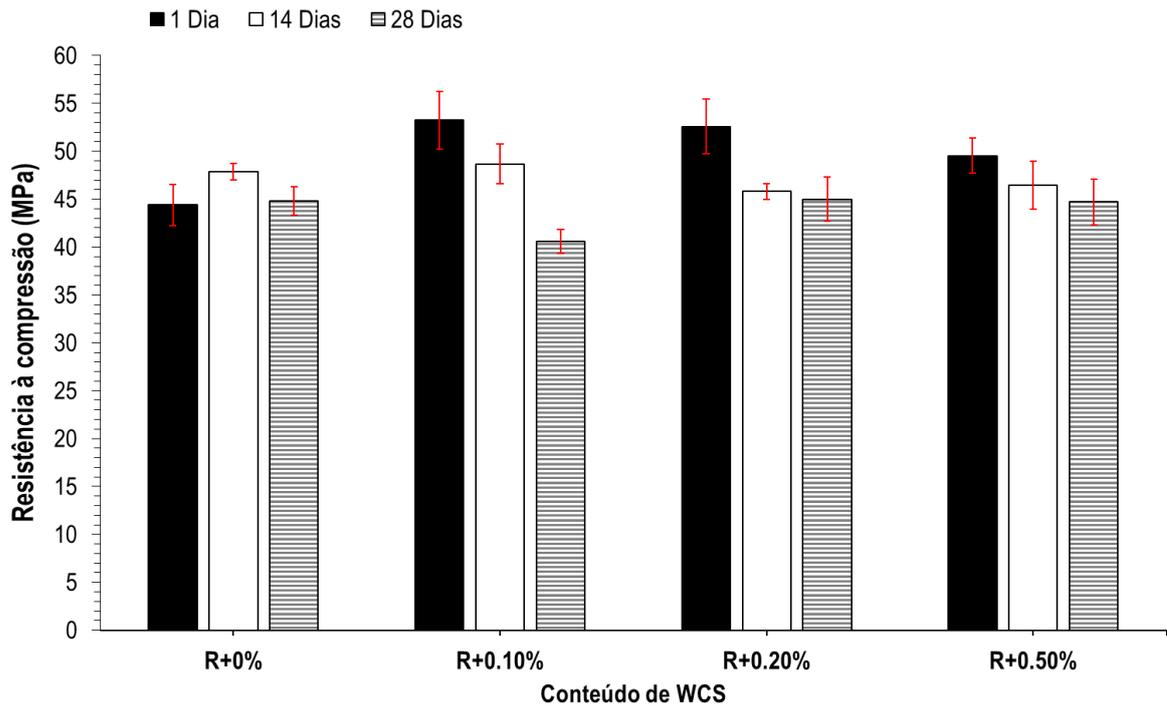
## 7.2 Resultados em estado endurecido

Para análise das propriedades mecânicas no estado endurecido, foram definidas 3 idades de avaliação; 24 horas após cura térmica, aos 14 dias e aos 28 dias. As amostras foram ensaiadas à compressão, flexão e foi determinado o módulo de elasticidade.

### 7.2.1 Resistência a compressão

Os resultados da resistência à compressão ( $R_c$ ), registrados na Figura 27, apontam um incremento significativo para todos os grupos exclusivamente durante o primeiro dia de avaliação, atingindo valores de 53,24MPa (R+0.10%), 52,59MPa (R+0.20%) e 49,52 MPa (R+0.50%), comparado com a referência de 44,39 MPa, sendo que o grupo R+0.10% teve o maior incremento de 19,93%. Em idades subsequentes os valores de resistência, para grupos contendo WCS, não diferem significativamente da amostra de referência (47,86MPa). Já após 28 dias, o grupo com maior incremento (R+0.10%) passa a ter o maior decréscimo no valor - 9,47%.

Figura 27. Resistência à compressão para 1, 14 e 28 dias segundo o teor de WCS adicionado.



Duas observações podem ser feitas sobre os resultados obtidos: a primeira é que a matriz de referência registra uma leve queda após 14 dias e esta queda também se manifesta nos outros grupos. A segunda é, os WCS estão promovendo o incremento da Rc no primeiro dia e após isso se igualam à referência ou decrescem levemente.

Sobre a primeira observação, Rüscher *et al.* (2010) reportaram reduções significativas na resistência à compressão após 24 horas, em sistemas com diferentes temperaturas de cura. Os autores concluíram que este comportamento pode ser justificado pela formação reduzida de silicatos policondensados após esta idade (SLATY *et al.*, 2015), de modo que uma parte da matriz gera um gel com cadeias mais extensas, enquanto algumas regiões não continuam com a estruturação. San Nicolas *et al.* (2013) observaram reduções da resistência à compressão entre 7 e 28 dias em amostras de metacaulim ativado com diferentes condições de calcinação do material precursor. Os autores atribuíram tal decréscimo às mudanças estruturais do gel aluminossilicato, que tenderia a registrar um potencial de cristalização quando o precursor fosse calcinado em temperaturas mais elevadas. Neste contexto, outros autores indicam que a formação de carbonatos é o principal problema de sistemas geopoliméricos a base de MK e CV com baixo teor de cálcio, cuja S.A. com concentração desproporcional de NaOH apresenta-se como o foco difusor das fases carbonatadas que inibem a geopolimerização e debilitam a estrutura com o passar do tempo (PASUPATHY *et al.*, 2021; HARIRCHI e YANG, 2022),

considerando que a dosagem aplicada nesta pesquisa registra uma molaridade alta de NaOH (maior a 10M), poderia ser este o principal motivo da leve queda no parâmetro.

Em resumo, a consideração de modificações microestruturais poderia ser a justificativa para a queda da resistência para os 28 dias, entretanto podemos questionar a contribuição que fazem os WCS no sistema, considerando sua atuação como nanomateriais.

Para Singh *et al.* (2018) e Alvi *et al.* (2020), a incorporação de nanomateriais promove melhorias na matriz quando estes materiais são capazes de produzir reações favoráveis entre as cadeias de aluminosilicato, seja fazendo parte das reações ou atuando como *nanofiller*, quando integrados à matriz. Nestas condições, é percebida uma melhor compatibilidade microestrutural do nanocompósito. Assim, os efeitos nas primeiras idades são mais pronunciados que em comparação com as idades posteriores. Contudo, é importante destacar que a presença do nanomaterial usualmente compromete a resistência em idades posteriores, o que também é válido em sistemas à base de cimento Portland (AL-RUB *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2019).

Uma das considerações que Al-Rub *et al.* (2012) apontam é que a razão de aspecto dos nanomateriais que tem um papel importante na variabilidade do desempenho mecânico, pois este parâmetro pode condicionar a distribuição dos mesmos na matriz e, conseqüentemente, esta dispersão condiciona a capacidade de reforço de fissuras na matriz ou no comprimento das mesmas. Adicionalmente, de acordo com Konsta-Gdoutos *et al.* (2010), uma alta concentração de nanomateriais com elevada razão de aspecto não garante incrementos significativos no desempenho porque requer maior energia de dispersão. Para o caso dos WCS, pode-se determinar uma razão de aspecto com valor médio de 20 e permitir classificá-los como *whiskers* de extensão curta, entretanto, a maior razão de aspecto possível poderia chegar até os 500 (segundo as especificações do fabricante). Para estas condições de maior razão de aspecto, seria necessário aplicar maior energia de dispersão (GARCIA *et al.*, 2021) e assim garantir a correta dispersão deles, senão a formação de possíveis aglomerações leva a quedas parciais no desempenho mecânico (LIU *et al.*, 2019). Conforme a isso, aglomerados podem ter sido formados no grupo R+0.50%. O que indica, que os resultados obtidos com as amostras que adicionam WCS apontaram efeitos positivos temporários na matriz.

A Tabela 12 apresenta os resultados da análise variância (ANOVA) aplicado sobre todos os resultados de Rc, onde indicam que tanto a variação do teor quanto a idade influenciam sobre os valores analisados e adicionalmente a interação entre eles também causa variação nas medias registradas na Figura 27. Porém, realizando um teste de comparação de medias por idade (teste Duncan), foi determinado que somente existem diferenças significativas entre as amostras para a primeira idade (1 dia), ou seja, estatisticamente para as idades de 14 e 28 dias

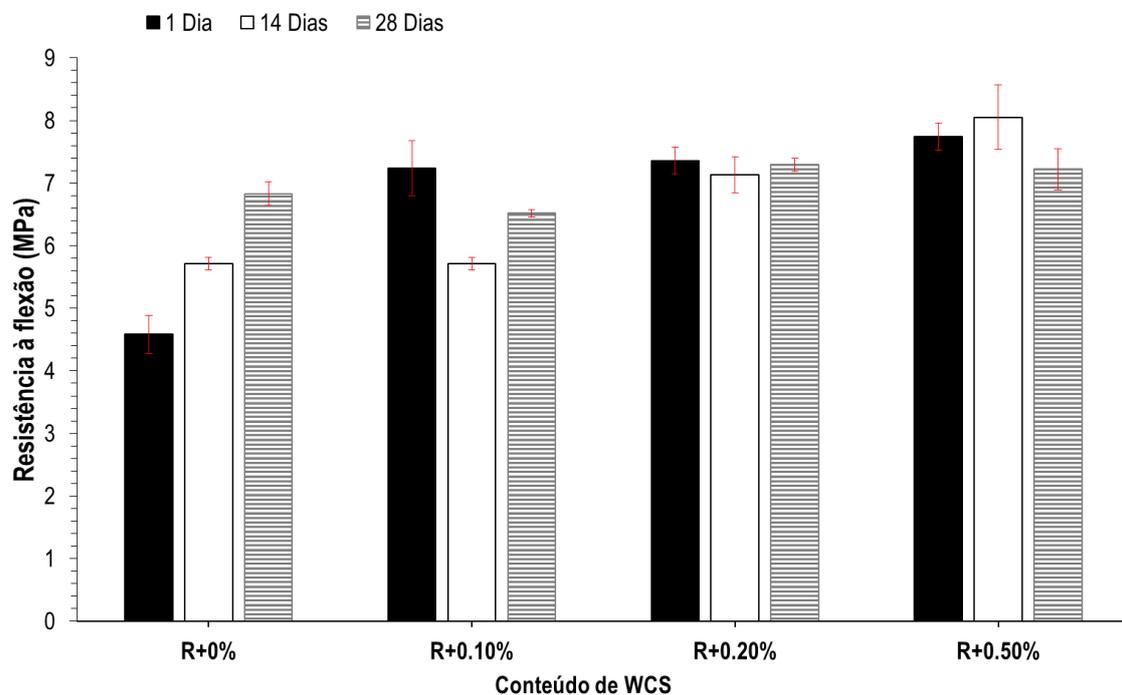
as amostras atingem o mesmo valor de resistência à compressão. No anexo são registrados os resultados comparativos.

Tabela 12. ANOVA dos resultados de resistência à compressão das amostras

Parâmetro	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F obtido	F comparativo	Observação
Teor	41,95	3	13,98	3,51	2,87	Influencia
Idade	373,04	2	186,52	46,85	3,26	Influencia
TeorXIdade	258,29	6	43,05	10,81	2,36	Influencia
Residuo	143,31	36	3,98			
Total	816,60	47				

Analogamente, os resultados da resistência à flexão ( $R_f$ ), apresentados na Figura 28, também registraram um aumento substancial no primeiro dia, atingindo incrementos de 57,97%, 60,70% e 69,05% para R+0.10%, R+0.20% e R+0.50%, respectivamente. Em relação aos grupos com maiores teores de WCS, os valores da resistência se mantêm próximos ao valor inicial de cada grupo, para os 14 e 28 dias. Entretanto, para 28 dias todos os grupos comparados com a referência exibem valores que não diferem significativamente da mesma.

Figura 28. Resistência à flexão para 1, 14 e 28 dias segundo o teor de WCS adicionado.



Outro aspecto que deve ser considerado está associado ao fato de que os WCS, em função da sua orientação e arranjo, tendem favorecer majoritariamente incrementos nas resistências à flexão, e à fratura, porém na resistência à compressão a presença de aglomerados

pode levar a ligeiras reduções nessa propriedade mecânica (MEENASHISUNDARAM *et al.*, 2016; BROWN E SANCHEZ, 2016; MUZENSKI *et al.*, 2019).

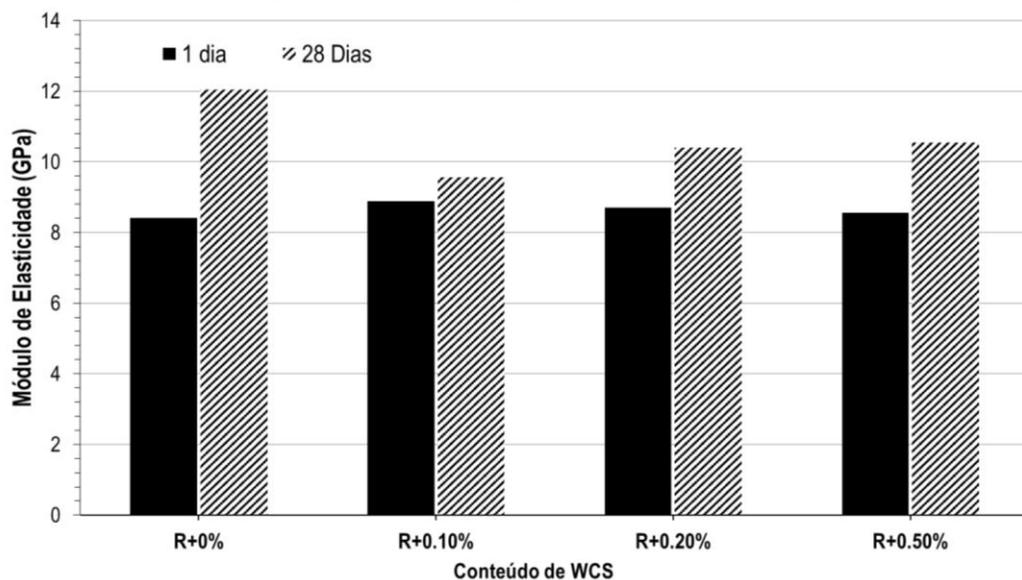
Da mesma forma, foi aplicado a análise de ANOVA sobre os resultados de Rf, resumidos na Tabela 13. E de modo paralelo, a comparação de medias via teste Duncan, que indicou que, por idade, as médias dos grupos são significativamente diferentes entre elas até os 14 dias, depois passam a ser equivalentes. No anexo são registrados os resultados comparativos.

Tabela 13. ANOVA dos resultados de resistência à flexão das amostras

Parâmetro	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F obtido	F comparativo	Observação
Teor	27,38	3	9,13	97,60	2,87	Influencia
Idade	0,82	2	0,41	4,37	3,26	Influencia
TeorXIdade	15,61	6	2,60	27,82	2,36	Influencia
Resíduo	3,37	36	0,09			
Total	47,17	47				

Em relação ao módulo de elasticidade dinâmico, ilustrado na Figura 29, pode ser observado que para o primeiro dia, os valores entre os grupos avaliados são muito próximos, ligeiramente superiores à referência que apresentou módulo de 8,40 GPa. Não obstante, para os 28 dias, o grupo R+0.10% tem um decréscimo significativo de 20,55% comparado com a referência; um fato congruente com os valores de resistência para a mesma data, que registraram a tendência de ter a maior queda, ainda que leve (-4% e -9%, para Rf e Rc, respetivamente).

Figura 29. Modulo dinâmico para 1 e 28 dias segundo o teor de WCS adicionado.



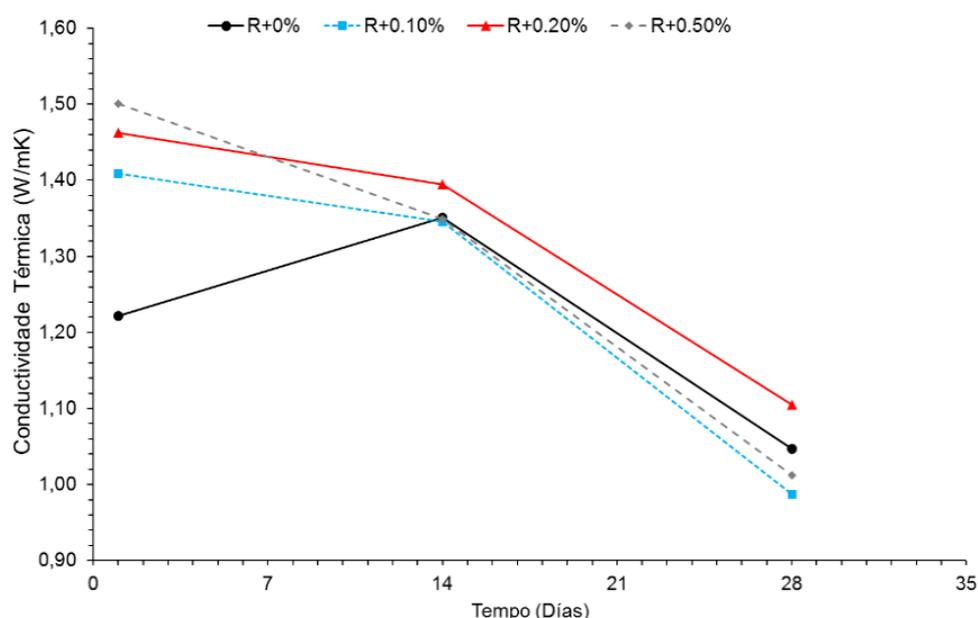
Os outros grupos mantiveram seus valores de resistência similares à referência, porém o módulo de elasticidade teve magnitudes ligeiramente inferiores à referência. Esse

comportamento indicaria algum possível dano entre os materiais com o passo do tempo, pois os incrementos não foram estáveis para os 28 dias. Poderia se especular que a porosidade do sistema sofreu alterações pela presença dos WCS, um fato que levaria à contradição dos resultados relatados na bibliografia a respeito da incorporação de nanomateriais em matrizes geopoliméricas (SAAFI *et al.*, 2013; DA LUZ *et al.*, 2019; JUNG *et al.*, 2020). Foram avaliadas as possíveis modificações de modo indireto mediante a condutividade térmica dos grupos como se vê a continuação.

### 7.2.2 Condutividade térmica

Os resultados de condutividade das matrizes geopoliméricas encontrados para as idades de 1, 14 e 28 dias estão apresentados na Figura 30. Duas observações podem ser discutidas a respeito a eles: (i) a matriz de referência (R+0%) apresentou valores de condutividade térmica superiores a alguns trabalhos registrados na literatura, como Duxson *et al.* (2006), Novais *et al.* (2016) e Alves (2018), considerando-se matrizes à base do mesmo precursor e ativadores empregados neste estudo; e, (ii) a incorporação dos WCS pode incrementar a magnitude da condutividade térmica, pois o SiC é categorizado como semicondutor térmico e elétrico (FU e WANG, 2019), mesmo com baixos teores de adição.

Figura 30. Condutividade térmica para 1, 14 e 28 dias segundo o teor de WCS adicionado.



Para o primeiro dia, nota-se que à medida em que se aumenta o teor de WCS na matriz, o valor da condutividade térmica do compósito também aumenta. Para os 14 dias, os valores de

condutividade convergem para 1,35 W/mK, com exceção do grupo R+0.20%, que se manteve com um valor de 1,42 W/mK. Finalmente, aos 28 dias todos os grupos registraram uma queda nos valores de condutividade de até 32,54% (atingindo 1,01W/mK). Nestas condições, a migração para valores menores sugere um incremento na porosidade cerâmicos e cimentícios (macroporosidade) (RHEE, 1975; SARKAR e MITRA, 2021) o que também aplica para sistemas geopoliméricos (NOVAIS *et al.*, 2016). Com a introdução de agente espumantes ou água a condutividade térmica pode registrar valores inferiores a 1 W/mK.

Em vista que a matriz de referência também apresentou uma redução na condutividade térmica, podem ser levantados dois supostos:

- i. A matriz teve a formação de fissuras com o tempo que levariam ao incremento de porosidade. Ainda que, está porosidade poderia ser localizada exclusivamente na matriz, ou na interface entre a matriz e o reforço.
- ii. Os WCS sofreram algum tipo de corrosão pelas condições de alto pH onde estão inseridos.

Na busca da compreensão do estado do compósito aos 28 dias, foram estabelecidas **duas hipóteses** em relação à natureza da matriz e à presença dos WCS. Cabe salientar que estas hipóteses podem acontecer de modo simultâneo ou exclusivo no sistema geopolimérico do atual estudo. Com isso em mente, as hipóteses estabelecidas são descritas a seguir:

*Hipótese Nº.1: A matriz apresentou leves decréscimos na resistência em decorrência da formação de fases indesejadas, de forma que mesmo com a incorporação de WCS, os nanomateriais não foram capazes de compensar a deterioração da matriz;*

*Hipótese Nº. 2: A adição de WCS só gera aumentos nas propriedades mecânicas nas idades iniciais, visto que a estabilidade termoquímica do nanomaterial foi comprometida pelo ambiente alcalino da geopolimerização.*

Foram realizados diferentes testes para validar as hipóteses previamente estabelecidas. Os resultados dos ensaios realizados com este intuito são apresentados no próximo item.

### 7.2.3 Análise complementar sobre a Hipótese No. 1

#### 7.2.3.1 Análise de DRX

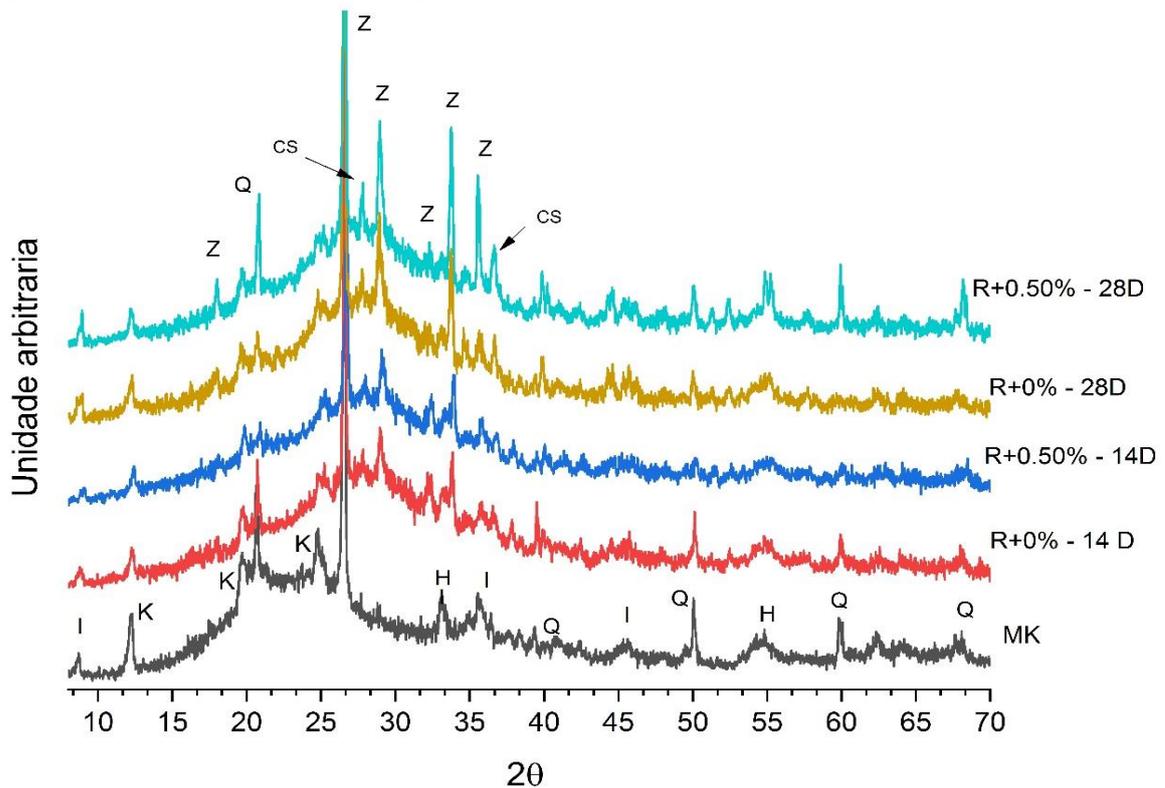
Para responder a primeira hipótese, foi realizado uma análise de DRX das amostras R+0% e R+0.50%, em duas idades (14 e 28 dias). A Figura 31 permite observar o deslocamento

do halo amorfo do MK após interação com a S.A. e o surgimento de novas fases bem como a formação do gel geopolimérico.

O precursor, MK, é caracterizado por um halo amorfo no intervalo de 15 a 30° 2 $\theta$ . Porém, a sua ativação ocasiona o deslocamento deste halo para zonas de maior ângulo, próximo de 20-40° 2 $\theta$  (STEVESON e SAGOE-CRENTSIL, 2005; RAHIER *et al.*, 2007, FERNANDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2017). Esta transformação é característica do gel geopolimérico. Entretanto, podem ser observadas reações secundárias que originam fases cristalinas. Esse fenômeno é comum em ativações alcalinas de cinza volante e metacaulim (ROSAS-CASAREZ *et al.*, 2018). A fase do quartzo, proveniente do MK, permanece inalterada durante o tempo avaliado, enquanto as demais fases apresentam uma redução na intensidade dos picos, como por exemplo a caulinita, K. Uma possível nova fase, associada à formação de zeólita, como do tipo NaP (Z na Figura 31) e carbonato de sódio (CS na Figura 31) foram identificadas nos difratogramas aos 14 e 28 dias. Embora aos 28 dias as fases zeólita e carbonato de sódio se intensificaram, o gel geopolimérico continua sendo a fase predominante, tendo em vista que o halo amorfo pode ser identificado em tal idade.

Outros autores (PALOMO *et al.*, 1999; PROVIS *et al.*, 2005; BELL *et al.*, 2008; STURM *et al.*, 2016) apontam que o gel geopolimérico pode ser considerado uma fase zeólita, que em condição amorfa, é incapaz de apresentar total cristalização pelas condições de síntese. Assim, traços de zeólita podem ser formados durante a geopolimerização ou o gel pode se transformar em unidades cristalinas com a variação das condições termodinâmicas (CRIADO *et al.*, 2005; DUXSON *et al.*, 2007c; KUNDU *et al.*, 2010; FERONE *et al.*, 2013; SLATY *et al.*, 2015).

Figura 31. Espectros de DRX dos grupos R+0% e R+0.50% para 14 e 28 dias



Legenda: Q- Quartzo, K- Caulinita, I- Ilita, H-Hematita, CS-Carbonato de sódio, Z-Zeólita

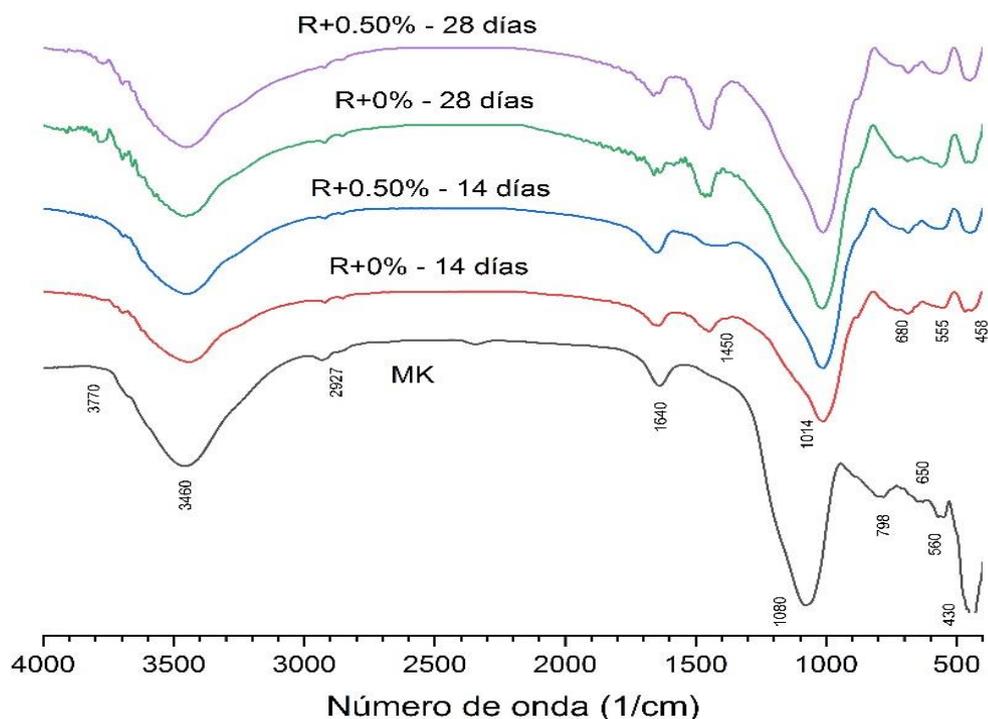
Quando transformações de fase acontecem após o endurecimento do gel, o desempenho mecânico pode ser comprometido (ZHU *et al.*, 2013; ROZEK *et al.*, 2019). A coexistência dos dois tipos de materiais, cristalinos e amorfos, pode favorecer ou prejudicar na resistência (PROVIS *et al.*, 2005; FERNANDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2008b; ROZEK *et al.*, 2019). Quando a transformação da fase zeólita ocasiona o aumento do tamanho de suas partículas, usualmente são observados decréscimos nos valores de resistência (TAKEDA *et al.*, 2013; SHAHMANSOURI *et al.*, 2020).

Os espectros de DRX avaliados, de modo geral, evidenciaram que a fase zeólita e carbonato de sódio apresentaram maiores intensidades com o tempo (de 14 para 28 dias), e que quando os WCS eram incorporados estes picos se acentuam no espectro, sugerindo que podem favorecer a formação de fases cristalinas, o que conseqüentemente pode ter resultado na leve redução da resistência da matriz geopolimérica. Essa constatação leva a validar, parcialmente, a hipótese N° 1.

### 7.2.3.2 Análise de FTIR

De modo complementar, realizou-se o ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), cujos espectros foram obtidos de amostras com idades de 14 e 28 dias. Os resultados são mostrados na Figura 32.

Figura 32. Espectro FTIR para o MK, grupo R+0% e R+0.50% nas idades de 14 e 28 dias.



No espectro do MK, é possível observar a presença de vibrações características. As bandas entre  $400 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações de deformação de ligações de aluminossilicatos, entre as quais destaca-se o tetracoordenado  $\text{SiO}_4$  ( $430 \text{ cm}^{-1}$ ), ligação Si-O-Si ( $650 \text{ cm}^{-1}$ ), ligação Si-O-Al ( $560 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1080 \text{ cm}^{-1}$ ) e possíveis ligações Al-O tetraédricas próximas a  $800 \text{ cm}^{-1}$  (CRIADO *et al.*, 2005; ELICHE-QUESADA *et al.*, 2021), embora a banda do quartzo possa ter se sobreposto em valores de número de onda próximos de  $790 \text{ cm}^{-1}$  (TCHAKOUTÉ *et al.*, 2017).

Em adição, o MK sofre várias modificações substanciais em contato com a solução ativadora. As modificações mais significativas surgem dos deslocamentos das bandas inicialmente registradas para número de onda menores, o que indica a transformação das cadeias (CRIADO *et al.*, 2005; RAHIER *et al.*, 2007; JITHENDRA *et al.*, 2022). Além disso, verifica-se a formação de novos produtos de reação, representados pelo alongamento

assimétrico da banda Si-O-Al em  $1080\text{ cm}^{-1}$  para  $1014\text{ cm}^{-1}$  (ROZEK *et al.*, 2019; AYENI *et al.*, 2021).

Também é possível identificar a presença do grupo -OH em números de onda de  $3450\text{ cm}^{-1}$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$  (bandas largas), associados à composição química do precursor e à presença da água, respectivamente. Estes resultados vão ao encontro de dados da literatura, como Barbosa (2000), Cao *et al.*, (2016) e Tchakouté *et al.*, (2017) e outros. É comprovada a presença de carbonato de sódio ( $\text{NaCO}_3$ ), com a vibração da banda  $1450\text{ cm}^{-1}$ , que é comum em sistemas geopoliméricos (BARBOSA *et al.*, 2000; ONUTAI *et al.*, 2016, CATAURO *et al.*, 2017; DAI *et al.*, 2022). Entretanto, para os 28 dias, esta banda apresentou maior intensidade para o grupo R+0.50% do que para o grupo R+0%, quando o que ocorre para o tempo de 14 dias é o inverso. Complementarmente, a identificação de uma banda próxima à  $680\text{ cm}^{-1}$  e de 430- 512 é atribuída à zeólita do tipo NaP ou NaA (HILDEBRANDO *et al.*, 2012; BOHRA *et al.*, 2013), com vibração do tipo de deformação angular. Os espectros de FTIR corroboram com os resultados de DRX previamente apresentados.

Com base nos resultados de DRX e FTIR, constata-se que as características da matriz (presença de fases cristalinas e amorfas) variaram significativamente entre os 14 e 28 dias, permitindo concluir que a sua natureza de instabilidade química pode ser o motivo pelo qual a resistência mecânica de alguns grupos teve leve redução com o tempo. Ainda que, será necessário validar a Hipótese N° 2. Pois a presença dos WCS intensificou os picos das fases novas nos espectros analisados. As duas avaliações levarão a definir se existe incompatibilidade entre os componentes do compósito, considerando a cinética de reação e condições de superfície dos WCS.

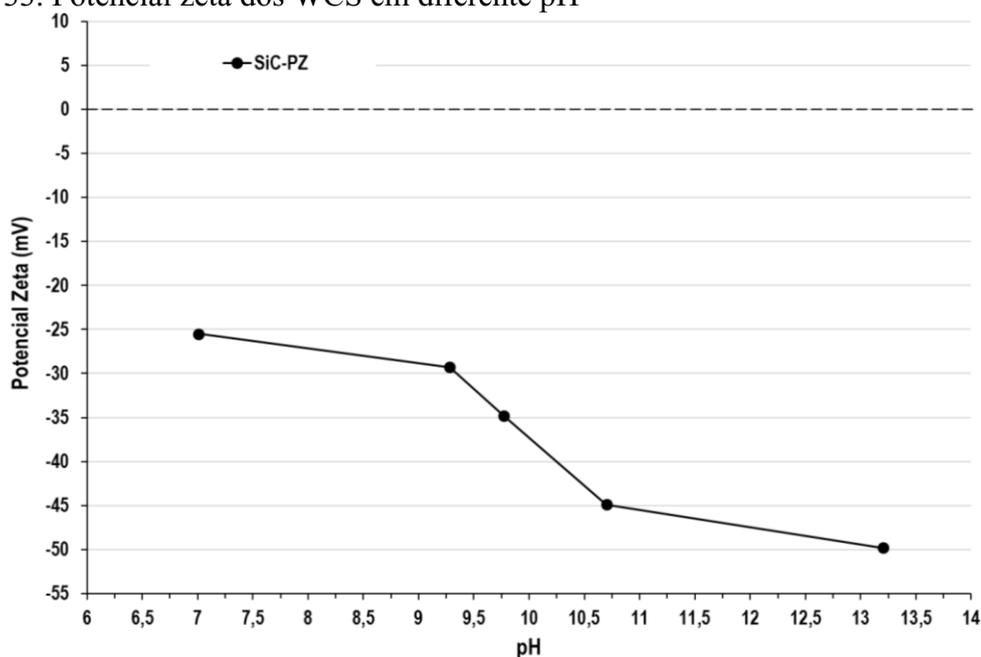
#### 7.2.4 Análise complementar sobre a Hipótese No. 2

Esta hipótese considera exclusivamente a interação dos WCS na solução ativadora em diferentes configurações de tempo e mistura, a fim de avaliar se em algum momento da síntese do compósito existem reações adversas, entre o meio e os WCS, que poderiam ter levado a algum tipo de desagregação do mesmo.

#### 7.2.4.1 Análise da estabilidade das partículas na hipótese N° 2

Inicialmente avaliou-se a estabilidade dos WCS na S. A. Desta forma, foi determinado o potencial zeta (PZ) dos WCS em diferentes valores de pH, conforme resultados apresentados Figura 33. Como pode ser observado, o ponto isoelétrico da dispersão de WCS ocorre em pH menores que os analisados. Nesse contexto, alguns autores reportaram que esse ponto ocorre em um pH próximo de 5,4 (RAJU *et al.*, 2015), enquanto outros indicam que em pH de 3,6 (ZHAI *et al.*, 2022). Desta forma, ambos estudos previamente mencionados dão suporte à seguinte informação: na faixa de pH avaliado, entre 7 e 13, e na solução ativadora (~14), os WCS apresentaram estabilidade, ao menos durante as 2 horas da análise e, possivelmente, não existe a tendência de aglomeração das partículas a longo prazo.

Figura 33. Potencial zeta dos WCS em diferente pH



Ainda que, poderíamos considerar que a dispersão dos WCS foi alterada progressivamente durante a produção do compósito geopolimérico (estado fresco da pasta), pois foram submetidos à: aplicação de energia ultrassônica, aplicação de energia mecânica (pelo misturador) e à aplicação de energia térmica (pela cura térmica do compósito). E ter uma distribuição diferente até o seu endurecimento do compósito. Desta forma, a estabilidade dos WCS também foi avaliada durante os processos em estado fresco anteriormente descritos, conforme resultados apresentados no item a seguir.

#### 7.2.4.2 *Análise visual da solução contendo WCS, na hipótese N° 2*

Nesta etapa, destaca-se que, apenas a S.A. com a incorporação de 0,50% de WCS foi avaliada, visto que a presença do MK poderia dificultar a visualização das partículas. Assim, foram identificadas algumas condições da suspensão nas etapas descritas a seguir:

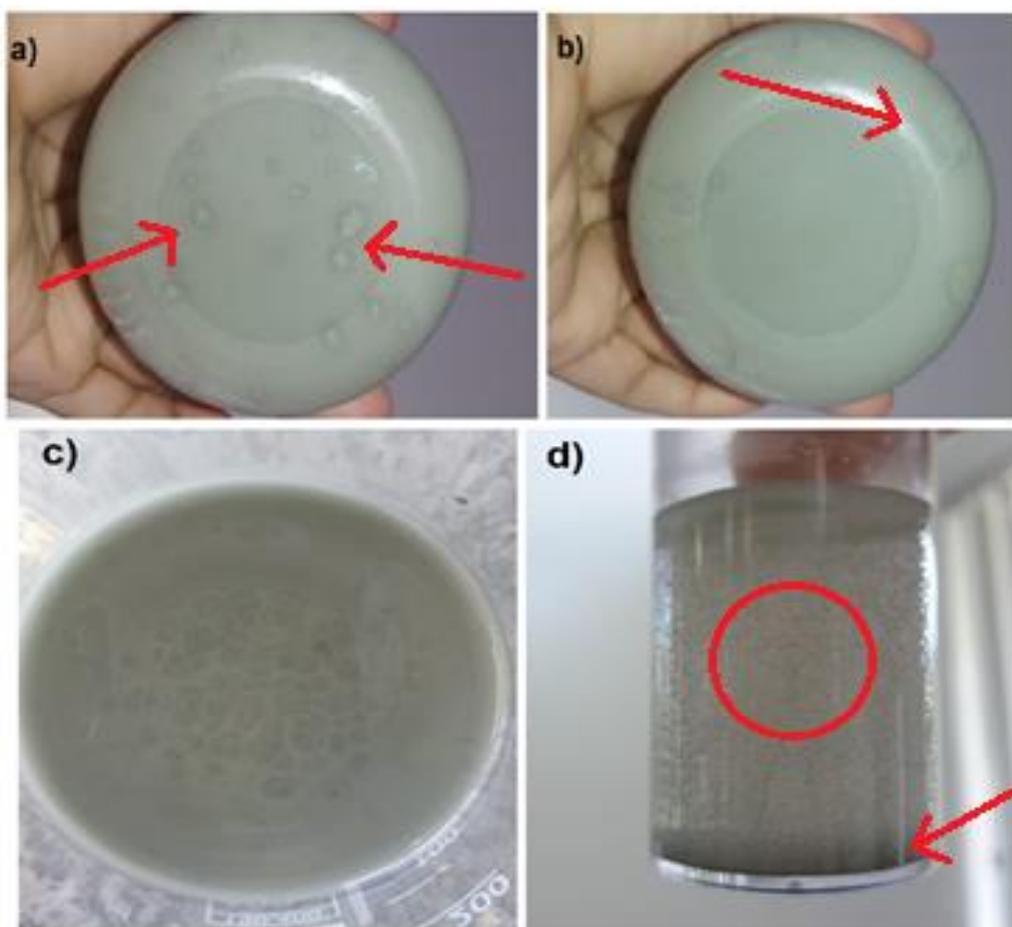
**Etapa 1: Antes e após a sonicação**, durante a qual é aplicada sonicação que desaglomera os possíveis aglomerados de WCS;

**Etapa 2: Mistura em alta potência**, em virtude da configuração do equipamento de compatibilização (10.000 rpm), a energia mecânica aplicada à mistura poderia melhorar a dispersão ou, contrariamente, levar à aglomeração dos WCS ao separar parte dos componentes (pois atua como uma centrífuga);

**Etapa 3: Cura térmica**, que promove aceleração nas reações de geopolimerização, que levam progressivamente à formação do gel geopolimérico e seu endurecimento, no qual são fixados os WCS;

A Figura 34 ilustra o estado dos WCS em algumas das etapas da sequência anteriormente descritas. Durante estas etapas, foi observado que (i) **a sonicação** é capaz de reduzir o número de aglomerações (comparar Fig.34a com Fig.34b); (ii) durante a **mistura em alta potência** também é aplicada energia térmica, pois o recipiente de mistura registrava aquecimento (Temperatura  $\pm 27^{\circ}C$ ); (iii) após a **cura térmica** (24 horas) os WCS de menor tamanho pareciam ficar estáveis e suspensos na S.A, enquanto outras partículas precipitaram no fundo do recipiente (Fig. 34d);

Figura 34. Modificação na aparência da S.A. com WCS (a) antes de sonicar, (b) imediatamente depois do processo de sonicção, (c) após misturar no misturador de alta potência e (d) depois de permanecer 24 horas na estufa a 60°C.



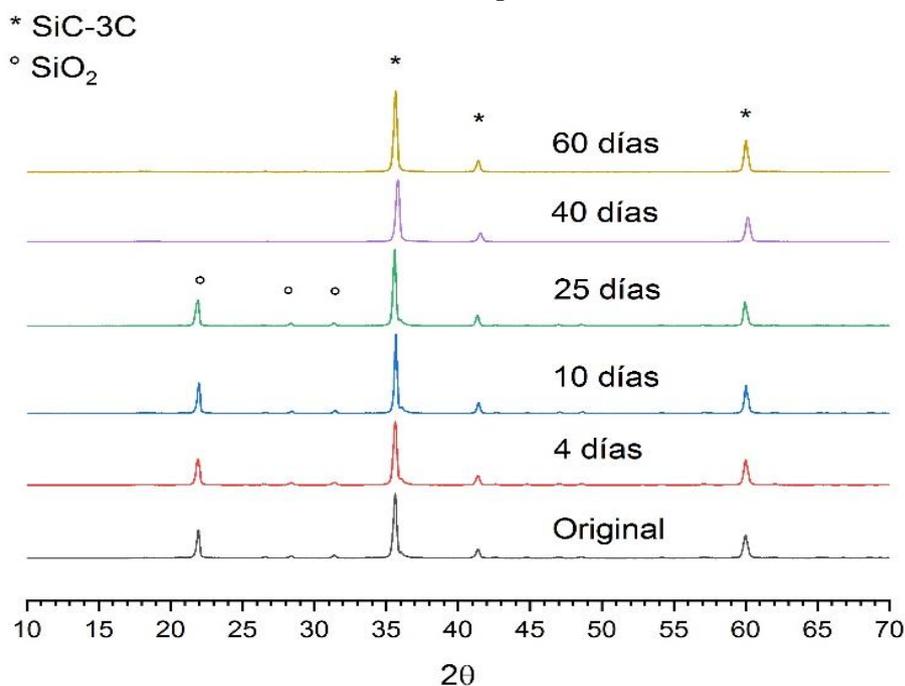
Após essa análise visual, pode-se afirmar que, ao final do processo de fabricação (24 horas), a maioria das partículas de WCS parece ter estabilidade na S.A. Além disso, considerando a presença do MK na mistura. Na tentativa de aprofundar esta análise, a estabilidade química dos WCS foi avaliada sob a difração de raios X e espectroscopia de infravermelho após longos períodos de imersão na S.A, com a intenção de identificar alguma mudança. Os resultados desta análise são apresentados a seguir.

#### 7.2.4.3 Análise do DRX sobre os WCS após imersão, na hipótese N° 2

As possíveis mudanças químicas nos WCS imersos na S.A foram avaliadas para diferentes idades. A solução ativadora, em agitação constante e a temperatura ambiente, continha os WCS. Eles eram extraídos, lavados com água destilada, centrifugados, filtrados e

secos para as idades indicadas. Assim foi possível realizar os ensaios de DRX e FTIR do material em pó. Os resultados de DRX são apresentados na Figura 35.

Figura 35. Espectro de DRX dos WCS com as fases presentes nos diferentes dias de imersão.



A partir da análise de DRX foi identificado o tipo de estrutura cristalina dos WCS:  $\beta$ -3C e a existência original de uma fase  $\text{SiO}_2$ , associada a impureza. Essa fase é comum ao processo de fabricação do SiC (PALMIERI *et al.*, 2008; HE *et al.*, 2013; PAN *et al.*, 2013; FIORENZA *et al.*, 2018), aparecendo como uma camada de espessura fina sobre os WCS de forma cristalina, ou preenchendo irregularidades no mesmo. Este óxido também pode ser registrado na forma amorfa, visualizada mediante MEV como material um rugoso na superfície dos WCS (ZHANG *et al.*, 2002; WEI *et al.*, 2009). Nesse contexto, para os WCS deste estudo não é possível afirmar que o  $\text{SiO}_2$  esteja homogeneamente distribuído na superfície dos nanomateriais, porém pressupõe-se que se essa fase foi consumida/transformada é porque encontra-se próxima à superfície.

Na Figura 35 observa-se que os picos associados ao  $\text{SiO}_2$  foram atenuados após 25 dias de imersão na S.A e, até os 60 dias, estes não existiam. Com base nesses resultados, sugere-se um possível processo de dissolução promovido pela presença de NaOH no meio aquoso, que levaria ao consumo do  $\text{SiO}_2$  do SiC. De modo comparativo, Andrews *et al.* (2007) e Hermann *et al.* (2014) utilizaram diferentes concentrações de NaOH, 1 M e 50% em massa do SiC, respectivamente, para atacar cerâmicas a base de SiC. Ambos observaram um processo de corrosão na superfície caracterizado pela dissolução do Si e a formação de silicatos solúveis na

superfície do SiC. A cinética desse ataque dependeria da concentração do NaOH e da temperatura. Como resultado, após o ataque, o desempenho mecânico teve redução de valores. Ambos os autores também ressaltaram que o carbono localizado na borda da estrutura cristalina do SiC não registra um processo de dissolução nestas condições. Assim, a dissolução constitui a principal forma de corrosão no SiC.

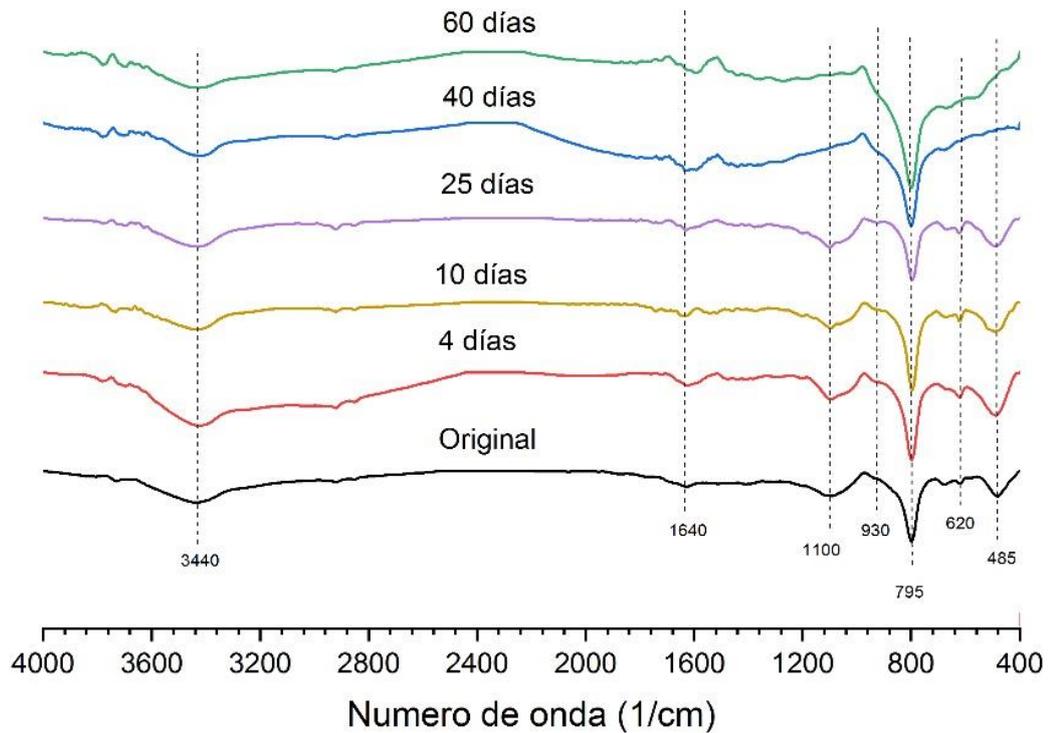
Entretanto, para este estudo é o SiO<sub>2</sub> estando na superfície do SiC ou em algumas regiões dos mesmos, viu-se solubilizado pela concentração de íons alcalinos no meio e a temperatura (KARKANAS *et al.*, 2000; HEDENQUIST e ARRIBAS, 2017). Este fato que ocorre devido à presença de NaOH dissolvido na água que se separa nas suas moléculas de base. Porém, enquanto não exista um fluxo de água no sistema que tente sair da amostra a formação de grupos silicatos ficará nas proximidades da superfície dos WCS que, estarão “presos” numa pasta que reagem continuamente (S.A. e MK). Como consequência da interação do SiO<sub>2</sub> com os grupos de silicatos da S.A os WCS podem ver-se restritos e limitados pela química circundante, novas grupos químicos anexados a sua superfície ou promover a separação destes pela distribuição deles na pasta (SEIDEL *et al.* 1990; DUPUIS *et al.*, 2020).

Para complementar a análise de DRX, também foi realizado o ensaio de FTIR com o intuito de elucidar as ligações entre o SiO<sub>2</sub> e SiC.

#### 7.2.4.4 Análise de FTIR sobre a hipótese N° 2

A análise de FTIR foi realizada nas mesmas condições de imersão que o DRX. Na Figura 36 são comparados os espectros nos diferentes tempos de imersão e secagem. Nos espectros é possível identificar a banda característica do SiC (795 cm<sup>-1</sup>) (CHEN *et al.*, 2012; LU *et al.*, 2022), e as principais vibrações de ligações do tipo Si-O (485 cm<sup>-1</sup>, 550-780 cm<sup>-1</sup>) (FU *et al.*, 2019; FANG *et al.*, 2021) correspondentes a vibrações de flexão, de natureza solúvel. Também se identifica a vibração das ligações Si-O-Si, próxima de 1100 cm<sup>-1</sup>, representando alongamentos assimétricos. Além disso, constata-se a atenuação da banda em 1100 cm<sup>-1</sup> atribuída ao SiO<sub>2</sub> após 40 e 60 dias de imersão dos WCS na S.A. Esse comportamento está de acordo com os resultados de DRX previamente apresentados.

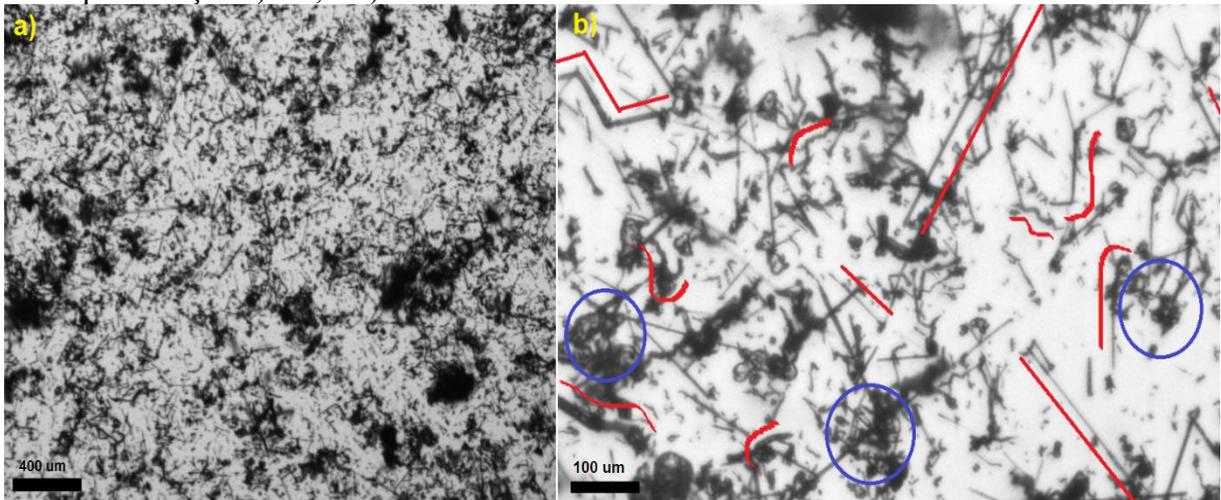
Figura 36. Evolução dos espectros de infravermelho para diferentes idades de imersão dos WCS



#### 7.2.4.5 Análise microscópica sobre a hipótese N° 2

Acompanhado do estudo de imersão foram adquiridas imagens da dispersão e da superfície dos WCS nas diferentes etapas nomeadas anteriormente. Inicialmente, é apresentada uma visualização geral dos WCS diluídos na água, Figura 37a, obtidas mediante microscópio ótico. Como resultado, observa-se uma grande variedade de formatos das partículas (indicados em vermelho) e a existência de aglomerados (indicados em círculos azuis na Figura 37b), embora tenha sido aplicado o processo de sonicação.

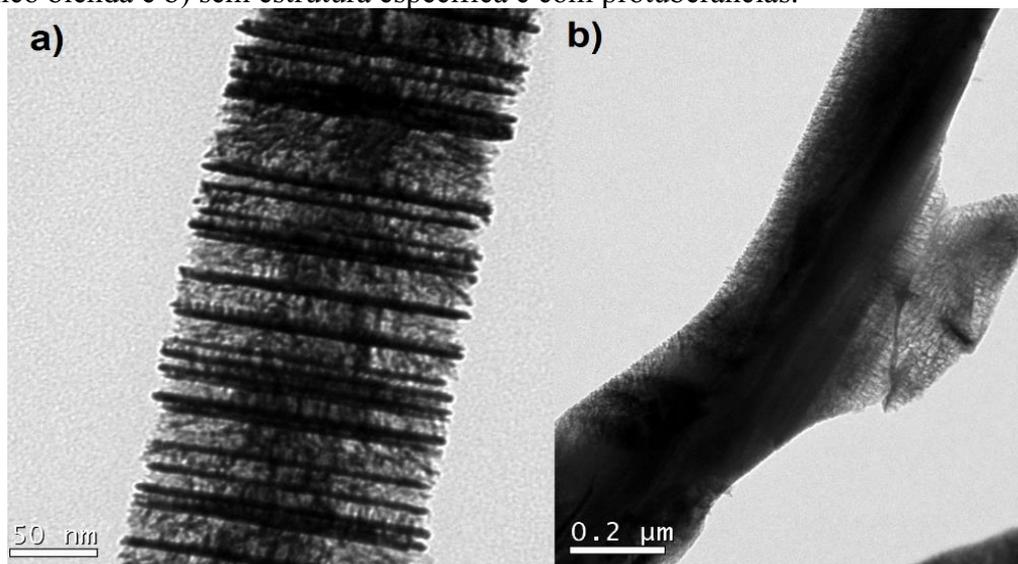
Figura 37. Aspecto dos tipos de WCS in natura sob o microscópio óptico (em meio aquoso), uma aproximação a) 4X, e b). 10X.



Na MET, uma inspeção visual ampliada dos WCS, que foram diluídos na água e gotejados em um grid de carbono (e posteriormente secados), permite observar diferentes configurações geométricas. Foram encontrados WCS de configuração regular, caracterizados por estruturas cristalinas do tipo zinco blenda (Figura 38a) e planos paralelos sequenciais fixados a um nanofio (SUN *et al.*, 2002; FU E WANG, 2019). Entre estes planos, observa-se um material sem forma, nos extremos simétricos do nanofio e de diferente densidade (pela coloração mais clara) ao SiC da Figura 38a, o qual pode corresponder a SiO<sub>2</sub>.

De acordo com Fiorenza *et al.* (2018), o SiO<sub>2</sub> favorece as propriedades eletrônicas dos WCS e é muito comum encontrá-lo sobre o SiC. Porém, nem todos os WCS apresentaram este aspecto. Também foram obtidas imagens de WCS com uma superfície uniforme e com forma de protuberâncias irregulares, como pode ser observado na Figura 34b. Imagens semelhantes foram obtidas por Li *et al.* (2014). Estas irregularidades podem ser atribuídas aos defeitos nomeados por Choi e Lee (2000) e Dhage *et al.* (2009), como um polimorfismo do SiC.

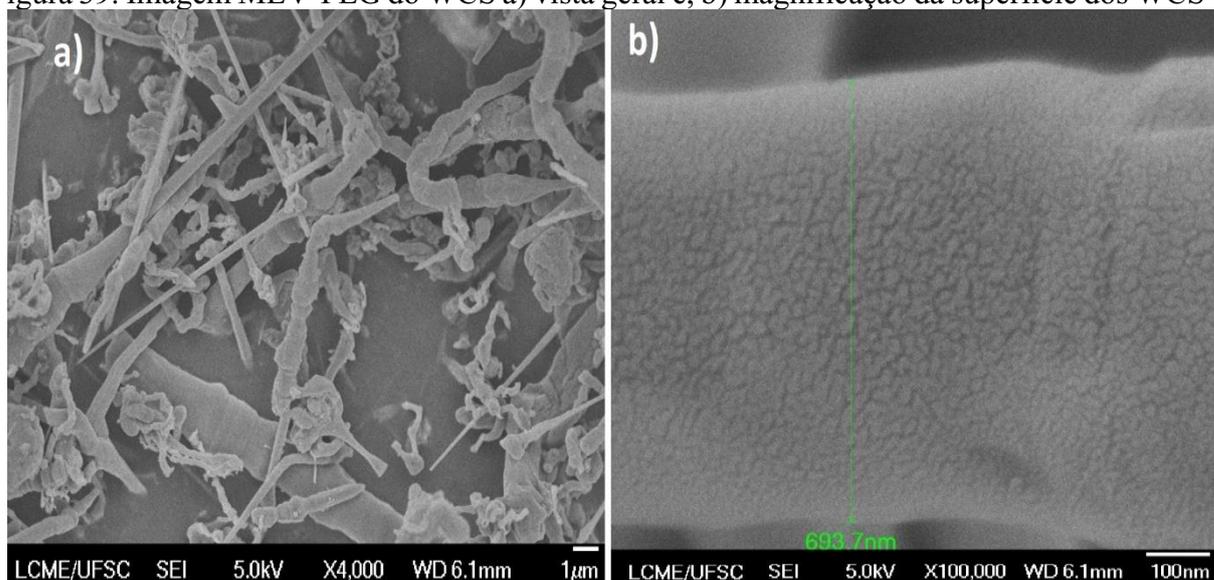
Figura 38. Tipos de WCS sob o microscópio eletrônico de transmissão (MET). a) estrutura zinco blenda e b) sem estrutura específica e com protuberâncias.



Adicionalmente foi captada a geometria e superfície dos WCS com a técnica do MEV de alta resolução (MEV-FEG), apresentados na Figura 39, da qual podemos discutir que o aspecto da superfície dos WCS é poroso. Neste sentido, pela comparação de imagens MET/HRTEM de Dhiman *et al.* (2011), Dai *et al.* (2015), Zhou *et al.* (2020) e Liv *et al.* (2022) foi identificado que esta superfície poderia corresponder à formação de  $\text{SiO}_2$  que acontece inerentemente após resfriamento do processo de fabricação dos WCS que amostras de SiC similares e que pode alcançar até 1 nm de espessura (BECHELANY *et al.*, 2007), sendo dificilmente visualizada quando não se tem alta resolução das imagens da MET. Ainda que, Kang *et al.*, (2021) apontam que pode registrar-se espessuras de  $\text{SiO}_2$  entre 3 e 10 nm, em função da temperatura de sinterização.

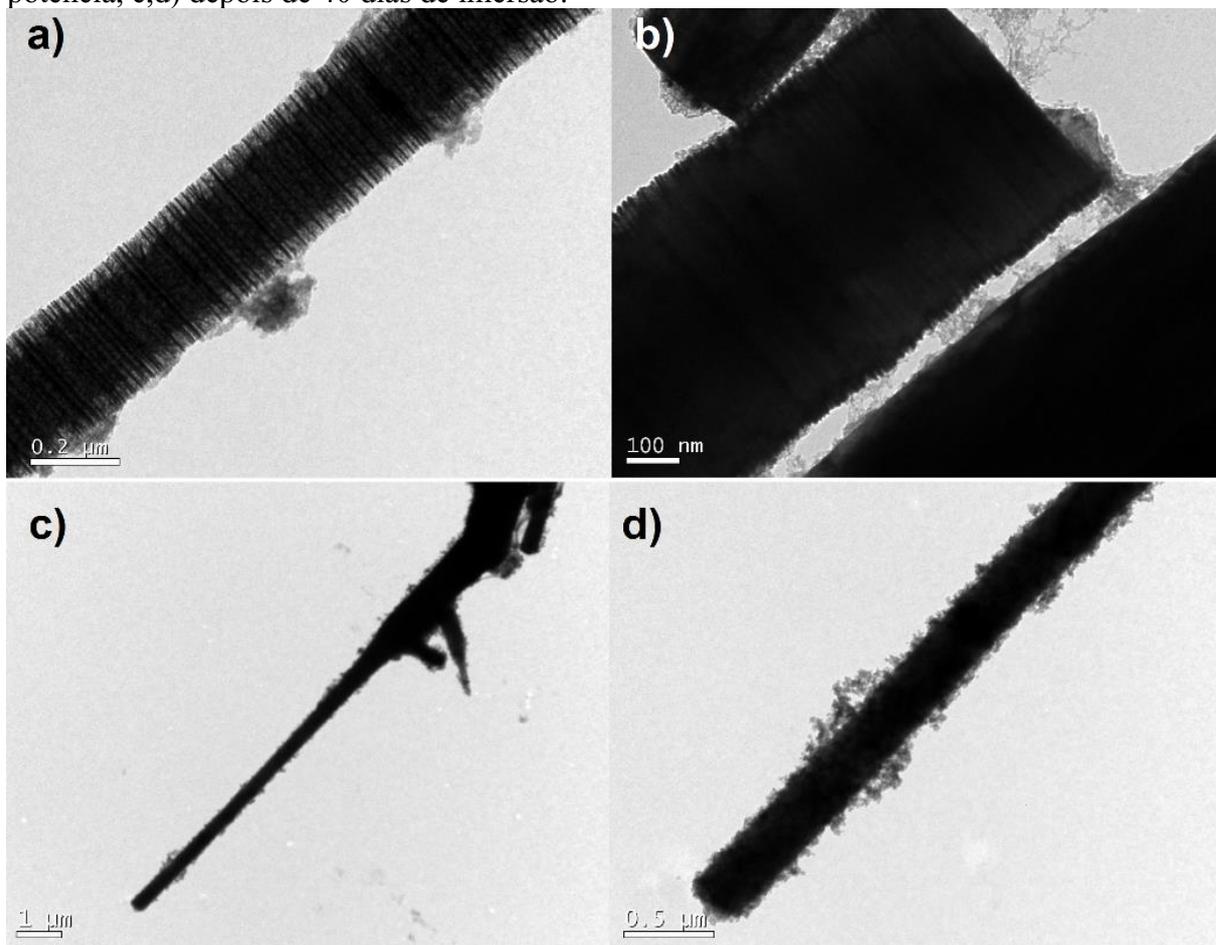
Acrescentando à informação do aspecto da superfície, foi confirmado com o MEV-FEG que os WCS estavam constituídos de muitos defeitos na estruturação do cristal, como sua orientação e espessura (CHOI e LEE, 2000; FU e WANG, 2019), este cenário gera dúvidas sobre a homogeneidade do efeito de nucleação heterogênea na matriz. Porém, calculando a área superficial específica (ASE) dos WCS, via adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$ , foi obtido o valor de  $12,55 \text{ m}^2/\text{g}$ , um valor 45% maior que a ASE das partículas do MK.

Figura 39. Imagem MEV-FEG do WCS a) vista geral e, b) magnificação da superfície dos WCS



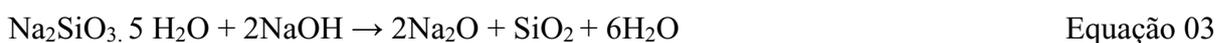
Considerando o modo de preparo da solução (Etapa 1 e 2 do item 7.2.4.2), também foram adquiridas imagens dos WCS em microscópio eletrônico de transmissão nas diferentes etapas. Após o primeiro contato dos WCS com a solução ativadora, registrou-se a Figura 40a,b, onde é possível observar que um material “desconhecido” se aglomera na superfície dos WCS. Após 40 dias de imersão na S.A., constata-se que este material envolveu completamente a superfície dos WCS, como pode ser observado na (Figura 40c,d).

Figura 40. Contorno dos WCS em diferentes estados: a,b) após sonicação e mistura de alta potência, c,d) depois de 40 dias de imersão.



Ao não ser possível a realização do EDS sobre a superfície dos WCS, foram relacionados os componentes participantes da análise: o SiC + SiO<sub>2</sub> (os WCS) e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5 H<sub>2</sub>O + NaOH (A Solução Ativadora –S.A.). Assumindo que esta interação é superficial, é o SiO<sub>2</sub> quem reage com a S.A. Foram estabelecidas as seguintes equações:

(Equação de equilíbrio de componentes da solução ativadora)



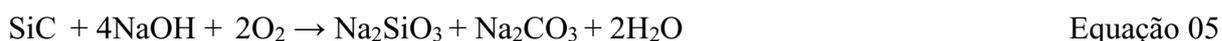
(Equação de equilíbrio de interação do Na<sub>2</sub>O com o SiO<sub>2</sub>)



Esta consideração de análise se faz válida pelos comentários de Andrews *et al.* (2007) e Hermann *et al.* (2014) sobre a formação de fases silicatos nas bordas do SiC e pelas observações no contorno na Figura 40a, onde o óxido Na<sub>2</sub>O encontra-se “livre” e será quem

promoverá uma reação de neutralização. E se comporta como o composto de maior fração molar (KIKUCHI *et al.*, 2016). Essa interação formará um novo silicato de sódio, representado em suas fórmulas químicas da Equação 04.

(Caso a interação seja entre o Si da borda com o NaOH, em presença de temperatura, poderíamos ter)



Em quaisquer das opções de interação possíveis um silicato sódico terá lugar como produto da reação (corrosão), sendo um deles na forma de ortosilicato e outro na forma de trissilicato. Dessa forma, ficariam adsorvidos na superfície dos WCS. Contudo, uma vez que estes silicatos são solúveis em água, sua ausência nos espectros de DRX e FTIR pode ser justificada pelo fato de que as amostras foram imersas na S.A e, além disso, foram lavadas com água destilada para realização dos ensaios de DRX e FTIR. Todavia, poderíamos associar que, quando o MK faz parte do sistema, a formação do gel geopolimérico (N-A-S-(H)) acontece nas proximidades dos WCS. Por possuírem maior área superficial que as partículas do MK, os WCS atraem a S.A. que, por sua vez, reage progressivamente com o MK.

Assim, esta reação atua como uma camada envolvente para o crescimento do gel. Um evento simultâneo às reações de dissolução e condensação nas partículas do MK. Tudo o anterior, levaria à afirmação que os WCS atuam como pontos de nucleação, ainda que esta camada não condiciona a atuação dos WCS.

De maneira análoga, o silicato de sódio que é aplicado como selante sobre a superfície de concretos reage com a portlandita  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  e forma o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (THOMPSON *et al.* 1997), fato que restringe a penetração de cloretos e diminui a absorção da água (MEDEIROS *et al.*, 2012). Assim, este silicato de sódio continua a reagir com as partículas de MK dispersas, o que levaria à formação de produtos de reação, desde idades iniciais, entorno dos WCS.

Conclui-se que, ainda com uma degradação na superfície dos WCS, definida pelo consumo de  $\text{SiO}_2$  que protegia os WCS, a própria presença deles foi capaz de promover reações locais que levaram a incrementos no fluxo de calor, na condutividade térmica e propriedades mecânicas nos primeiros dias. Com essa análise global pode ser indicado que a hipótese N°.2 é inválida e os leves decréscimos na resistência mecânica intergrupal das amostras que contém WCS se deve exclusivamente ao surgimento de fases que provocaram a perda de resistência da

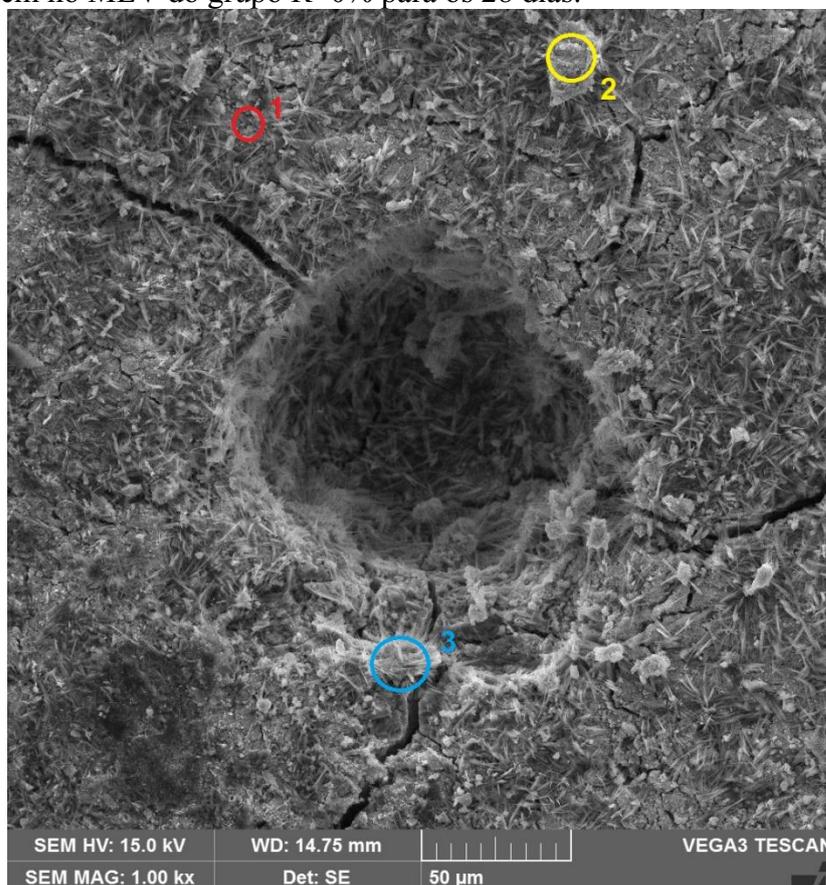
matriz de referência e ao teor excessivo dos WCS que não foram bem dispersos (como no caso do grupo R+0.50%).

#### 7.2.5 Análise via Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do compósito

Foram obtidas as imagens para o grupo R+0% com 28 dias, que permitiram visualizar o seu estado. Na Figura 41, verifica-se que a extensão superficial de eflorescência para os 28 dias e a presença de fissuras convergem para um poro aberto, fissuras que não são visíveis ao olho.

Em detalhe, na imagem podem ser identificadas 3 fases diferentes que, com auxílio do EDS, permitiram detectar sua composição estimada, quais sejam (i) uma possível fase do gel N-A-S-(H) (indicado na área em vermelho -ponto 1), como matriz continua; (ii) um ninho de eflorescência, que teve uma concentração no ponto 3 (círculo azul) e se apresenta como filamentos brancos curtos por toda a superfície; e, (iii) uma parte cristalina com aparência porosa de composição similar ao gel, com pouca presença e de aparência rugosa e arredondada (indicada em amarelo-ponto 2).

Figura 41. Imagem no MEV do grupo R+0% para os 28 dias.



Os resultados de EDS realizados sobre os pontos 1, 2 e 3 (destacados na Figura 41) estão ilustrados, a seguir, nas Figura 42, 43 e 44, respectivamente. Para o ponto 1, uma área “livre de efluorescência” foi registrada no espectro 1 da Figura 42, que permitiu definir uma proporção de Si:Al de 2,23 e uma proporção de Na:Al de 1,57. Relativo ao ponto 2, a partícula de aparência porosa e isolada define proporções de Si:Al de 1,75 e de Na:Al de 1,44. Acompanhando as indicações de Duxson *et al.* (2005a), quando a relação Si:Al é definida por valores próximos a 1,9 podem ser desenvolvidas melhores cadeias poliméricas que indicariam maior densidade neste sistema, assim, o ponto 1 e o ponto 2 seriam produtos de reação, porém com configurações poliméricas diferentes (DAVIDOVITS, 1991; DUXSON *et al.* 2005b). O EDS do ponto 3 (Figura 44) confirmou a composição típica do carbonato sódico – Na, C, O.

Figura 42. Espectro EDS para o ponto 1 da Figura 41.

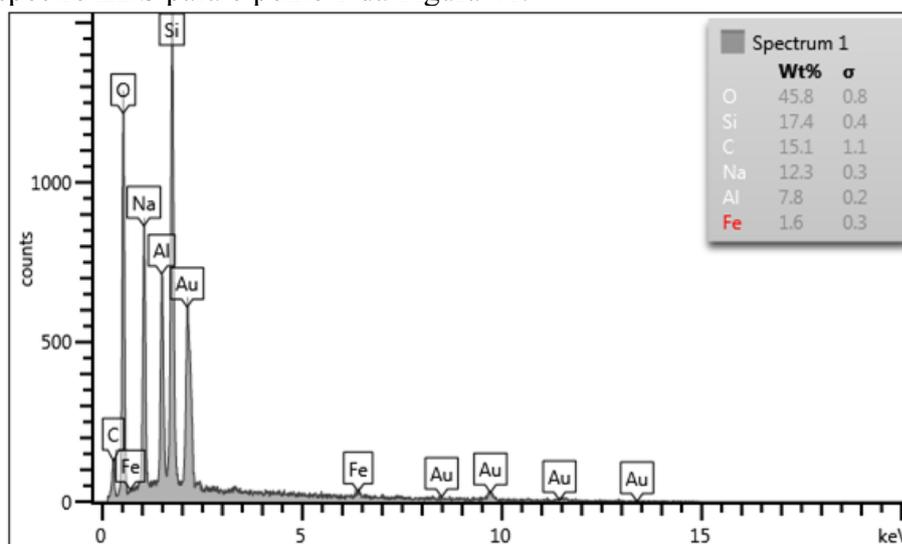


Figura 43. Espectro EDS para o ponto 2 da Figura 41.

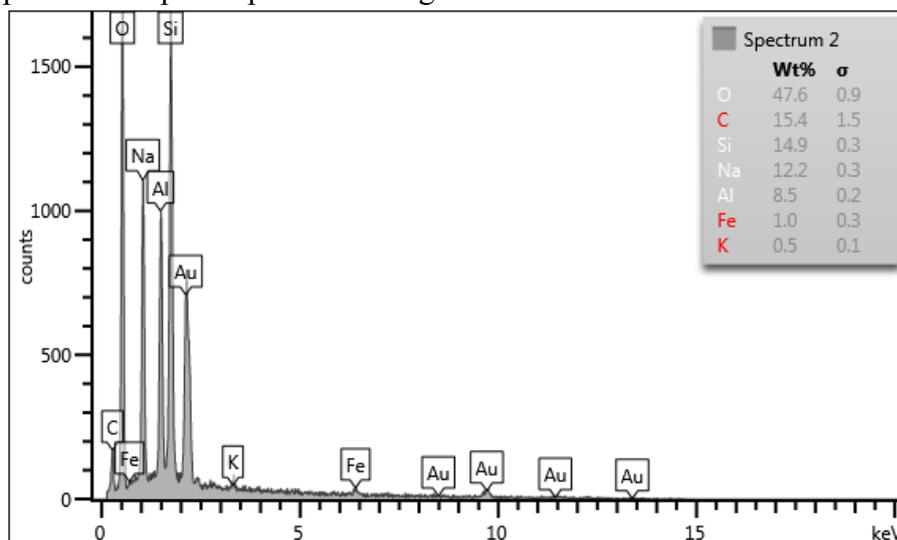
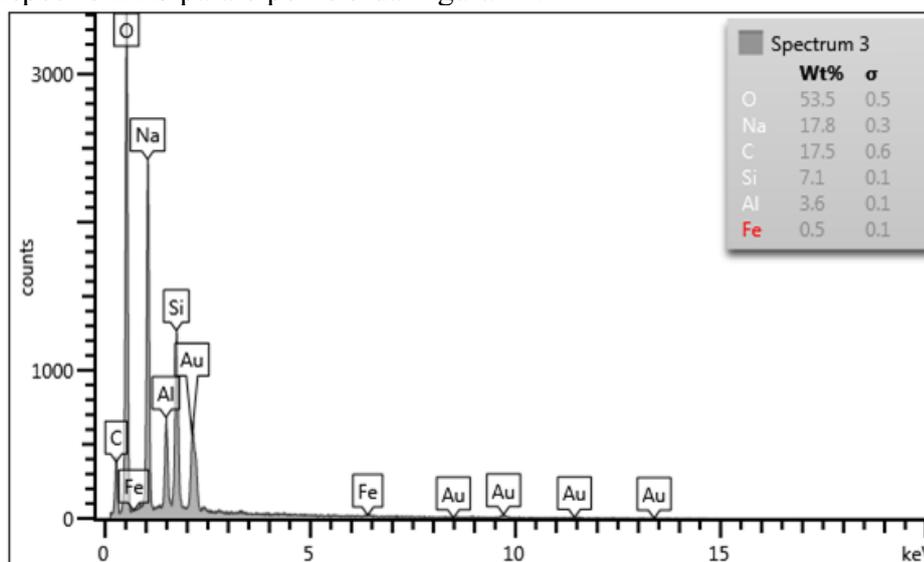
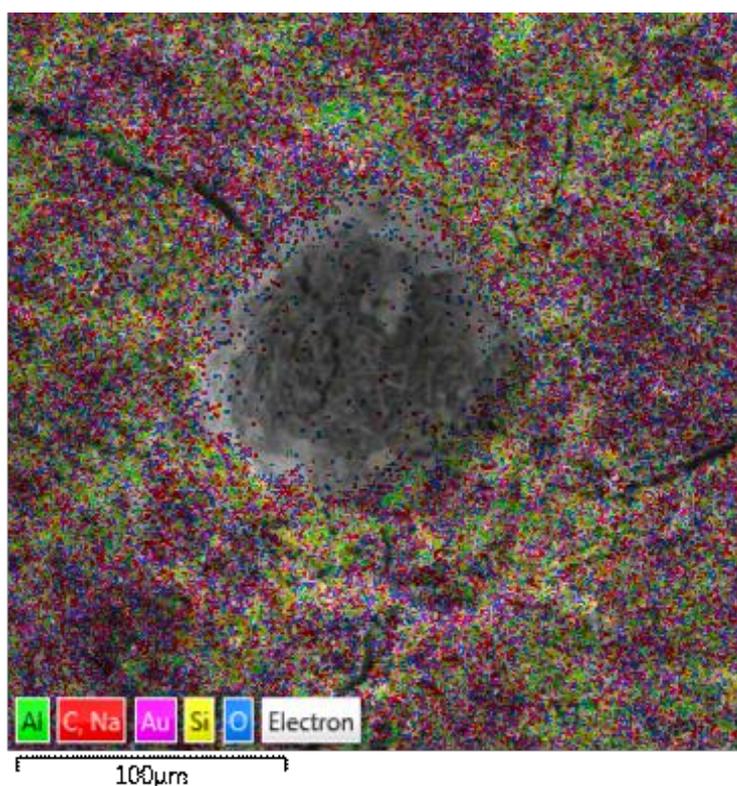


Figura 44. Espectro EDS para o ponto 3 da Figura 41.



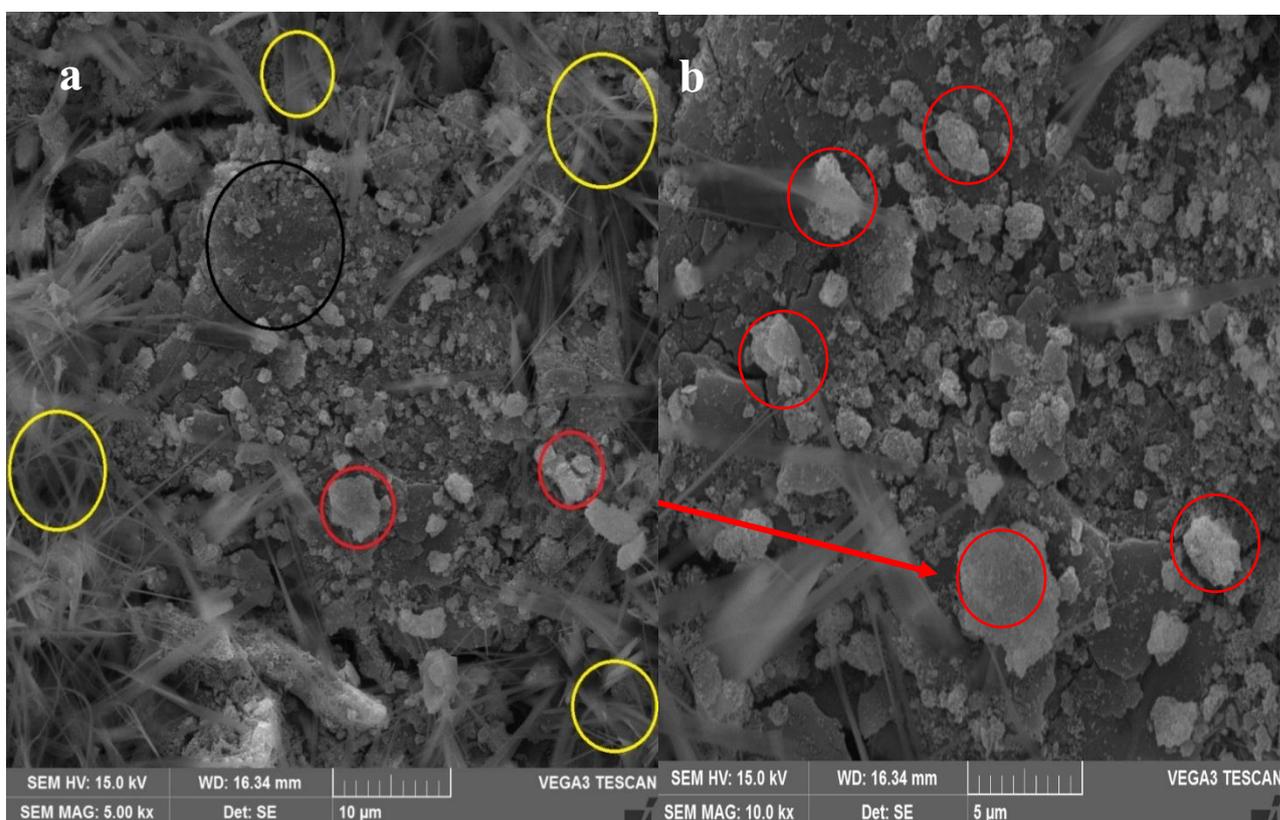
Na Figura 45, pode ser vista a distribuição de átomos na amostra da Figura 41, que permite enxergar em contraste de cor a extensão da efluorescência, pelas cores em vermelho. No centro da imagem, o plano de fundo do vazio não permite registrar a incidência do feixe de luz e por isso carece de coloração indicada. Para as áreas de tonalidade verde, são identificados produtos de reação.

Figura 45. Imagem EDS indicando a distribuição de átomos especificados para a amostra R+0%.



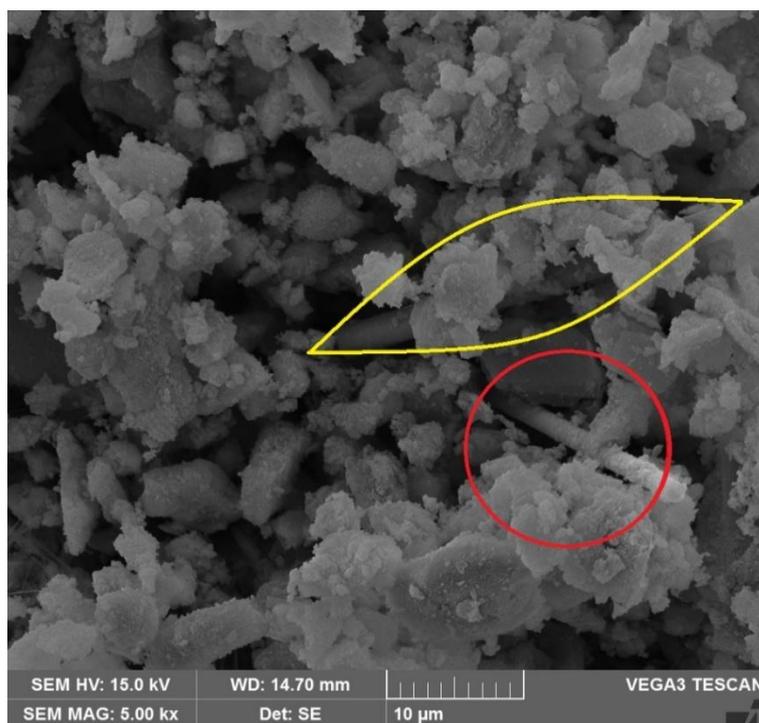
Em outra imagem registrada com um aumento na magnitude, é possível verificar a geometria da sais da efluorescência, na Figura 46, que constitui a fase do carbonato sódico, sendo representada como pequenos fios brancos dispersos, encontrados desde os 14 dias em baixo teor nos espectros de DRX. Assim mesmo, foram identificadas partículas de tendência esférica, superfície irregular e menos densas que a matriz geopolimérica (pela tonalidade em cinza), consideradas como a fase zeólita, pelas indicações similares obtidas de Zhang *et al.* (2021a) e Zhang *et al.* (2021b).

Figura 46. Imagem de MEV para grupo R+0% com ampliação de 5000X na parte a). onde coexistem a efluorescência (em círculos amarelos), a matriz geopolimérica (em círculo preto) e minúsculas partículas espalhadas associadas como zeólitas (em círculo vermelho), com região aproximada na parte b).



Para aumentar a probabilidade de identificação de alguns WCS, foi realizado um MEV sobre o compósito com maior teor de adição (R+0.50%). Com as imagens resultantes, foi possível distinguir um ponto de aglomeração de WCS (pela cor verde obscuro na superfície) que demonstrou uma irregularidade na superfície dos WCS e do qual foi obtido a Figura 47. Dois WCS foram identificados (em destaque amarelo e vermelho na Figura 47) parcialmente presos e parcialmente isolados.

Figura 47. Magnificação do ponto na amostra contendo WCS e S.A.



Todas as imagens obtidas pelo MEV permitiram concluir que a matriz do compósito fabricado, para seus 28 dias, apresentou fissuras estendidas na superfície, grande extensão da eflorescência e desagregação que não era possível de enxergar sem o auxílio da técnica empregada. Assim, desta forma foram executados outros ensaios alternativos para validar se em outras condições de matriz os efeitos dos WCS sobre a matriz seriam capazes de aprimorar o desempenho mecânico e manter ele ao longo do tempo, a continuação são apresentados estes novos resultados.

## 8 RESULTADOS E DISCUSSÕES DA MATRIZ ALTERNATIVA OU SECUNDÁRIA

Nesta seção, foi avaliado o desempenho do compósito alterando-se a origem do metacaulim. Desta vez, empregou-se um metacaulim calcinado em laboratório, com uma dosagem alternativa da solução ativadora. Em outras palavras, utilizou-se uma matriz diferente com novas condições de cura, porém incorporando os mesmos teores de WCS. Para estas novas amostras, foram aplicados os mesmos ensaios e os resultados são discutidos com base na similaridade ou divergência respeitante à matriz anterior.

### 8.1 Resultados de caracterização

#### 8.1.1 Composição química e granulometria do novo precursor, comparações

Adquirido pela doação de uma empresa da região Sul, o novo precursor foi obtido da calcinação de um caulim a temperatura de 800°C durante 1 hora. O material resultante foi peneirado na malha No. 50  $\mu\text{m}$  pois foram detectados alguns grumos no pó após calcinação. Este novo precursor será denominado MK2, enquanto o metacaulim comercial inicialmente empregado será MK1. A aparência de ambos os precursores é comparada na seguinte Figura 48. A composição química do MK2 é indicada na Tabela 14.

Figura 48. Aspecto visual do metacaulim inicialmente usado (MK1) (a) e do novo metacaulim a ser usado (MK2) (b).



Tabela 14. Composição química do metacaulim obtido por calcinação (MK2) e do anterior metacaulim comercial utilizado (MK1)

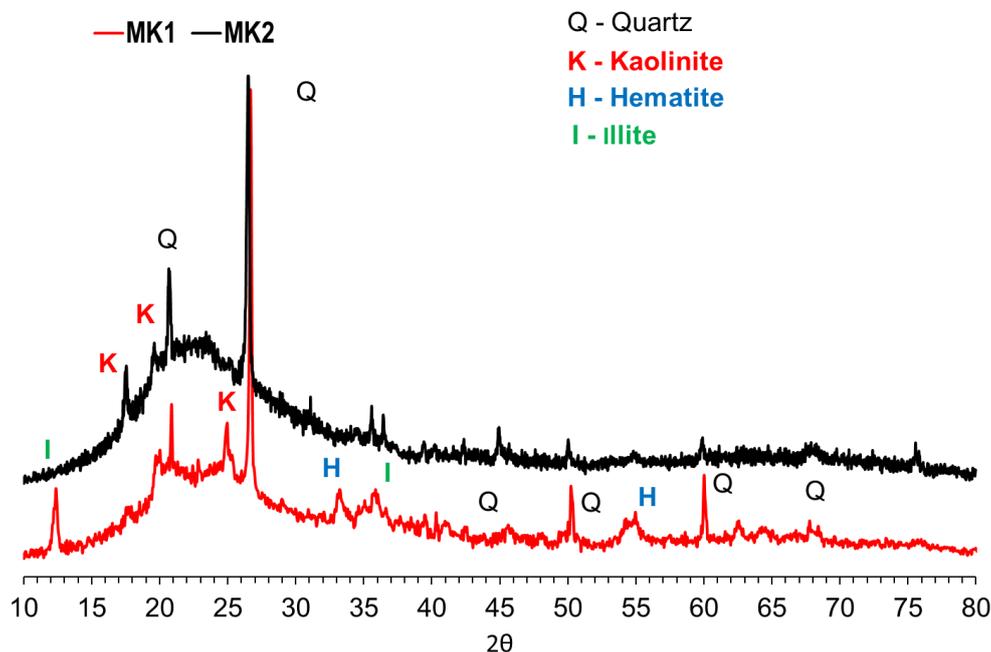
<b>COMPOSIÇÃO</b>	<b>% EM</b>	<b>% EM</b>
<b>QUÍMICA</b>	<b>MASSA</b>	<b>MASSA</b>
	<b>(MK2)</b>	<b>(MK1)</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	56,4%	51,3%
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	42,4%	38,3%
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,4%	7,2%
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,67%	1,0%
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,020%	1,63%
<b>MnO</b>	0,010%	0,20%
<b>Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,013%	-
<b>BaO</b>	0,040%	-
<b>PbO</b>	0,010%	-
<b>SrO</b>	0,010%	0,010%
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,004%	0,20%
<b>Outros</b>	0,086%	0,18%

Fonte: LabValores (2021).

Este novo precursor possui uma proporção em massa de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> equivalente a 1.33, o que não é muito diferente do precursor inicial, então quimicamente tem composições similares, exceto pela presença de maior impureza de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no MK1.

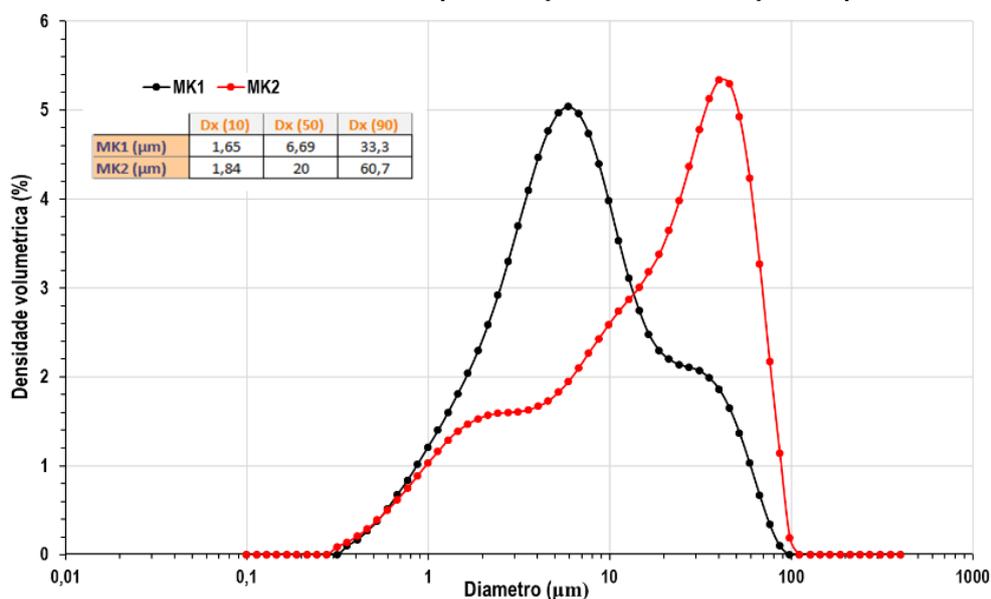
A reatividade dos precursores também foi estimada mediante o Software Staq, quem estima a área sob a curva de cada espectro de DRX. Esta reatividade está associada a maior grau de amorfismo e conseqüentemente a maior grau de reatividade (ROCHA, 2005), isso também considerando as possíveis impurezas, que são presentes em maiores quantidades no MK1. Este precursor (MK1) estimou uma área de 10180.06, enquanto MK2 estimou 12818.06 pontos. Essa diferença pode gerar mudanças na formação de produtos de reação.

Figura 49. Espectro de DRX para os dois precursores: MK1= metacaulim da matriz anterior, MK2= metacaulim da nova matriz.



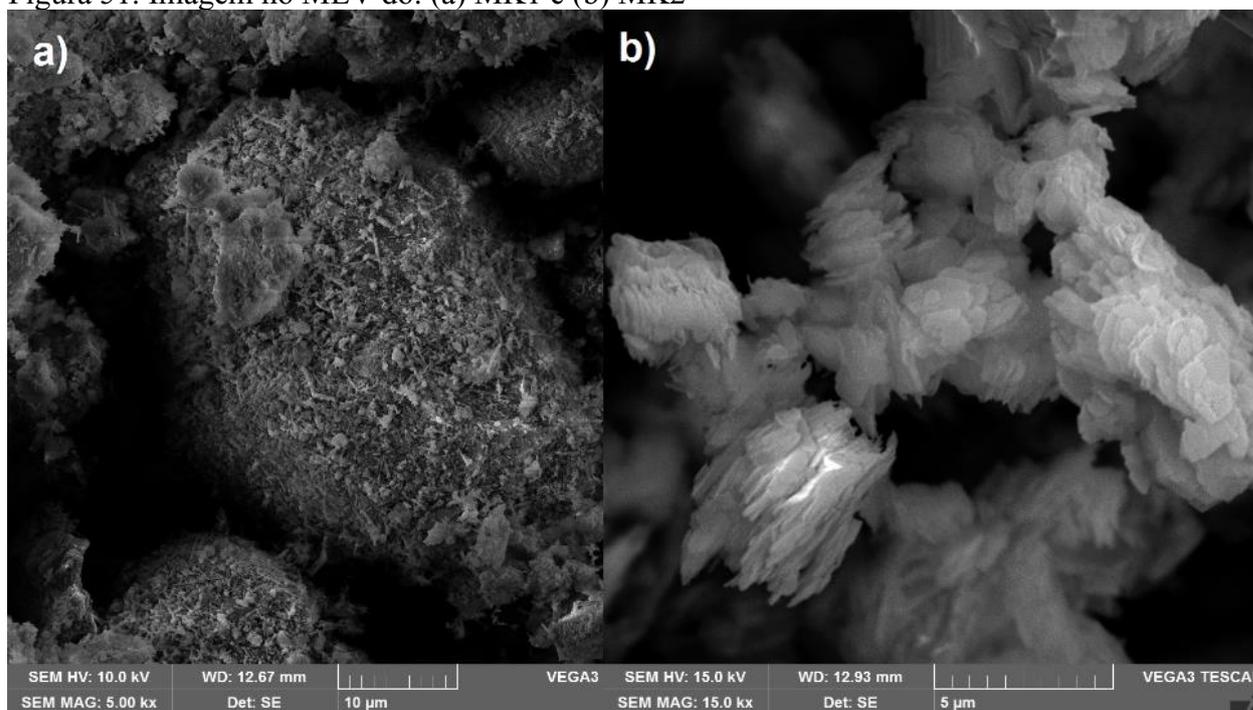
A granulometria de ambos os precursores é comparada na Figura 50, com as especificações de distribuição de partículas para 10%, 50% e 90% da amostra. Pelo que pode ser observado na distribuição granulométrica, o MK1 possui 50% das suas partículas com tamanho de 6,7  $\mu\text{m}$ , aproximadamente, enquanto o MK2 possui 50% das partículas com tamanho de 20  $\mu\text{m}$ .

Figura 50. Granulometria dos metacaulim e especificações de distribuição de partículas



Por meio do ensaio de MEV, feitos para ambos os materiais (Figura 51), o tamanho de partícula também pode estar associado à disposição dos grãos de MK2, que se aproxima de um empilhado de unidades com formato hexagonal, típica do metacaulim. Em contrapartida, os grãos de MK1 apresentam-se em forma mais arredondada.

Figura 51. Imagem no MEV do: (a) MK1 e (b) MK2



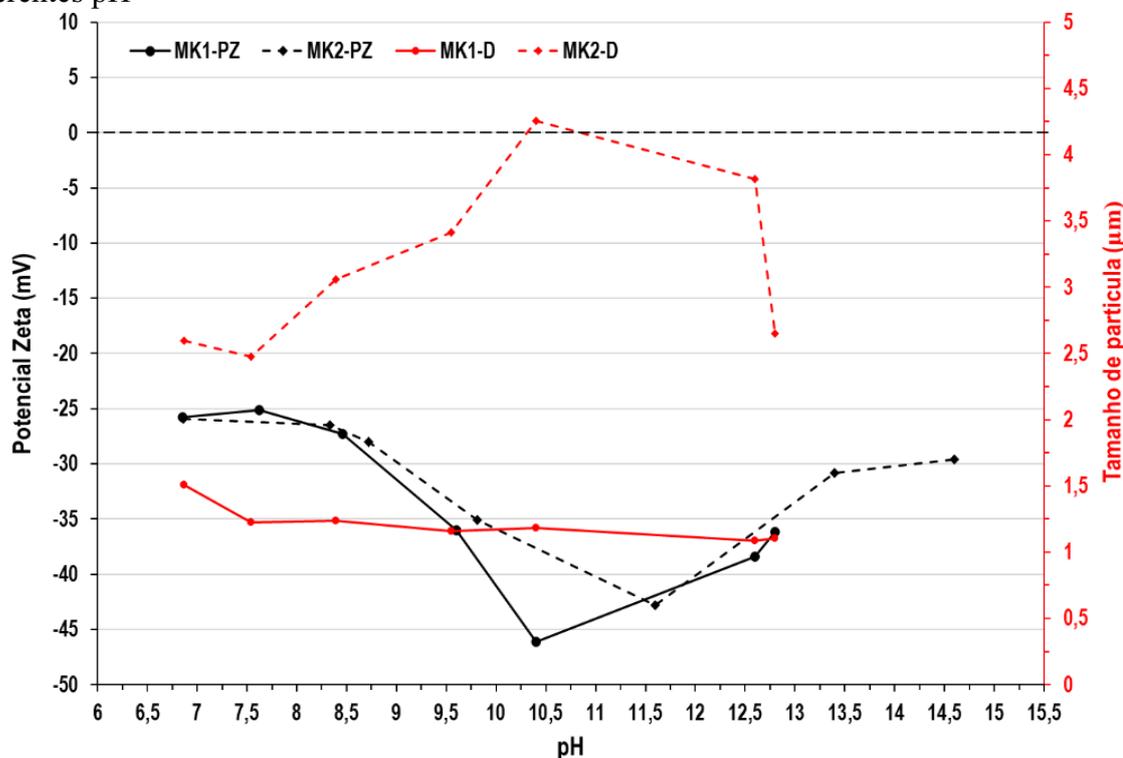
### 8.1.2 Potencial Zeta dos precursores (MK1 e MK2)

O ambiente no qual acontecem as reações típicas da geopolimerização é totalmente alcalino. Nesta ocasião, foi analisado o comportamento do potencial zeta de ambos metacaulim e o tamanho de partícula em diferentes pH (titulação potenciométrica), com o fito de identificar se, durante a mudança, esse ambiente promove a aglomeração de partículas ou a instabilidade da suspensão. Baseados na Figura 52, foram registrados a partir do pH próximo da água (pH = 7) deionizada até pH próximo de 14 (máximo valor realizado no ensaio).

Com base nas referências bibliográficas, foi identificado que o ponto isoelétrico (potencial zeta igual a zero) de partículas de MK normalmente acontece para valores de pH menores que 4,5. Para meios com pH superior a este valor, modificado pela presença de aditivos, o potencial zeta se torna mais negativo (NAVARRO-BLASCO *et al.*, 2014; MALTA *et al.*, 2021), ou seja, a carga superficial das partículas mantém—as afastadas umas das outras.

Com isso, a dispersão do MK no ambiente alcalino não é prejudicada, o que pode ser constatado pela similaridade de distribuição referente ao MK1 e MK2.

Figura 52. Curva do Potencial Zeta (PZ) e tamanho de partículas (D) para MK1 e MK2 em diferentes pH

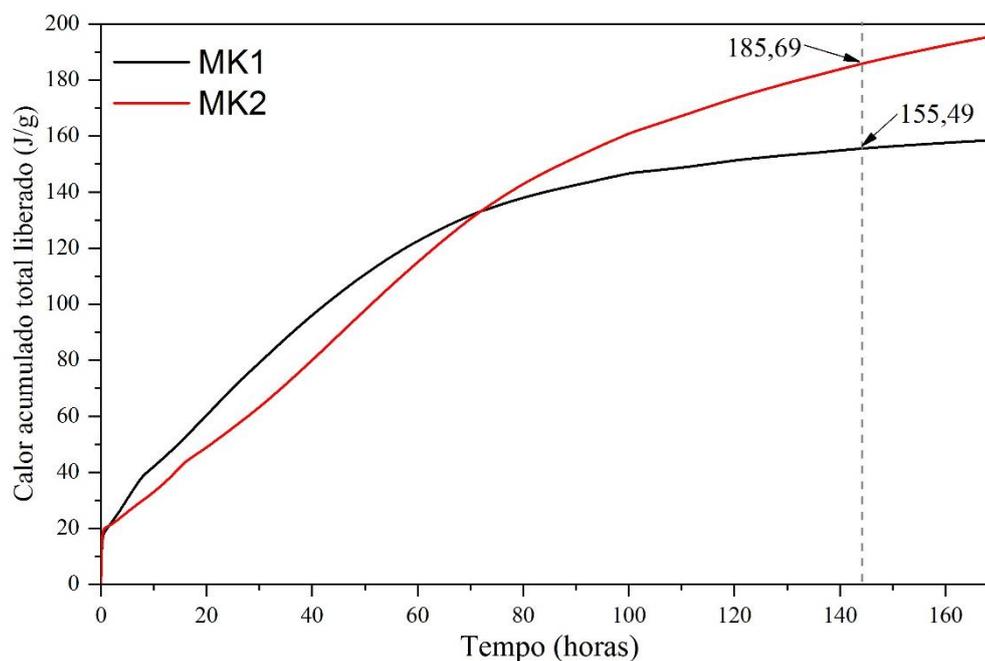


Cabe destacar que, a variação de tamanho de partícula de um metacaulim para o outro é justificado pelo formato de partículas que cada material possui, como foi visto na Figura 51. Então, MK2 pela configuração geométrica poderá ter diferentes tamanho em função da extensão do empilhamento das lamelas.

### 8.1.3 Reatividade dos precursores

Esta análise foi conduzida mediante emprego do método de Avet *et al.* (2016) por ser mais fácil de empregar e por contar com o equipamento. Considerando-se que o meio a ser avaliado é o mesmo para os dois sistemas, esta técnica se torna mais adequada para fins comparativos. Além disso, a intenção de apresentar este método não é por indicar qual metacaulim é melhor que o outro, mas sim visualizar como o efeito da incorporação dos WCS altera a cinética de reação e sua forma de atuação, modificando as proporções da solução ativadora. Como resultado, foi registrada a Figura 53.

Figura 53. Calor total acumulado liberado pelos MK sob as condições do teste de reatividade



Fixando-se um tempo de avaliação de 144 horas (AVET *et al.*, 2016), foi identificado que o MK2 é 19,42% mais reativo que MK1 nas mesmas condições do meio. Ainda, observa-se que a estabilidade do sistema à base de MK1 pode desenvolver uma estabilidade térmica mais cedo do que o sistema à base de MK2, cuja curva de calor liberado permanece crescente após 170 horas.

#### 8.1.4 Área superficial específica (ASE) dos precursores e dos WCS

Os resultados das medidas da área superficial específica pelo método BET são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Comparativo de área superficial específica (ASE) dos materiais

<b>Amostra</b>	<b>ASE (m<sup>2</sup>/g)</b>
<b>MK1</b>	8,65
<b>MK2</b>	29,02
<b>WCS</b>	12,55

Condizente com a geometria das partículas do MK1 e MK2, vista na Figura 51, o MK2 possui maior ASE do que o MK1 e, provavelmente por este motivo, sem considerar o grau de amorfismo, a reatividade do MK2 continua crescendo após 80 horas. Observa-se igualmente

que os WCS possuem menor ASE do que MK2, do qual poderia ser inferido que neste sistema o efeito de atração das fases silicatos por parte dos WCS pode ser menos acelerado/curto que em um sistema a base de MK1.

## 8.2 Dosagem da nova matriz (R'+0%)

A escolha desta matriz corresponde a sua utilização previa por parte de outros autores (DA LUZ *et al*, 2019), que fazem parte do grupo de pesquisa do NANOTEC. Sendo que, foi usado o mesmo esquema de preparação da Figura 18, no entanto, não foi aplicada cura térmica após moldagem, ou seja, estas amostras se mantiveram em temperatura ambiente ( $23\pm 2^\circ\text{C}$ ) e umidade de  $60\pm 3\%$  durante todo processo de cura.

A dosagem dos materiais é especificada na seguinte Tabela 16. Nesta tabela pode ser visto, a relação  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  incrementou ao ponto de que não foi considerada a incorporação de água adicional no sistema. A nomenclatura para estas novas combinações será de R' para a matriz e as amostras seguem o mesmo formato R'+X% para as adições de WCS.

Tabela 16. Dosagem e relações molares para as novas pastas

Mistura	MK (g)	SS (g)	HS (g)	NWSC (g)	$\text{Na}_2\text{O}/$ $\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2/$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/$ $\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}/$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	Molaridade
R'+0%				0,000					
R'+0.10%	100	120	8,9	0,100	0,18	3,71	14,75	0,68	4 M de NaOH
R'+0.20%				0,200					
R'+0.50%				0,500					

## 8.3 Resultados em estado fresco

### 8.3.1 Mini-slump

Para efeito de comparação, também foi avaliado o espalhamento das novas pastas com e sem WCS. O aspecto das mesmas é registrado na Figura 54, enquanto os valores obtidos são especificados na Tabela 17. Pela Figura 54, verifica-se que a coloração da pasta muda levemente com a incorporação dos WCS e mais microbolhas (em círculos amarelos) são visualizadas no centro da abertura, condição que não se observa na pasta de referência, ainda que não existam pontos obscuros associados a aglomeração dos WCS na pasta.

Figura 54. Aspecto do espalhamento do grupo a)  $R'+0\%$  e, b)  $R'+0.20\%$

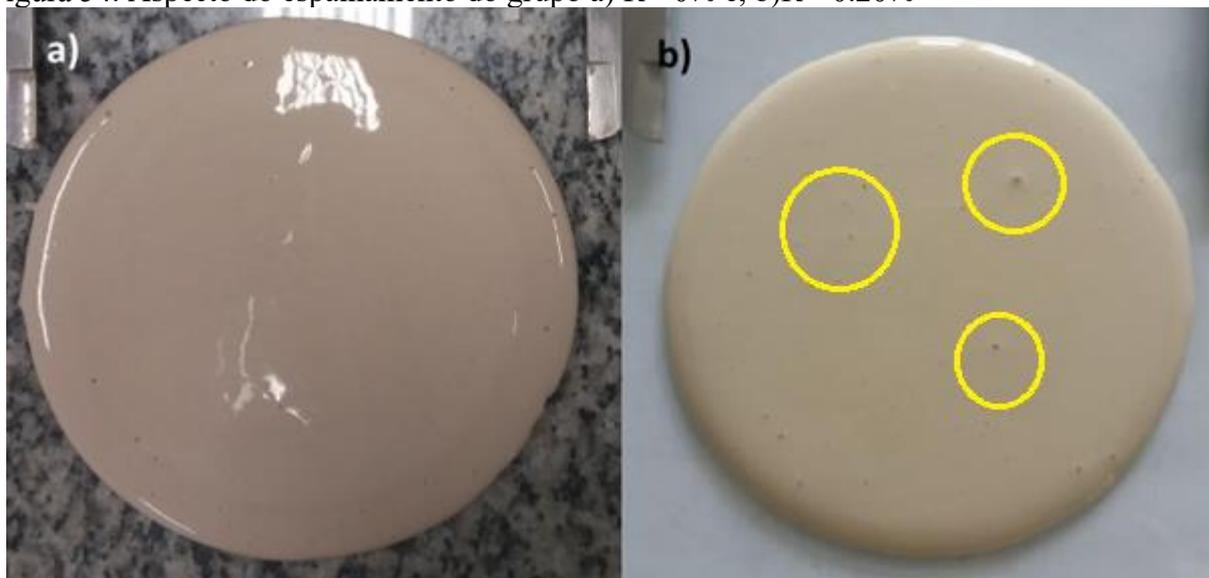


Tabela 17. Leituras de espalhamento para os grupos mediante ensaio de mini-slump

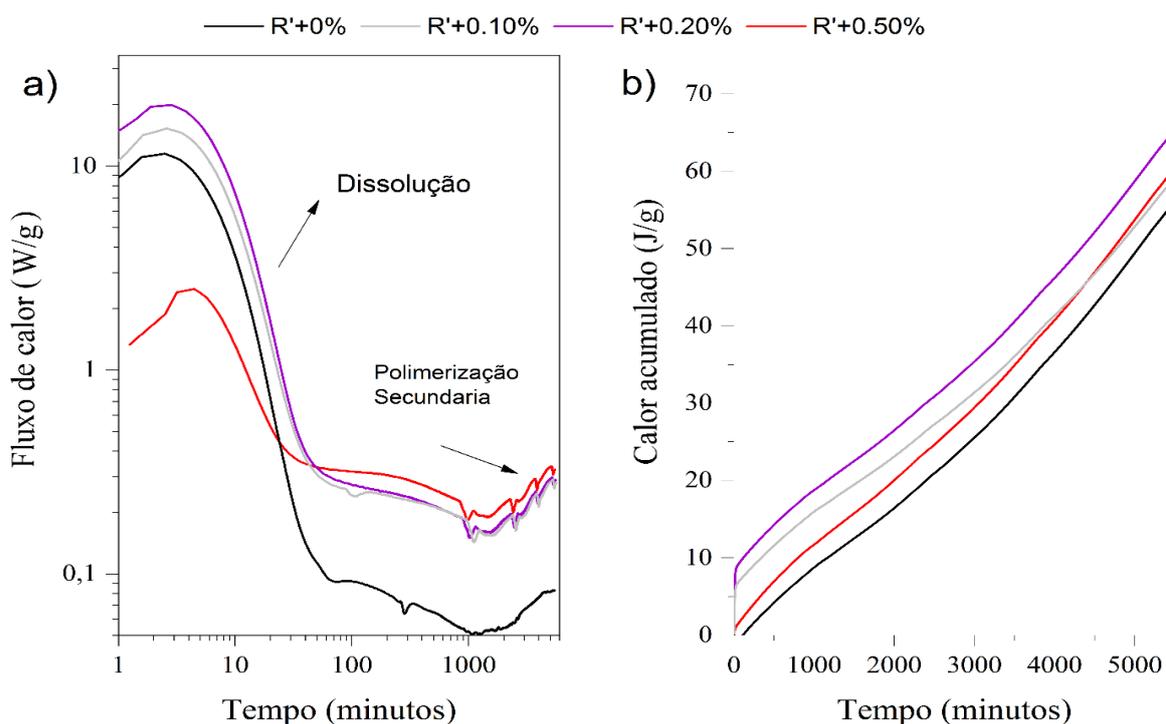
Amostra	Espalhamento médio (mm)
$R'+0\%$	109,50
$R'+0.10\%$	105,3
$R'+0.20\%$	102,5
$R'+0.50\%$	104,5

A mistura de  $R'+0\%$  (a base de MK2) mostra-se mais fluida que  $R+0\%$  (a base de MK1), e a incorporação dos WCS leva a reduções leves na fluidez em ambos os sistemas, entretanto em  $R'+0.20\%$  registrou maior redução (6,39% de redução). Comparado com outros sistemas geopoliméricos que mediram a influência de nanomateriais no espalhamento de misturas, como a nano-SiO<sub>2</sub> e os NTC, temos que Gao *et al.*, 2015 ativou pastas de CV e ESC alcalinamente e obtiveram uma redução do 42,2% no espalhamento quando foi incrementado o teor de nano-SiO<sub>2</sub> até o 3%. Entretanto, para a mesma adição, outros autores como Adak *et al.* (2014) registraram valores de decréscimo no slump adicionando até 4% de nano-SiO<sub>2</sub> e, posteriormente, registraram um acréscimo de até 13,41% para acréscimos entre 6% e 10% de nano-SiO<sub>2</sub>. No caso de NTC, Da Luz *et al.* (2019) obtiveram similaridades no espalhamento após a adição de 0,10% de NTC funcionalizados sem tratamento. Já em quantidades maiores, Maho *et al.* (2021) apontam redução de 32% depois de terem inserido 0,6% de NTC de paredes múltiplas em sistema de CV com alto conteúdo de cálcio.

### 8.3.2 Calorimetria por condução isotérmica

Com a nova matriz em estado fresco foi feita o estudo calorimétrico em temperatura ambiente ( $23\pm 1^\circ\text{C}$ ). A Figura 55 mostra o comportamento do fluxo de calor de todas as misturas e o calor total acumulado durante  $\pm 93$  horas. Em comparação com a calorimetria dos grupos R+0X%, ver Figura 26, o desenvolvimento do fluxo destas novas misturas acontece sempre com valores positivos, com fenômenos exclusivamente exotérmicos, tal como registram os autores Zhang *et al.*, (2012a), Liang *et al.* (2021) e Kaze *et al.*, (2021) para sistemas a base de MK, silicato e hidróxido de sódio a temperatura ambiente. Foi registrado o pico associado à dissolução surge nos primeiros minutos e outro, associado a dissolução progressiva e início de polimerização começa a surgir após  $\pm 20$  horas (1200 minutos), comportamento similar a Zhang *et al.* (2012a).

Figura 55. Comportamento do fluxo de calor (a), e calor acumulado (b), no tempo avaliado para todas as misturas.



Uma das particularidades deste sistema é que, como mostra a Figura 55b, o calor acumulado não atinge uma estabilidade no tempo avaliado, pelo contrário, continua aumentando. Este fenômeno já foi relatado por outros autores (CAI *et al.*, 2020; SUN; VOLLPRACHT, 2018; ZHANG *et al.*, 2012a), os quais sustentam que o calor acumulado pode não estabilizar para as idades de análise em função da concentração de NaOH, da temperatura

de cura e o grau de reatividade do precursor. O sistema à base de MK1, comparado com MK2, estabilizou seu calor total liberado nas 24 horas seguintes ao início da reação, o que para o sistema MK2 representa apenas a continuação do início das reações. Assim, MK2 nas condições de cura a temperatura ambiente demorou mais tempo para atingir sua estabilidade térmica.

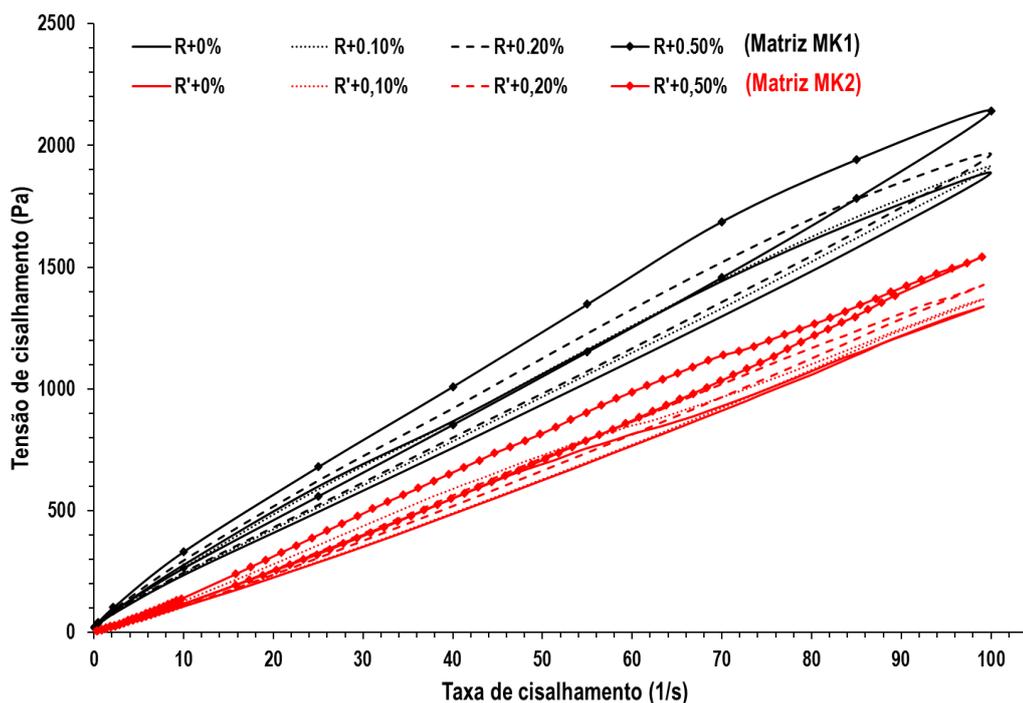
Em relação aos efeitos da incorporação de WCS, tudo parece indicar que, da mesma forma que na matriz anterior, sua presença promove o incremento na taxa de calor, registrando aumentos proporcionais na seguinte ordem: 0,20%, 0,10% e 0,50% de adição de WCS. De forma similar à matriz anterior, o maior teor de WCS não condiz com o maior fluxo de calor e, inicialmente, o teor de 0,50% dificulta a aceleração das reações. No entanto, com o passar do tempo, parece haver uma equiparação com o fluxo de calor dos outros grupos.

No que diz respeito ao calor total acumulado, os WCS foram responsáveis por um incremento de até 33,18% relativo ao sistema à base de MK1, enquanto no sistema à base de MK2 esse valor foi reduzido para 22,07%, considerando-se o mesmo teor de adição (0,20%). Isto indica que, ainda que a cinética de reação mude devido à presença dos WCS, acaba que os sistemas são afetados de modos diferentes, o que pode ser justificado pela diferença de ASE entre as partículas de MK2 e dos WCS. Por este motivo, o índice de atividade em um sistema é maior que o do outro, que possui ASE menor (SAN NICOLAS *et al.*, 2013).

### 8.3.3 Comportamento reológico das pastas com MK2, grupos R'

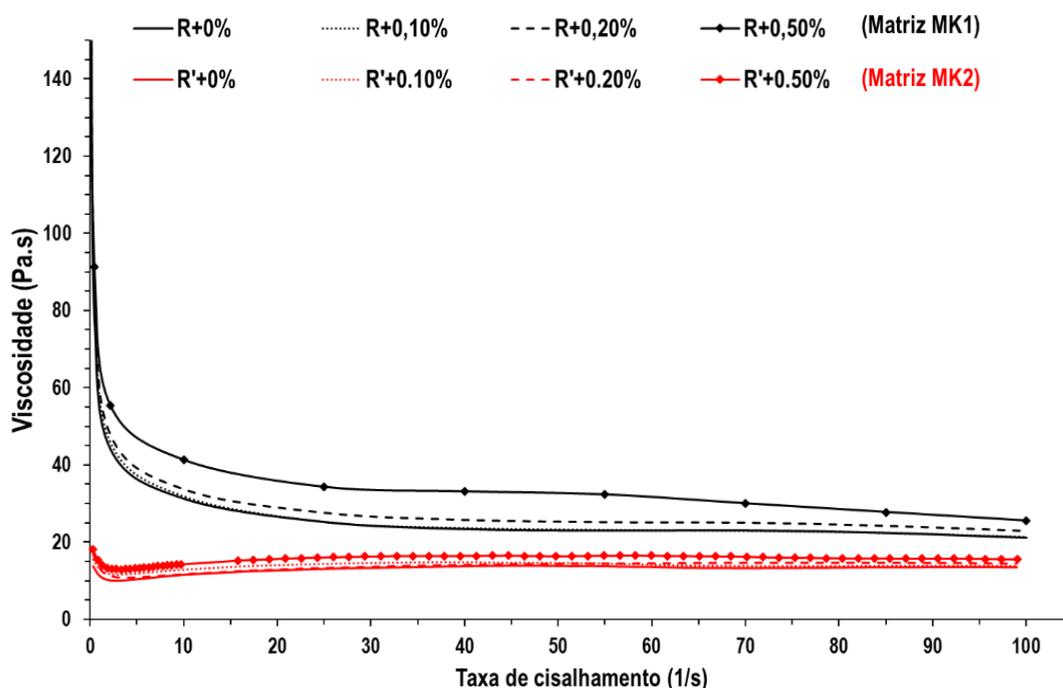
Na Figura 56, são mostradas as curvas representativas do comportamento de fluxo para as misturas à base do MK2, sob diferentes taxas de cisalhamento. Realizando a comparação com o comportamento de fluxo das misturas anteriores (MK1), pode ser afirmado que esta nova matriz também registra o comportamento tixotrópico do metacaulim, sugerindo um melhor alinhamento das partículas conforme se aumenta a taxa de cisalhamento. Adicionalmente, com a presença de WCS, tanto a área de histerese quanto o valor de tensão de cisalhamento aumentam, proporcionalmente ao teor de WCS adicionado. Em linhas gerais, as magnitudes de tensão de cisalhamento do sistema MK2 são menores que o sistema à base da matriz MK1.

Figura 56. Comportamento do fluxo reológico para todas as amostras à base de MK1 e MK2



Na Figura 57, são apresentadas as curvas de viscosidade para ambos os sistemas. Analisando a configuração geométrica das curvas, pode-se observar a similaridade no comportamento da viscosidade, porém com valores iniciais que denotam certa discrepância. Quando a curva estabiliza, em taxas de cisalhamento maiores a  $30 \text{ s}^{-1}$ , o sistema à base de MK1 registra máxima viscosidade com valor de  $26 \text{ Pa.s}$ , em relação ao grupo R+0.5%, enquanto os sistemas à base de MK2 alcançaram o valor de  $16 \text{ Pa.s}$ , resultando numa variação percentual de 38,46%. Também se observa que, para taxas maiores a  $10 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ , a viscosidade do sistema à base de MK1 tende a decrescer, enquanto o sistema à base de MK2 parece se manter constante.

Figura 57. Comportamento da viscosidade para todas as amostras à base de MK1 e MK2

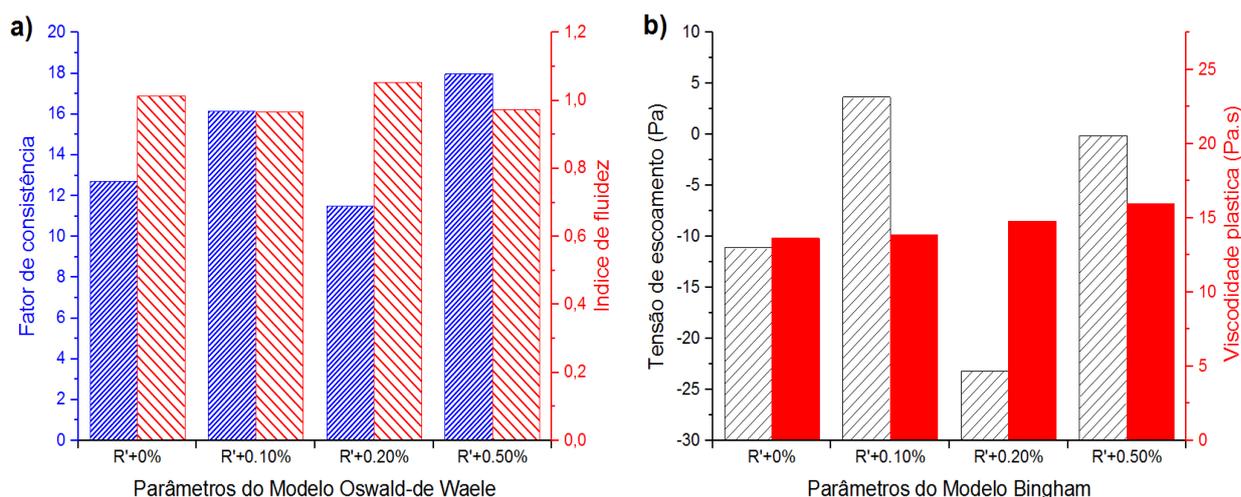


Importante ressaltar que, o tipo de fluxo indicado para os sistemas à base de MK1 foi categorizado como pseudoplástico com ajuste pelo modelo Herschel-Buckley. Já para os sistemas à base de MK2, o tipo de fluxo continua sendo pseudoplástico, mas com ajuste pelo modelo Oswald-de-Waele. Entretanto, a frequência de associação a este tipo de fluxo para sistemas geopoliméricos é escassa (SANTA *et al.*, 2018). Adicionalmente, este modelo não predispõe a existência da tensão de escoamento, um fato que é tecnicamente fundamental para dar início ao fluxo.

Com base nessa informação, foram calculados os parâmetros reológicos com base em dois tipos de modelos (Oswald-de-Waele e Bingham), para a totalidade das curvas, como se pode verificar na Figura 58. Foram representados os respectivos ajustes gráficos sobre as curvas de fluxo pelo modelo, ainda que o modelo de Bingham não possua validade matemática (pelo fato de alguns grupos ter registrados valores negativos para a tensão de escoamento), este princípio permitiu associar o comportamento com a defloculação das pastas. Este comportamento pode ser justificado pela proporção de SS que apresenta a S.A, cuja alta concentração dos ânions coloidais atuam como agentes dispersantes na superfície das partículas do mineral, onde são absorvidos e que, posteriormente, causam repulsão entre as partículas (LOPES *et al.*, 2011).

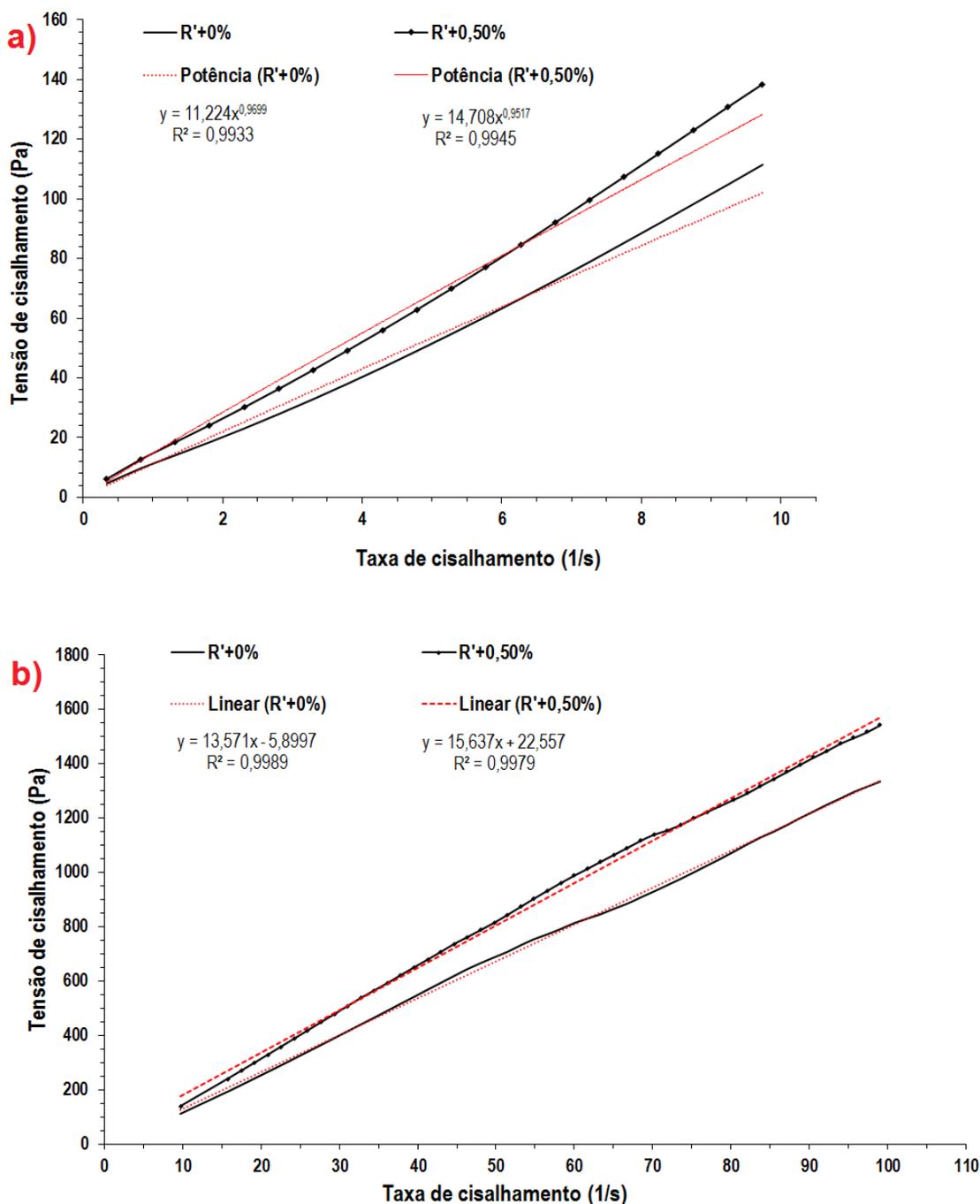
Frente a isso, a presença dos WCS não é o fator que causa maior diferença entre um ambiente predominantemente disperso pelo teor de SS, considerando que também não possuem maior ASE que as partículas do MK2. Somente quantidades significativas de WCS ( $\geq 1\%$ ) e aqueles com diâmetro menor poderiam atrair com mais força as partículas dispersas.

Figura 58. Parâmetros reológicos das pastas à base de MK2 analisadas mediante modelos diferentes: a) Modelo Oswald-de-Waele, b) Modelo Bingham.



Permitindo-se considerar que o comportamento reológico de qualquer amostra na prática pode ser representado por vários modelos matemáticos, foi correlacionado de maneira parcial, as curvas a certo tipo de fluxo definindo faixas na taxa de cisalhamento, a fim de ter validade um modelo ou o outro, tal como se observa na Figura 59. Nesta a linha contínua representa os dados experimentais, e a linha descontinua são representados os modelos respectivos. Para taxas de cisalhamento menores a  $10 \text{ s}^{-1}$  foi atribuído o modelo Oswald-de-Waele, e superiores a este valor foi atribuído o modelo Bingham. Nessas condições, o grupo R'+0.50% possui valor na tensão de escoamento mínimo de  $\pm 22 \text{ Pa}$ , quando a taxa de cisalhamento for  $10 \text{ s}^{-1}$ .

Figura 59. Visualização do ajuste matemático dos modelos reológicos para grupos R'+0% e R'+0.50%. a) em taxas menores, sob modelo Oswald-de-Waele, e b) em taxas maiores sob modelo Bingham.



Finalmente, poderíamos afirmar que a amostras a base de MK2 e sua respetiva S.A. em termos reológicos, é capaz de se espalhar sem o menor esforço, ao manifestar valores de tensão de escoamento negativas sob certos modelos e para baixos valores de taxa de cisalhamento. Quanto à viscosidade, a presença dos WCS não consegue produzir uma diferença substancial no que diz respeito à referência pelo estado de alta dispersão da mesma.

## 8.4 Resultados em estado endurecidos das novas pastas

### 8.4.1 Desempenho mecânico

Baseados na Figura 60, pode ser observado que a presença de WCS conduz a maiores modificações na matriz aos 28 dias, sendo que  $R'+0.10\%$  é o único teor que causa incremento consistente para as idades avaliadas (19,08% para 7 dias, 16,70% para 28 dias e 18,26% para 56 dias). Esta informação apoia-se na análise de variância sobre os dados, resumidos na Tabela 18, que acompanhados com o teste de Duncan indicaram que os grupos  $R'+0.20\%$  e  $R'+0.50\%$  não geram diferenças significativas ao grupo de referência. No anexo são especificados os resultados estatísticos de comparação.

Figura 60. Resultados de resistência à flexão das novas misturas em 7, 28 e 56 dias

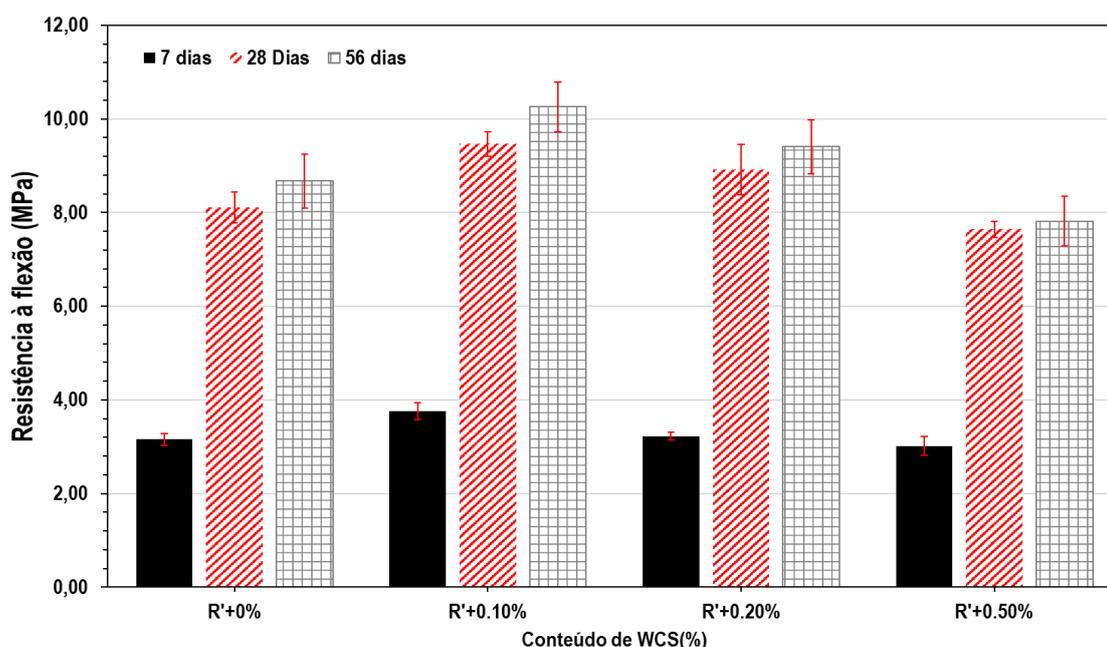


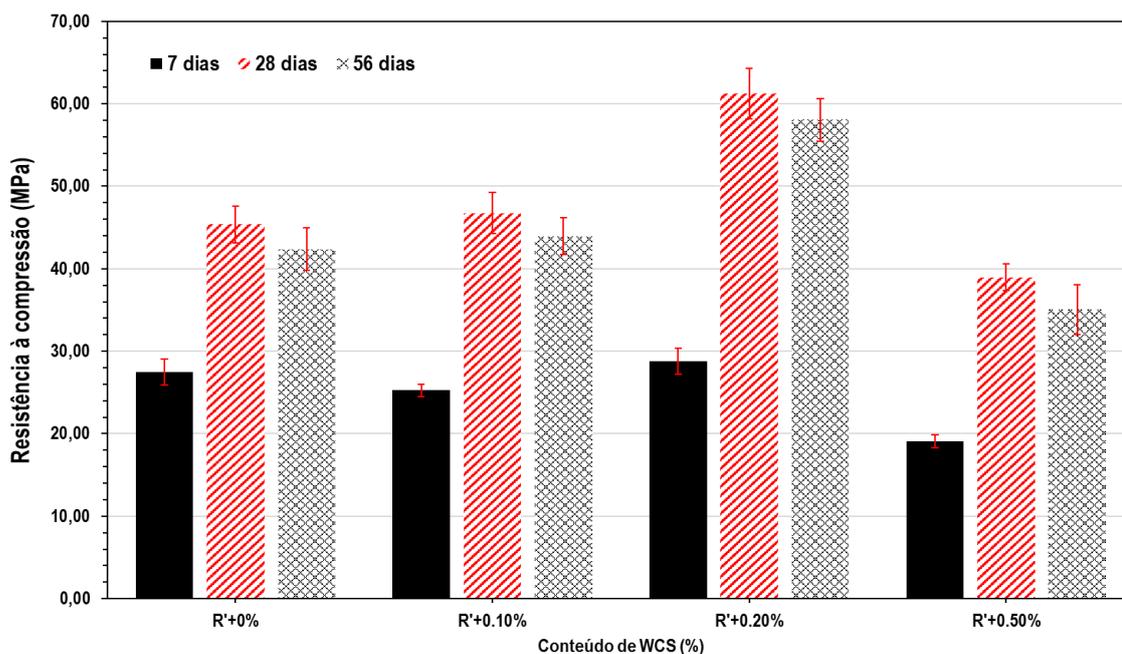
Tabela 18. ANOVA dos resultados de resistência à flexão das novas amostras

Parâmetro	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F obtido	F comparativo	Observação
Teor	19,25	3	6,42	47,30	2,87	Influencia
Idade	319,31	2	159,66	1177,09	3,26	Influencia
TeorXIdade	3,46	6	0,58	4,25	2,36	Influencia
Residuo	4,88	36	0,14			
Total	346,90	47				

Para o caso da resistência à compressão desta nova matriz, a geometria dos corpos de prova correspondeu aos fragmentos resultantes do ensaio à flexão, que tinham uma

configuração prismática. De modo congruente com a resistência à flexão, na Figura 61, para os 7 dias, a incorporação dos WCS não causa diferenças significativas na resistência à compressão. Porém, para as idades de 28 dias e 56 dias, o grupo  $R'+0.20\%$  destaca-se como único teor que causa incrementos significativos de 35,04% e 37,03%, respectivamente.

Figura 61. Resultados de resistência à compressão prismáticas nas pastas à base de MK2 em 7, 28 e 56 dias



Como resultado da análise de variância (ANOVA), resumida na Tabela 19, a variação do teor de WCS adicionado por idade avaliada causaram modificações nos valores de  $R_c$ , sendo que, pelo teste de Duncan, são os grupos  $R'+0,20\%$  e  $R'+0,50\%$  que causam diferenças significativas para 28 e 56 dias, porque para 7 dias todos os grupos são equivalentes entre eles. No anexo são registrados os resultados comparativos.

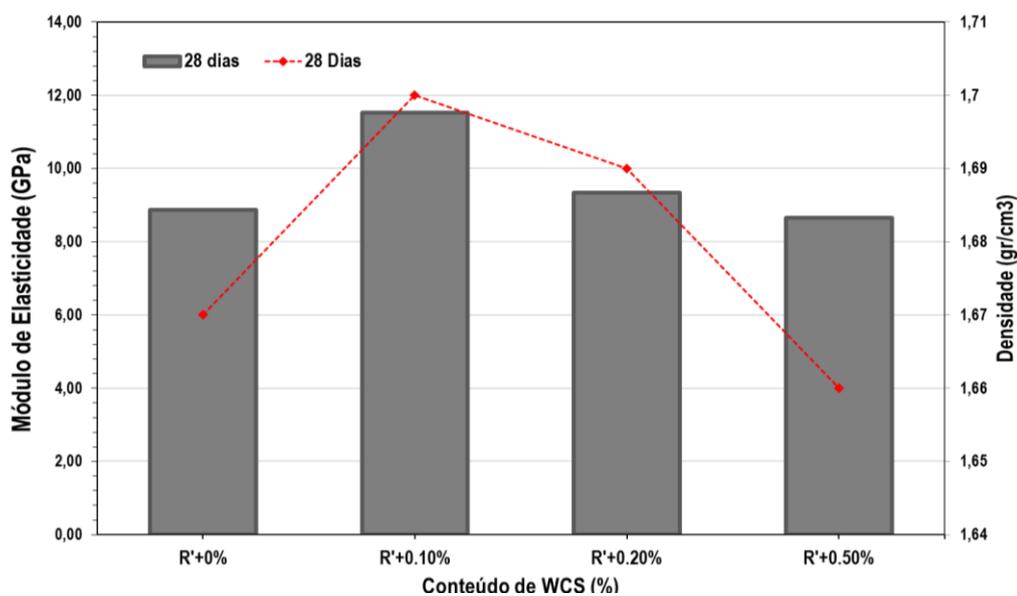
Tabela 19. ANOVA dos resultados de resistência à compressão das novas amostras

Parâmetro	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F obtido	F comparativo	Observação
<b>Teor</b>	2068,01	3	689,34	149,78	2,87	Influencia
<b>Idade</b>	4790,45	2	2395,23	520,43	3,26	Influencia
<b>TeorXIdade</b>	371,33	6	61,89	13,45	2,36	Influencia
<b>Resíduo</b>	165,69	36	4,60			
<b>Total</b>	7395,47	47				

O ensaio de módulo de elasticidade dinâmico, conduzido com corpos-de-prova prismáticos acompanham a tendência geral dos resultados de resistência à flexão, indicando que o grupo  $R'+0.10\%$  apresenta melhor dispersão dos WCS sem gerar algum possível incremento de porosidade, pois os módulos se mantêm similares ou ligeiramente superiores à

referência. Pelas comparações bibliográficas, estes incrementos somente são significativos quando a adição registra dispersão no sistema e é capaz de transmitir suas propriedades à matriz de base, tal como registraram Singh *et al.* (2018) e Wang *et al.* (2018).

Figura 62. Comportamento do módulo de elasticidade e densidade aparente para 28 dias do novo compósito



O desempenho mecânico do sistema à base de MK2 parece manter a estabilidade temporal dos resultados para as resistências que os grupos a base de MK1. Para o módulo de elasticidade e, principalmente, para as resistências o compósito não parece registrar alguma possível desagregação para os 28 dias pois não teve queda nos valores dos 3 parâmetros ao ser comparado com a amostra de referência grupal.

Considerando os resultados de módulo de elasticidade, o teor de 0.10% tornou-se como o teor mais aconselhável de ser empregado no sistema MK2. Semelhante ao sistema à base de MK1, em idades anteriores ao aparecimento das eflorescências (28 dias), este teor (R'+0.10%) registrou o maior incremento de resistência à compressão (19,94%) e um valor de resistência à flexão similar às outras adições (57,97% de incremento em relação à referência), pelo que poderia ser inferido que 0.10% é o teor ótimo para se atingir um desempenho mecânico significativo.

#### 8.4.2 Distribuição de poros (Porosimetria por intrusão de Hg)

A porosidade foi determinada para certos grupos, por causa da limitação operativa dos ensaios realizados. Foram feitas comparações entre os grupos de referência (R'+0% e R'+0%)

e o grupo com o teor de 0.20% WCS. A distribuição do tamanho dos poros e a porosidade total das pastas foi avaliada na faixa de 0,05  $\mu\text{m}$  até 100  $\mu\text{m}$ , mostradas na Figura 63 e na Tabela 20.

Figura 63. Distribuição de poros pelo método de PIM para grupos R+0%, R+0.20% (matriz à base de MK1) e R'+0% (matriz à base de MK2), todos aos 28 dias.

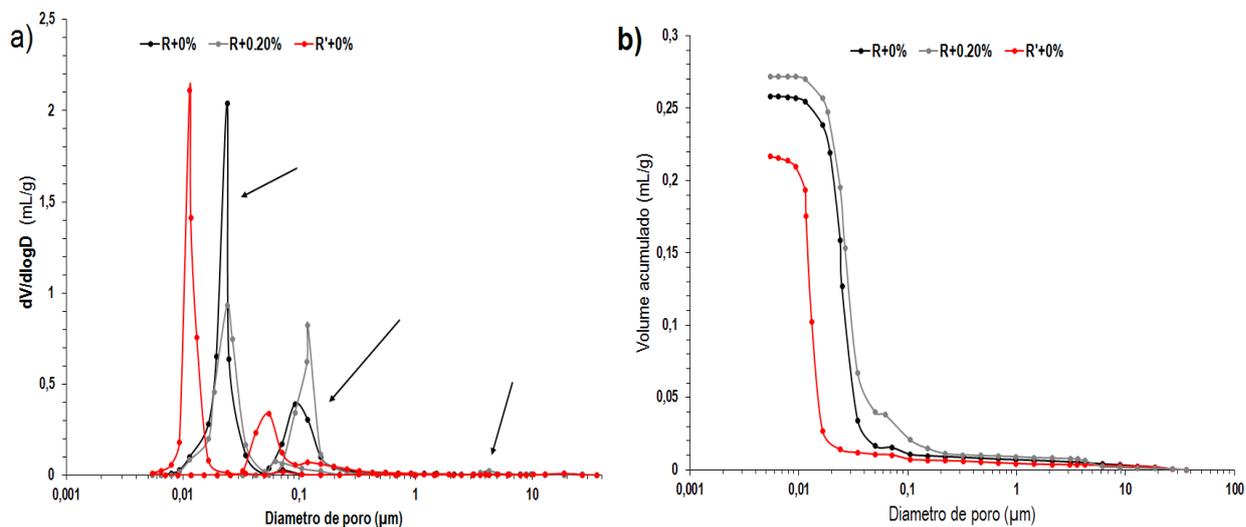


Tabela 20. Parâmetros de porosidade para alguns grupos da nova matriz

Amostra	Porosidade Total (%)	Tortuosidade
R+0%	31,13%	3,659
R'+0%	26,92%	3,784
R+0.20%	30,36%	7,00

Os grupos à base de MK1 exibiram a maior porosidade total (próxima do 30%), e registraram uma distribuição de diâmetros de poros em duas grandes regiões maiores, uma entorno dos 24 nm e outra entorno dos 95 nm. O sistema à base de MK2, por sua vez, possui distribuições de diâmetros de poros com concentrações entorno dos 11 nm e dos 55 nm. Sendo assim, o sistema à base de MK2 apresenta-se mais denso e, como consequência, de melhor qualidade. Ainda, nota-se uma diferença de 16% entre os sistemas de referência. Considerando as observações de Rovnanik (2010), para sistemas à base de metacaulim, a aplicação de cura térmica com temperaturas superiores a 23°C levam o sistema MK1 a registrar distribuições de poros maiores. Adicionalmente, sistemas com maior proporção de SS, comparado com o HS, levariam a reduções de porosidade total (TORRES-CARRASCO, PUERTAS, 2017b). Estes sistemas possuem maior quantidade de mesoporos (2nm-50nm) e menor quantidade de

macroporos (50-100nm), e se comportam de maneira similar aos resultados de Muñiz-Villarreal *et al.* (2011).

De modo previsível, a partir das avaliações de desempenho mecânico foi constatado que a adição de 0,20% de WCS, nas condições do MK1, produziram uma leve redução da porosidade total e sua presença favoreceu a tortuosidade dos poros. Especificamente, os WCS conseguiram reduzir a intensidade de poros da região de microporos ( $\leq 2\text{nm}$ ), ainda que para a região meso e macroporos produziram o efeito contrário, e inclusive surgir um pico de distribuição de poros entre 2 - 6 $\mu\text{m}$ , ausente nos grupos R+0%. Registrando maior quantidade de meso e macroporos, esse estado pode ter favorecido o processo de carbonatação, fazendo que atingisse maior profundidade neste tipo de amostras. Em geral, os valores de porosidade registrados nos sistemas desta pesquisa são levemente menores que aqueles evidenciados por Papa *et al.* (2018) e Zhao *et al.* (2021).

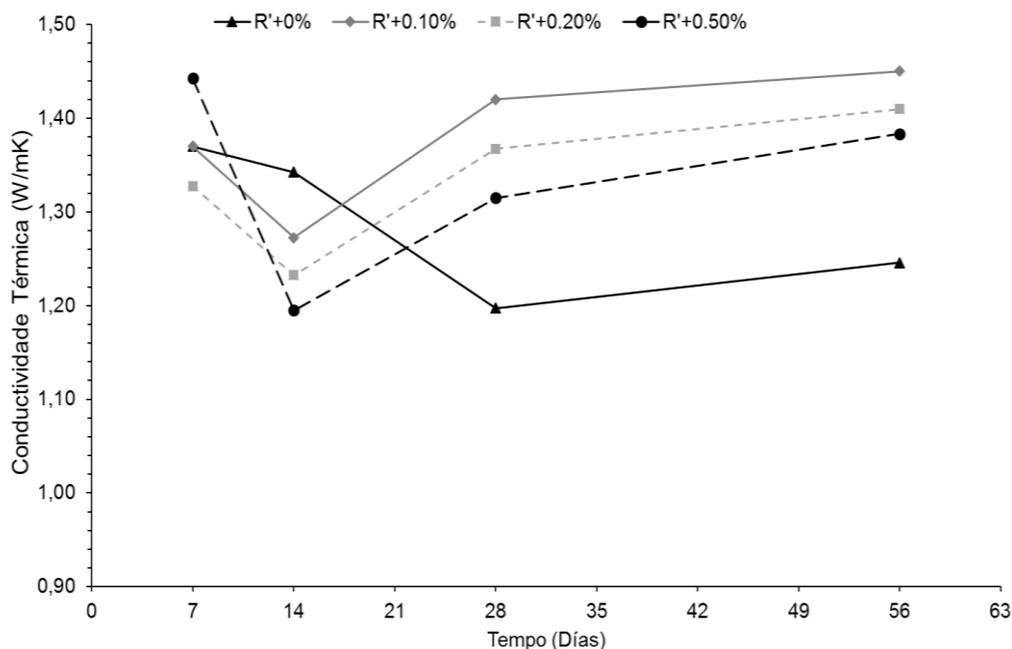
#### 8.4.3 Condutividade térmica para o novo compósito

Recordando-se as mesmas considerações da condutividade para a matriz anterior, a presença de poros e os possíveis aglomerados de WCS levariam à queda da condutividade térmica, e a estabilidade destes valores também seria um indicador de atividades de reação.

Análise da Figura 64 permite concluir que, respeito ao sistema à base de MK1, para 7 dias, o grupo R'+0.50% também possui o maior valor de condutividade (1,44 W/mK), quando R+0.50% teve 1,50W/mK. Entretanto, com o passar do tempo quem registra os menores valores de condutividade é o grupo de referência - R'+0%, enquanto as magnitudes dos demais grupos possuem incrementos. Em condições de boa dispersão, um maior teor de adição representa maior condutividade térmica. Isso levaria a considerar a possível formação de aglomerados no grupo R'+0.50%.

Finalmente, a partir de 28 dias, os valores de condutividade térmica referentes a todos os grupos parecem evidenciar uma tendência de estabilidade com o passar do tempo. Para as idades acima de 28 dias, os grupos contendo WCS apresentaram maiores valores de condutividade térmica que o grupo de referência, ainda que o grupo R'+0.50% não tenha produzido incrementos proporcionais ao teor adicionado, em relação à matriz de referência.

Figura 64. Comportamento da condutividade térmica dos grupos R' em diferentes idades



Essa tendência de aumento de condutividade é similar com os resultados de Zhu *et al.*, (2021), que também adicionaram NTC com e sem tratamento na matriz, e o resultado foi o incremento na condutividade térmica para as diferentes frações volumétricas adicionadas. Registrando incrementos de até 45,3% para NTC sem tratamento e 71,7% para NTC com tratamento, ambos na maior fração volumétrica de 5%. De acordo com os resultados de condutividade da matriz a base de MK1, esta matriz conserva as estabilidades térmica e física que não altera significativamente sua porosidade após 28 dias. Nestas condições de dosagem do geopolímero, avaliados até os 56 dias, a formação de possíveis carbonatos poderia ser descartada, mas esta premissa será confirmada mediante a análise de DRX. O ponto de inflexão nos valores pode ser uma oscilação pela retirada da amostra de um corpo de prova mal adensado.

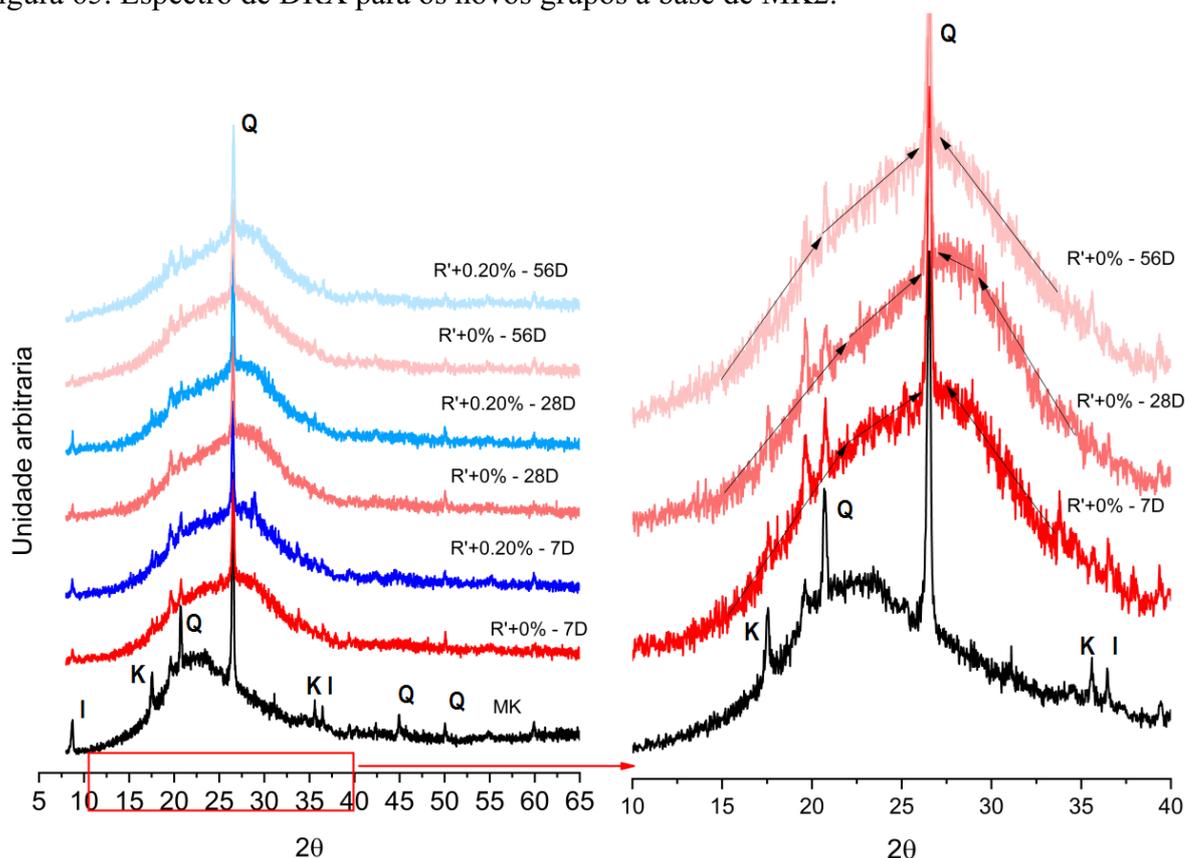
O comportamento da condutividade térmica é muito semelhante ao comportamento obtido para os resultados de resistência mecânica e de módulo de elasticidade dinâmico, sendo atribuídas as maiores magnitudes para os grupos contendo WCS, porém registrando decréscimo com o maior teor adicionado. Pode-se afirmar que, o compósito com mais WCS (R'+0.50%) registra maior presença de aglomerados que levaram ao surgimento de maior porosidade comparados com R'+0.20%, o que não permitiu o aproveitamento dos efeitos de nucleação quando são bem dispersados.

#### 8.4.4 Caracterização de fases mediante DRX

Comparados com a matriz anterior (ver Figura 31), nestes grupos à base de MK2 não foram registradas as fases de carbonato de sódio ou zeólita, porém foi evidente que o halo amorfo entre 15° e 35° para os 28 dias registra uma altura maior que os grupos a base de MK1, o que pode ser traduzido como uma maior área sob a curva. Segundo Provis e Van Deventer (2007) e Juengsuwattananon *et al.* (2019), esta condição equivale à formação contínua e progressiva de produtos de reação adicionais. Esta área sob a curva se mantém até os 56 dias.

Assim, as diferenças entre o grupo a base MK1 e MK2 foram principalmente entre a ausência da fase carbonato e formação de produtos de reação, sendo que sistemas a base de MK2 tiveram melhor qualidade na formação de fases solidas.

Figura 65. Espectro de DRX para os novos grupos a base de MK2.

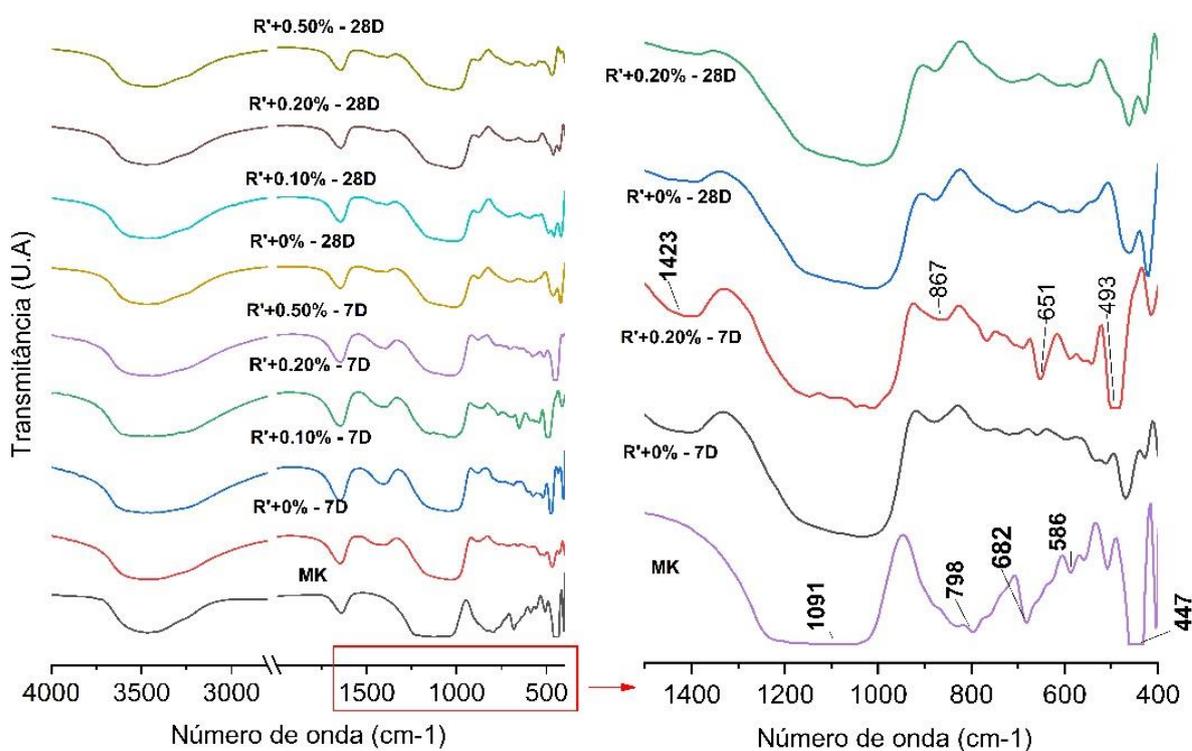


#### 8.4.5 Caracterização de ligações mediante FTIR

De maneira similar, foram identificadas as ligações químicas nos grupos, existindo entre eles espectros idênticos. Assim, foi selecionado o grupo R'+0.20% por registrar certas diferenças com respeito a R'+0% e sobre ambos foi realizada uma aproximação no gráfico para

identificar as mudanças significativas nas duas idades (ver Figura 66). E como pode ser observado, a banda de  $1423\text{ cm}^{-1}$  aponta a formação de carbonatos de sódio para o dia 7 que não são tão fortes para o dia 28, fato que pode ser associado à presença de  $\text{Na}^+$  que ainda continua reagindo com o passo do tempo, pois esta fase de carbonato não foi registrada pelo DRX. Esta banda para os 28 dias não é tão acentuada quanto aquela do sistema a base de MK1, lembrando na Figura 32, pelo que podemos indicar que este sistema a base de MK2 é menos propenso ao desenvolvimento desta fase pelo menos até a mesma idade analisada, devido à dosagem escolhida neste sistema.

Figura 66. Espectroscopia para os novos grupos a base de MK2



Para facilitar a compreensão das variações de um sistema para outro, foi elaborada a Tabela 21.

Tabela 21. Especificações de tipo de ligação química e número de ondas em sistemas a base de MK1 e MK2.

Ligação	No. De Banda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de vibração	Sistema a base de MK1	Sistema a base de MK2	Modificação
Si-O-Si, Si-O	1060, 680, 447	Axial ( <i>stretching</i> )	P	P	Deslocamento para regiões menores
Si-O-Al	799	Angular ( <i>Bending</i> )	P	P	Modificação da intensidade
O-H	3400-3600, 1600	Angular ( <i>Bending</i> )	P	P	Comum a todas as amostras
C-O	±1400, ±870	Axial ( <i>stretching</i> )	P	A	Surgimento

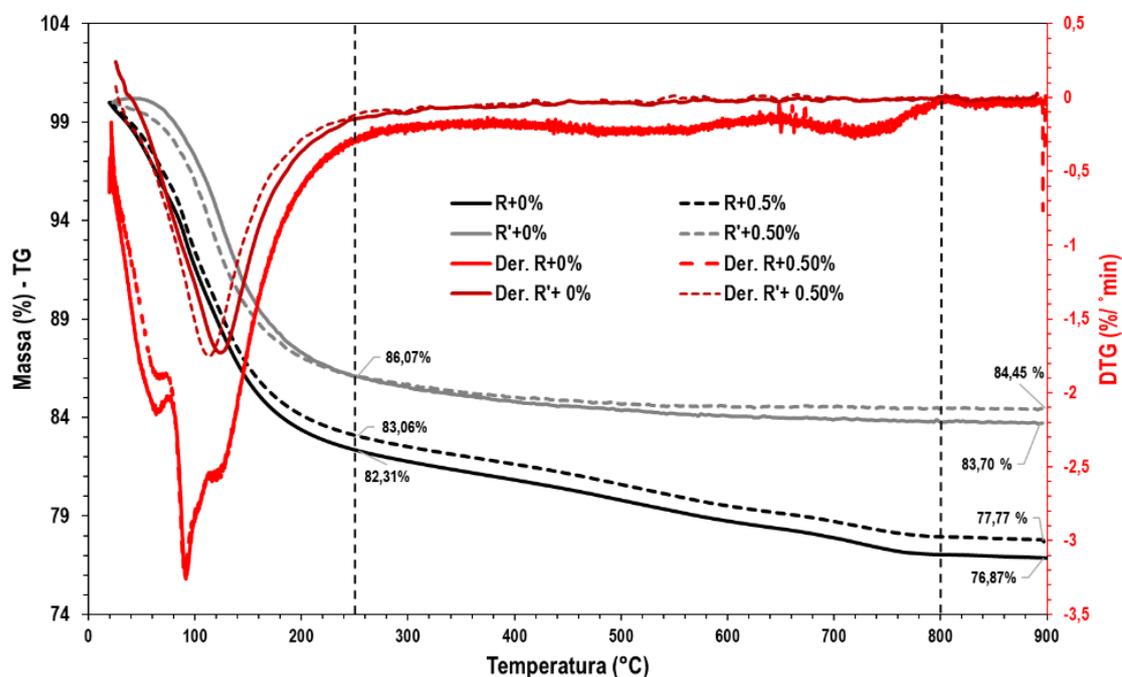
Legenda: P – Presente; A- Ausente.

Em resumo, ainda que os resultados da espectroscopia registram as bandas de fase carbonato esta informação não foi verificada pelo DRX, pelo que pode ser atribuída às condições de preparo do ensaio da amostra, e descartando a existência uma fase secundária abundante.

#### 8.4.6 Análise termogravimétrica das pastas a base de MK1 e MK2

A Figura 67 exibe o termograma para as quatro amostras aos 28 dias. Foram identificadas três mudanças significativas comum para as amostras, baseados na análise do DTG. Um substancial e constante decréscimo de massa acontece antes dos 250°C, parcialmente associado à evaporação de água livre (em 100 °C) e a eliminação da água ligada superficialmente (adsorvida) e remoção de grupos hidroxilas (OH-) que rodeia o gel N-A-S-H (desidratação) (até 250 °C) (CHENG et al., 2018). Seguidamente, entre 250 °C e próximo a 800 °C teve lugar a remoção da água estrutural do gel e a decomposição do carbonato (SONG et al., 2018; ZAWRAH et al., 2020), sendo levemente mais significativo nos grupos de referência (R+0% e R'+0%), pela leve inflexão da curva perto dos 500 °C.

Figura 67. Perda de massa e diferencial termogravimétrico (DTG) em diferentes temperaturas das amostras de referência (R+0% e R'+0%) e as amostras contendo o maior teor de WCS (R+0.50% e R'+0.50%)



Alguns autores afirmam que até 700°C são registradas as modificações estruturais químicas ou físicas dos geopolímeros, assim, até esta temperatura é calculada a perda de massa total (NATH *et al.*, 2016). Como resultado, a perda de massa estimou-se como 17,65% e 16,91% para R+0% e R+0.50%, respectivamente. Enquanto para R'+0% foi de 16,30% e para R'+0.50% foi de 15,50%, uma diferença de apenas 6,83% entre grupos de referência. Porém, é o grupo a base de MK1 é quem possui maiores perdas e mudanças estruturais pelo efeito da temperatura entorno dos 100°C, ainda que suas relações molares indicassem menor teor de água que o sistema base de MK2.

Da mesma forma, pode ser afirmado que não existem diferenças significativas de uma amostra contendo WCS ou não ao longo da curva de perda de massa. No entanto, podemos considerar que, apesar do baixo conteúdo de WCS incorporado, esta amostra registra uma aparente redução na taxa de perda de massa antes dos 250°C, o que conseqüentemente levou a uma finalização acima da curva de referência. Em outros casos, a resposta termogravimétrica depende do tipo de nanomaterial incorporado ao geopolímero. Por exemplo, em adições de nano-SiO<sub>2</sub> foi registrado aumento na água quimicamente ligada e, portanto, maior perda de massa foi acumulada (GAO *et al.*, 2013).

Nesta direção, Assaedi *et al.* (2020) adicionaram nano-CaCO<sub>3</sub> em uma matriz geopolimérica à base de cinza volante. Notou-se efeito similar àquele decorrente da adição de WCS, com a perda de massa total sendo levemente reduzida para maiores teores incorporação do nanomaterial. Finalmente, com este ensaio foi compreendido que os WCS não estão combinados quimicamente (reagindo) com a matriz, porém estariam estimulando a formação de cadeias ao seu redor.

## **9 CONCLUSÕES**

### **9.1 Conclusões em relação aos WCS**

A energia de sonicação aplicada à solução foi suficiente para melhorar a dispersão dos WCS até 0,20% na S.A. Entretanto teores maiores que 0,20% de WCS na solução ativadora demandariam uma maior energia de sonicação, o que pode ser obtido com maior tempo de exposição ao método de dispersão.

A área superficial específica dos WCS, aliada ao seu grau de dispersão e às propriedades do precursor definiram o tipo de atuação na matriz geopolimérica. Para a matriz principal, a base de MK1, os WCS atuaram como ponto de nucleação no sistema cujo tamanho/área superficial das partículas do precursor (MK1) não era superior a este, melhorando significativamente o desempenho mecânico da matriz. Em contrapartida, na matriz alternativa, os WCS atuaram principalmente como material de preenchimento, transmitindo as propriedades térmicas e mecânicas sem impactar significativamente na aceleração da cinética de reação do sistema com precursor cuja área superficial era maior que o da adição (MK2).

### **9.2 Conclusões em relação a MK1 e MK2**

O precursor comercial (MK1) mostrou-se com potencial para fabricação de geopolímeros pois a sua reatividade, ainda que menor comparada com o MK2, permitiu produzir amostras com resistência similar. Adicionalmente, também se mostrou trabalhável na hora de preparação das pastas, assim, poderia ser recomendado para trabalhos futuros.

Da mesma forma que o MK1, o precursor produzido no laboratório (MK2) mostrou-se com potencial para fabricação de geopolímeros, com maior pureza e com certa dificuldade inicial para ser misturado com a S.A. Entretanto, também é recomendado para trabalhos futuros.

### **9.3 Conclusão em relação à S.A**

Considerando as relações molares provenientes da dosagem inicial e dosagem alternativa, recomenda-se a realização de testes preliminares que permitam a identificação da formação de fases carbonatos antes dos 28 dias de reação, o que pode ser um indicativo de problemas na formulação do teor de NaOH do sistema geopolimérico.

A viscosidade da solução ativadora contribuiu para a estabilidade dos WCS após a sonicação, ainda que fosse feita cura em ambiente ou em 60°C, dificultando a decantação da adição que normalmente é observada em dispersões a base de água, na qual acontecia mais acelerada.

#### **9.4 Conclusões em relação às matrizes a base de MK1 e MK2**

##### **Em estado fresco:**

As matrizes de referência registraram, em seu estado fresco, o comportamento de um fluido não newtoniano, enquadrado possivelmente em modelo tipo Herschel-Bulkley, porém a relação de NaOH/ Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> determina qual modelo se ajusta melhor.

A presença de WCS nas matrizes modifica os valores de tensão de cisalhamento sem causar efeitos significantes sobre a viscosidade;

Nenhum teor de WCS causou modificações significativas sobre o espalhamento das pastas avaliado pelo ensaio de *mini-slump*, o qual representa uma forma prática de avaliar a fluidez rapidamente.

Condicionado à área superficial dos componentes, os WCS podem atuar como elementos que promovem a nucleação heterógena e acelerar a cinética de reação medida mediante o fluxo de calor e o calor total acumulado das amostras.

##### **Em estado endurecido:**

A aplicação de cura térmica facilitou a avaliação das propriedades mecânicas nas primeiras idades das amostras. Em contrapartida, verificou-se que em um sistema submetido a cura em temperatura ambiente, o processo de desmoldagem dos corpos de prova não pode ser realizado antes dos 7 dias de reação.

A adição de WCS mostrou maior efeito sobre a resistência à flexão para sistemas com precursor menos reativo (MK1), sendo 0,20% o teor mais conveniente nestas condições. Contudo, estes incrementos foram mais expressivos na resistência à compressão de sistemas de precursor com maior reatividade (MK2), quando 0,20% era empregado. Então, para especificar qual teor seria o ótimo seria necessário especificar qual parâmetro quer ser aprimorado. Para fins desta pesquisa determinou-se que, aproveitando a configuração geometria dos WCS, empregar o teor de 0,20% pode obter-se incremento na resistência à flexão e manter os valores da resistência à compressão do grupo de referência.

A presença de WCS modificou a distribuição interna dos poros dos sistemas e sua condutividade térmica.

A coexistência de fases amorfas e cristalinas após endurecimento do compósito levam à redução do desempenho mecânico.

A existência de excesso de álcalis nos poros da matriz levará à deterioração progressiva do compósito. Desta forma, controlar a presença de  $\text{Na}_2\text{O}$  é fundamental para evitar formações de eflorescência em matrizes geopoliméricas.

Por fim, destaca-se que a condutividade térmica é uma técnica que pode ser empregada como uma medida indireta de porosidade, podendo ser aplicada de maneira complementar à medição de outros tipos de porosidade (por exemplo, porosimetria por intrusão de mercúrio e ou determinação de isotermas de absorção de nitrogênio)

## 9.5 Recomendações futuras

### **Em relação aos *Whiskers* de SiC:**

Os resultados mecânicos do compósito com o maior teor de WCS avaliado (0,50%) sugerem que a energia de sonicação aplicada não garantiu uma boa dispersão dos nanomateriais. Desta forma, recomenda-se avaliar o efeito de maiores energias de dispersão na dispersão e integridades dos WCS, bem como a influência deste parâmetro nas propriedades mecânicas dos compósitos.

### **Em relação à matriz a base de metacaulim:**

Se o compósito a base de MK1 teve a capacidade de registrar bons resultados de desempenho mecânico no primeiro dia, pode-se considerar modificar a solução ativadora deste sistema e avaliar seu desempenho, pois é um material que está disponível comercialmente.

### **Em relação ao compósito:**

Caracterizar os nanocompósitos e o efeito da incorporação de WCS mediante reometria oscilatória a fim de identificar as modificações do sistema durante a estruturação dos produtos de reação

Realizar avaliações de durabilidade do sistema a base de MK2, em argamassa, frente ataques químicos ou ciclos de aquecimento/desgelo.

## 10 REFERÊNCIAS

ABBASSI, S.M.; AHMADI, H.; KHALAJ, G.; GHASEMI, B. Microstructure and mechanical properties of a metakaolinite-based geopolymer nanocomposite reinforced with carbon nanotubes. **Ceramics International**, v. 42, pp. 15171-15176, 2016.

ABDULLAH, M.M.A.; KAMARUDIN, H.;BNHUSSAIN, M.; Y. The Relationship of NaOH Molarity,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  Ratio, Fly Ash/Alkaline Activator Ratio, and Curing Temperature to the Strength of Fly Ash-Based Geopolymer. **Advance Materials Research**, v. 328, pp. 1475-1482, 2011.

ADAK, D.; SARKAR, M.; MANDAL, S. Effect of nano-silica on strength and durability of fly ash based geopolymer mortar. **Construction and Building Materials**, vol. 70, pp. 453-459, 2014.

AHMED, H.U.; MOHAMMED, A.A.; MOHAMMED, A.S. The role of nanomaterials in geopolymer concrete composites: A state-of-the-art review. **Journal of Building Engineering**, vol. 49, pp. 104062, 2022.

ALOMAYRI, T. Experimental study of the microstructural and mechanical properties of geopolymer paste with nano material ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). **Journal of boulding Engenieering**, v.25, pp. 100788, 2019

ALONSO, S.; PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. **Materials Letters**, v. 47, pp. 55-62, 2001a.

ALONSO, S.; PALOMO, A. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide–metakaolin solid mixtures. **Cement and Concrete Research**, v. 31, pp. 25-30, 2001b.

AL-RUB, R.K.; ASHOUR, A.I.; TYSON, B.M. On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites. **Construction and Building Materials**, vol. 35, pp. 647-655, 2012.

ALVES, C.A. **Propriedades térmicas e mecânicas de geopolímeros aditivados com peróxido de hidrogênio**. 97f. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.

ALVI, M. A. A.; KHALIFEH, M.; AGONAFIR, M. B. Effect of nanoparticles on properties of geopolymers designed for well cementing applications. **Journal of pretroleum science and engineering**, v. 191, pp. 107128, 2020.

ALVENTOSA, K.M.L.; WHITE, C.E. The effects of calcium hydroxide and activator chemistry on alkali-activated metakaolin pastes. **Cement and Concrete Research**, vol. 145, 106453, 2021.

ANDREWS, A.; HERRMANN, M.; SEPHTON, M.; MACHIO, CHR.; MICHAELIS, A. Electrochemical corrosion of solid and liquid phase sintered silicon carbide in acidic and alkaline environments. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 27(5), pp. 2127-2135, 2007.

ASSAEDI, H.; SHAIK, F.U.A.; LOW, I.M. Effect of nanoclay on mechanical and thermal properties of geopolymer. **Journal of Asian Ceramic Society**, v. 4, pp. 19-28, 2015.

ASSAEDI, H.; SHAIKH, F.U.A.; LOW, I.M. Influence of mixing methods of nano silica on the microstructural and mechanical properties of flax fabric reinforced geopolymer composites. **Construct. Build. Mater.** v. 123, pp. 541-552, 2016

AVEC, F.; SNELLINGS, R.; DIAZ, A.A.; HAHA, M.B.; SCRIVENER, A. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. **Cement and Concrete Research**, vol. 85, pp. 1-11, 2016.

AYENI, O.; ONWUALU, A.P.; BOAKYE, E. Characterization and mechanical performance of metakaolin-based geopolymer for sustainable building applications. **Construction and Building Materials**, vol. 272, n. 22, 2021.

AZEREDO, H. M. C.; IMAM, S. H.; FIGUEIRÊDO, C. B. DE M.; NASCIMENTO, D. M. DO.; ROSA, M. F. Nanocrystalline Cellulose from Coir Fiber: Preparation, Properties, and Applications. **Chapter 2: Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application: Volume C: Polymer Nanocomposites of Cellulose Nanoparticles**, Springer, Berlin Heidelberg, 2015.

AZEVEDO, N. **Incorporação de nanobastões de carbeto de silício em matrizes cimentícias**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

BAI, C.; COLOMBO, P. Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: A review. **Ceramics International**, vol., pp. 16103-16118, 2018.

BAI, C.; ZHENG, J.; RIZZI, G.A.; COLOMBO, P. Low-temperature fabrication of SiC/geopolymer cellular composites. **Composites part B: Engineering**, v. 137, pp. 23-30, 2018.

BAKHAREV, T. Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing. **Cement and Concrete Research**, v. 36, pp. 1134-1147, 2006.

BARBOSA, V.F.F.; MACKENZIE, K.J.D.; THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers. **Int. J. Inorg. Mater.**, v. 2, 309–317, 2000.

BARBOSA, V.F.F.; MACKENZIE, K.J.D. Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers. **Materials Letters**, v. 57, pp. 1477-1482, 2003.

BECHELANY, M.; BRIOUDE, A.; CORNU, D.; FERRO, G.; MIELE, P. A Raman Spectroscopy Study of Individual SiC Nanowires. **Adv. Funct. Mater.**, vol. 17, pp. 939–94, 2007.

BELEÑA, I.; TENDERO, M.J.L.; TAMAYO, E.M.; VIE, D. Estudio y optimización de los parámetros de reacción para la obtención de material geopolimérico. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, 2003.

BELL, J.L.; SARIN, P.; DRIEMEYER, P.E.; HAGGERTY, R.P.; CHUPAS, P.J.; KRIVEN, W.M. X-ray pair distribution function analysis of a metakaolin-based,  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  inorganic polymer (geopolymer). **J. Mater. Chem.**, vol. 18, pp. 5974-5981, 2008

BERNAL, S.A.; PROVIS, J.L.; ROSE, V.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends. **Cem Concr Compos**, vol. 33(1), pp. 46-54, 2011.

BERNAL, S.A.; BEJARANO, J.; GARZÓN, C.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; DELVASTO, S.; RODRÍGUEZ, E.D. Performance of refractory aluminosilicate particle/fiber-

reinforced geopolymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, pp. 1919-1928, 2012.

BHUVANESHWARI, B.; SASMAL, S.; IYER, N.R. Nanoscience to Nanotechnology for Civil Engineering – Proof of Concepts. Conference: **Proceedings of the 4th WSEAS international conference on Energy and development** - environment – biomedicine, 2011.

BIGNOZZI, M.C.; MANZI, S.; NATALI, M.E.; RICKARD, W.D.A.; RIESSEN, A.V. **Construction and Building Materials**, v. 69, pp. 262-270, 2014.

BROWN, L.; SANCHEZ, F. Influence of carbon nanofiber clustering on the chemo-mechanical behavior of cement pastes. **Cement and Concrete composite**, v. 65, pp.101-109, 2016.

BOROVIKOV, V.; MENDELEV, M. I.; KING, A.H. Solute effects on interfacial dislocation emission in nanomaterials: Nucleation site competition and neutralization. **Scripta Materialia**, vol. 154, pp. 12-15, 2018.

BOHRA, S.; KUNDU, D.; NASKAR, M.K. Synthesis of cashew nut-like zeolite NaP powders using agro-waste material as silica source. **Materials Letters**, vol. 106, pp. 182-185, 2013.

CAI, J.; LI, X.; TAN, J.; VANDEVYVERE, B. Thermal and compressive behaviors of fly ash and metakaolin-based geopolymer. **Journal of Building Engineering**, vol. 30, pp. 101307, 2020.

CAI, J.; LI, X. Thermoelectric properties of geopolymers with the addition of nano-silicon carbide (SiC) powder. **Ceramics International**, vol. 47 (14), pp. 19752-19759, 2021.

CAO, Z.; CAO, Y.; DONG, H.; ZHANG, J.; SUN, C. Effect of Calcination Condition on the Microstructure and Pozzolanic Activity of Calcined Coal Gangue. **Int. J. Miner. Process.**, vol. 146, pp. 23–28, 2016.

CARDURO, F. **Estudo da incorporação de nanotubos de carbono e nanossilica em pasta de cimento portland**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

CASTRO, R. H. R.; HIDALGO, P.; GOUVEA, D.; NAVROTSKY, A. Determinação das energias de superfície do SnO<sub>2</sub> puro e dopado. **Cerâmica**, vol. 55, pp. 342-348, 2009.

CATAURO, M. *et al.* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub> powders synthesized via sol–gel as pure raw material in geopolymer preparation. **Journal American Ceramic Society**, v. 100, p. 1919-1927, 2017.

CESARI, V. F. **Influência do uso de aditivos dispersantes em pastas de geopolímero produzido com cinza volante e hidróxido de sódio**. 128f. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

CHAWLA, K.K. Ceramic matrix composites. **Composite Materials**, pp. 212-251, 1998.

CHIDIAC, S.E.; MAHMOODZADEH, F. Plastic Viscosity of Fresh Concrete – A Critical Review of Predictions Methods. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, pp. 535-544, 2009.

CHINDAPRASIRT, P.; CHAREERAT, T.; HATANAKA, S.; CAO, T. High-Strength Geopolymer Using Fine High-Calcium Fly Ash. **Materials of Civil Engineering**, v. 23, 2011.

CHEN, S. J.; COLLINS, F.G.; SC.; MACLEOD, A.J.N.; DUAN, W.H.; WANG, C.M. Carbon nanotube–cement composites: A retrospect. **The IES Journal Part A: Civil & Structural Engineering**, v. 4, pp. 254-265, 2011.

CHEN, J.; KOUN, SC.; POON, CS. Hydration and properties of nano-TiO<sub>2</sub> blended cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, pp. 642-649, 2012a.

CHEN, Y.; WANG, C; ZHU, B.; WANG, Y.; LIU, Y.; TAN, T.; GAO, R.; LIN, X.; MENG, F. Growth of SiC whiskers from hydrogen silicone oil. **Journal of Crystal Growth**, vol. 357, pp. 42-47, 2012b.

CHEN, K.; WU, D.; YI, M.; CAI, Q.; ZHANG, Z. Mechanical and durability properties of metakaolin blended with slag geopolymer mortars used for pavement repair. **Construction and Building Materials**, vol. 281, pp. 122566, 2021.

CHENG, Y. *et al.* Preparation and characterization of coal gangue geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 187, pp. 318-326, 2018.

CHOI, H.J.; LEE, J.G. Stacking faults in silicon carbide whiskers. **Ceramics International**, vol. 26 (1), pp. 7-12, 2000.

CHU, J. Y.; LEE, K. H.; KIM, A. R.; YOO, D. J. Improved electrochemical performance of composite anion exchange membranes for fuel cells through cross linking of the polymer chain with functionalized graphene oxide. **Journal of Membrane Science**, vol. 611, 118385, 2020.

COTTON, F.A.; WILKINSON, G. Advanced Inorganic Chemistry. **John Wiley & Sons, Inc.** 6th ed., 1999.

CORREIA, E. **Compósitos de matriz geopolimérica reforçados com fibras vegetais de abacaxi e de sisal.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Paraíba, 2011.

CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. **Fuel**, v.84, 16, pp. 2048-2054, 2005.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio: Part I: FTIR study. *Microporous Mesoporous Mater.*, 106, 180–191, 2007.

CRUZ-MORENO, D.; Fajardo, G.; Flores-Viviana, I.; Orozco-Cruz, R.; Ramos-Rivera, C. Multifunctional surfaces of portland cement-based materials developed with functionalized silicon-based nanoparticles. **Applied Surface Science**, vol. 531, pp. 147355, 2020.

DAI, W.; YU, J. H.; WANG, Y.; SONG, Y. Z.; BAI, H.; JIANG, N. Single crystalline 3C-SiC nanowires grown on the diamond surface with the assistance of graphene. **Journal of Crystal Growth**, vol. 420, pp. 6-10, 2015.

DAI, S.; WANG, H.; AN, S.; YUAN, L. Mechanical Properties and Microstructural Characterization of Metakaolin Geopolymers Based on Orthogonal Tests. **Materials**, vol. 15, pp. 2957, 2022.

DADSETAN, S.; SIAD, H.; LACHEMI, M.; SAHMARAN, M. Extensive evaluation on the effect of glass powder on the rheology, strength, and microstructure of metakaolin-based geopolymer binders. **Construction and Building Materials**, vol. 268, pp. 121168, 2021.

DAVIDOVITS, J. **United States Patent No. 4.349.386**, 1982.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 37, pp. 1633-1656, 1991.

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

DA ROCHA, T. **A Influência Da Nano-TiO<sub>2</sub> em Pastas Geopoliméricas**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal De Santa Catarina, 2016.

DA LUZ, G.; GLEIZE, P.J.P., BATISTON, E. R.; PELISSER, F. Effect of pristine and functionalized carbon nanotubes on microstructural, rheological, and mechanical behaviors of metakaolin-based geopolymer. **Cement and concrete composites**, v. 104, pp. 103332, 2019.

DHAGE, S. *et al.* Formation of SiC nanowhiskers by carbothermic reduction of silica with activated carbon. **Materials Letters**, vol. 63(2), pp. 174-176, 2009.

DHIMAN, R.; JOHNSON, E.; MORGEN, P. Growth of SiC nanowhiskers from wooden precursors, separation, and characterization. **Ceramics International**, vol. 37(8), pp. 3759-3764, 2011.

DEB, P.S.; SARKER, P.K.; BARBHUIYA, S. Effects of nano-silica on the strength development of geopolymer cured at room temperature. **Construction and Building Materials**, vol. 101, pp. 675-683, 2015.

DE SILVA, P.; SAGOE-CRENSSTIL, K.; SIRIVIVATNANON V. Kinetics of geopolymerization: Role of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>. **Cement and Concrete Research**, v. 23, PP. 512-518, 2007.

DU, FP.; XIE, SS.; ZHANG, F.; TANG, CY.; CHEN, L.; LAW, WC.; TSIU, CP. Microstructure and compressive properties of silicon carbide reinforced geopolymer. **Composites part B: Engineering**, v. 105, pp. 93-100, 2016.

DUAN, P.; YAN, C.; LUO, W.; ZHOU, W. Effects of adding nano-TiO<sub>2</sub> on compressive strength, drying shrinkage, carbonation and microstructure of fluidized bed fly ash based geopolymer paste. **Construction and Building Materials**, v. 106, pp. 115-125, 2016.

DUPUIS, R.; PELLENQ, R.; CHAMPENOIS, J.B.; POULESQUEN, A. Dissociation mechanisms of dissolved alkali silicates in sodium hydroxide. **Journal of Physical Chemistry C**, vol. 124 (15), pp. 8288-8294, 2020.

DUXSON, P.; PROVIS, J.; LUKEY, G.; MALLICOAT, S.; KRIVEN, W.; VAN DEVENTER, J. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, pp. 47-58, 2005a.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G.C.; SEPAROVIC, F.; VAN DEVENTER, J.S.J. <sup>29</sup>Si NMR Study of Structural Ordering in Aluminosilicate Geopolymer Gels. **American Chemical Society**, v. 21, pp. 3028-3036, 2005b.

DUXSON, P.; G.C. LUKEY, G.C.; VAN DEVENTER, J.S.J. Thermal conductivity of metakaolin geopolymers used as a first approximation for determining gel interconnectivity. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 45, pp. 7781-7788, 2006.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. The Role of Inorganic Polymer Technology in the Development of "Green Concrete". **Cement and Concret Research**, v. 37, pp. 1590-1597, 2007a.

DUXSON, P.; MALLICOAT, S.W.; LUKEY, G.C.; KRIVEN, W.M.; VAN DEVENTER, J.S.J. The effect of alkali and Si/Al ratio on development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymer. **Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 292, pp. 8-20, 2007b.

DUXSON, P.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PROVIS, L. J.; LUKEY, G. C.; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, pp. 2917–2933, 2007c.

ELICHE-QUESADA, D.; CALERO-RODRÍGUEZA, A.; BONET-MARTÍNEZA, E.; PÉREZ-VILLAREJO, L.; SÁNCHEZ-SOTOC, P.J. Geopolymers made from metakaolin sources, partially replaced by Spanish clays and biomass bottom ash. **Journal of Building Engineering**, vol. 40, 2021.

ESTEVES, A.C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Quím. Nova**, vol. 27 (5), 2004.

FANG, *et al.* Property evolution of geopolymer composites with SiC whiskers loaded with BN coating at elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, vol. 309, pp. 125130, 2021

FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A.; PASTOR, J.Y.; MARTIN, A. New cementitious materials based on alkali-activated fly ash: performance at high temperatures. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, pp. 3308-3314, 2008.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; MONZÓ, M.; VICENT, M.; BARBA, A.; PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin–fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements. **Microporous and mesoporous materials**, v. 108, pp. 41-49, 2008.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; CRISTELO, N.; MIRANDA, T.; PALOMO, A. Sustainable alkali activated materials: Precursor and activator derived from industrial wastes. **Journal of cleaner production**, v. 162, pp. 1200-1209, 2017.

FERNÁNDEZ-D'ARLAS, B.; GÓMEZ, S.; CORCUERA, M.A.; ECEIZA, A. Preparación de dispersiones de partículas en resinas viscosas mediante sonicación en recirculación. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v.14, 2014.

FERONE C.; COLANGELO, F.; ROVIELLO, G.; ASPRONE, D.; MENNA, C.; BALSAMO, A.; PROTA, A.; CIOFFI, R.; MANFREDI, G. Application-Oriented Chemical Optimization of a Metakaolin Based Geopolymer. **Materials**, v. 6, pp. 1920-1939, 2013.

FILHO, P.D. de S.; SERRA, O.A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras. **Quím. Nova**, vol. 38 (05), 2015.

FIORINZA, P. *et al.* Temperature-dependent Fowler-Nordheim electron barrier height in SiO<sub>2</sub>/4H-SiC MOS capacitors. **Materials science in semiconductor processing**, v. 78, pp. 38-42, 2018

FIRDOUS, R.; STEPHAN, D.; DJOBO, J.N.Y. Natural Pozzolan based geopolymers: A review on mechanical, microstructural and durability characteristics. **Construction and Building Materials**, v. 190, pp. 1251-1263, 2018.

FLEURY, M.; SISSMANN, O.; BROSSE, E.; CHARDIN, M. A. Silicate-based process for plugging the near well bore formation. **Energy Procedia**, vol. 114, pp. 4172 – 4187, 2017.

FLORIAN, M.; CARVALHO, L. E.; IHA, K.; GRAÇA, M. L. A.; CAIRO, C. A. A. Compósitos SiCf/SiC utilizados em sistemas de proteção térmica. **Cerâmica**, vol. 51, pp. 280-284, 2005.

FOKIN, V.M.; ZANOTTO, E.D.; YURITSIN, N.S.; SCHMELZER, J.W.P. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 352 (26–27), pp. 2681-2714, 2006.

FU, X.; WANG, D. Effect of stacking fault nanolayers on the photoluminescence properties of SiC nanowires. **Applied surface science**, v.493, pp. 497-505, 2019.

GAO, K.; LIN, KL.; WANG, DY.; HWANG, CL.; TUAN, B.L.A.; SHIU, HS.; CHENG, TW. Effect of nano-SiO<sub>2</sub> on the alkali-activated characteristics of metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 48, pp. 441-447, 2013.

GAO, K.; LIN, KL.; WANG, DY.; HWANG, CL.; SHIU, HS.; CHANG, Y.M.; CHENG, TW. Effects SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano-SiO<sub>2</sub> metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 53, pp. 503-510, 2014.

GAO, X.; YU, Q.L.; BROUWERS, H.J.H. Characterization of alkali activated slag-fly ash blends containing nano-silica. **Construction and Building Materials**, v. 98, pp. 397-406, 2015.

GAO, H.; LUO, F.; WEN, Q.; DUAN, S.; ZHOU, W.; ZHU, D. Influence of different matrices on the mechanical and microwave absorption properties of SiC fiber-reinforced oxide matrix composites. **Ceramics International**, v. 44, pp. 6010-6015, 2018.

GARCIA, V.J.; MÁRQUEZ, C.O.; ZUÑIGA-SUAREZ, A.R.; ZUÑIGA-TORRES, B.C., RÍOS-GONZALEZ, P.J. Mechanical and electrical properties of MWCNTs - high early strength cement - mortars composite: Dispersion of CNTs and effect of chemical admixtures. **An Acad Bras Cienc**, vol. 93(3), 2021.

GARCIA-LODEIRO, I.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A.; MAC-PHEE, D.M. Effect of Calcium Additions on N-A-S-H Cementitious Gels. **Journal American Ceramic Society**, v.93, pp. 1934-1940, 2010.

GASPERI, J. *et al.* Temporal dynamics of rheological properties of metakaolin-based geopolymers: Effects of synthesis parameters. **Construction and Building Materials**, vol. 289, pp. 123145, 2021

GEOPOLYMER. **A situação da pesquisa e desenvolvimento do geopolímero 2012**. Disponível em:< <http://www.geopolymer.com.br/PDF/r&d2012.pdf>> acesso em: 25 de junho de 2017.

GLEIZE, P. J. P. **Nanociência e Nanotecnologia dos Materiais Cimentícios**. São Paulo: IBRACON, v. 2, Cap. 51, p. 1871-1884, 2011.

GLEIZE, P. J. P. Estudo exploratório sobre a incorporação de nanofibras e nanotubos de carbono em matrizes geopoliméricas. Relatório de estagio Sênior. CAPES. 2012. Não publicado.

GOLDONI, A. **Resistência à flexão e compressão em geopolímero com incorporação de nanotubos de carbono**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

GONÇALVES, A.G. **Incorporação de nanomateriais em substratos têxteis**. Dissertação de Mestrado, Universidade do Porto, 2008.

GORHAN, G.; ASLANER, R.; SINIK, O. The effect of curing on the properties of metakaolin and fly ash based geopolymer paste. **Composites part B: Engineering**, v. 97, pp. 329-335, 2016.

GOUVÊA, D.; VIANA, B.H.; MIAGAVA, J. Segregação superficial de MgO em nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. **Cerâmica**, vol. 62 (364), pp. 400-404, 2016.

HAJIMOHAMMADI, A.; PROVIS, J.L.; VAN DEVENTER, J.S.J. The effect of nanoparticle seeding on the mechanism of one-part geopolymer gel formation, in: **Proc. 8th World Congr. Chem. Eng. (WCCE8)**, Montr. Canada, 2009: pp. 23–27.

HAMMELL, J.A. **The influence of matrix composition and reinforcement type on the properties of polysialate composites**. Thesis Ph.D, University of New Jersey, 2000.

HAN, C.D. **Rheology and processing of polymeric materials**. Oxford University Press, New York, 2007.

HASHIMOTO, S.; KUBOTA, K.; ANDO, K.; TSUTANI, M.; DIKO, Y.; HONDA, S.; IWAMOTO, Y. Fabrication of SiC Hardened Bodies with Geopolymer Binders using a Warm Press Method. **AIP Conference Proceedings**, No. 1887, 020011, 2017.

HARDJITO, D.; RANGAN, B.V. Development and Properties of low-calcium Fly Ash-based Geopolymer Concrete. **Research Report GC 1**, Curtin University of technology, Australia, 2005.

HE, Z.; TU, R.; KATSUI, H.; GOTO, T. Synthesis of SiC/SiO<sub>2</sub> core-shell powder by rotary chemical vapor deposition and its consolidation by spark plasma sintering. **Ceramics international**, v. 39, pp. 2605-2610, 2013.

HEDEQUINST, J.W.; ARRIBAS, A.R. Epithermal ore deposits: first-order features relevant to exploration and assessment. **Conference: Mineral Resources to Discovery - 14th SGA Biennial Meeting**. At: Quebec City. Vol. 1, p 47-50, 2017.

HENAGER JR, C.H.; SHIN, Y.; BLUM, Y.; GIANNUZZI, L.A.; KEMPSHALL, B.W.; SCHWARZ, S.M. Recubrimientos y uniones para SiC y composites de SiC para sistemas de energía nuclear. **Revista de materiales nucleares**, v. 367, pp. 1139-1143, 2007.

HERMANN, M.; KLUGDE, E.; RÖDEL, C.; MCKIE, A.; STADEN, F. V. Corrosion behaviour of silicon carbide-diamond composite materials in aqueous solutions. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 34 (10), pp. 2143-2151, 2014.

HILDEBRANDO, E. A.; ANGÉLICA. R.F; NEVES, F.; VALENZUELA-DIAZ, S. Synthesis of faujasite-type zeolite from kaolin waste. **Cerâmica**, v. 58, 2012.

HILDEBRANDO, E. A.; ANDRADE, C.G.B.; ROCHA JUNIOR, C.A.F.; ANGÉLICA, R.S.; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; NEVES, R. DE F. Synthesis and characterization of zeolite NaP using kaolin waste as a source of silicon and aluminum. **Materials Research**, vol. 17(1), pp. 174-179, 2014.

HIELSCHER, T. **Ultrasonic Production of Nano-Size Dispersions and Emulsions**. ENS 2005, Paris, France. pp.138-143, 2005.

HODHOD, O.; ALHARTHY, S.E.; BAKR, S.M. Physical and mechanical properties for metakaolin geopolymer bricks. **Construction and Building Materials**, vol. 265, pp. 120217, 2020.

HUANG, F.P.; LI, H.G.; LI, K.Z.; WANG, C.H. Prefabrication of SiC whiskers through induction of carbon fiber. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, vol. 16 (2), pp. 483-486, 2006.

HUISKES, D.M.A.; KEULEN, A.; YU, Q.L.; BROUWERSA, H.J.H. Design and performance evaluation of ultra-lightweight geopolymer concrete. **Materials & Design**, vol. 89, pp. 516-526, 2016.

JANOTKA, I.; PUERTAS, F.; PALACIOS, M.; KULIFFAYOVÁ, M.; VARGA, C. Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties. **Construction and Building Materials**, v. 24, pp.791-802, 2010.

JAYA, N.A.; YUN-MING, L.; CHENG-YONG, H.; BAKRIABDULLAH, M. M. A.; HUSSINAB, K. Correlation between pore structure, compressive strength and thermal conductivity of porous metakaolin geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 247, pp. 118641, 2020.

JITHENDRA, C.; DALAWAI, V.N.; ELAVENIL, S. Effects of Metakaolin and Sodium Silicate Solution on Workability and Compressive Strength of Sustainable Geopolymer Mortar. **Mater. Today Proc.**, vol. 51, pp. 1580–1584, 2022.

JUENGSUWATTANANON, K.; WINNEFELD, F.; CHINDAPRASIRT, P.; PIMRAKSA, K. Correlation between initial SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O ratios on phase and microstructure of reaction products of metakaolin-rice husk ash geopolymer. **Construction and Building Materials**, vol. 226, pp. 406-417, 2019.

JUNG, M.; LEE, Y.S.; HONG, S.G.; MOON, J. Carbon nanotubes (CNTs) in ultra-high performance concrete (UHPC): Dispersion, mechanical properties, and electromagnetic interference (EMI) shielding effectiveness (SE). **Cement and Concrete Research**, v. 131, pp. 106017, 2020.

KANG, E.S.; KIM, Y.W.; HAM, W. .H. Multiple thermal resistance induced extremely low thermal conductivity in porous SiC-SiO<sub>2</sub> ceramics with hierarchical porosity. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 41(2), pp. 1171-1180, 2021.

KANI, E.N.; ALLHAVERDI, A. Investigating shrinkage changes of natural pozzolan based geopolymer cement paste. **Iranian Journal of Materials Science & Engineering**, v. 8, 2011.

KANI, E.N.; ALLAHVERDI, A.; PROVIS, J.L. Calorimetric study of geopolymer binders based on natural pozzolan. **Journal of thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 127, pp. 2181-2190, 2017.

KARKANAS, P.; BAR-YOSEF, O.; GOLDBERG, P.; WEINER, S. Diagenesis in Prehistoric Caves: the Use of Minerals that Form In Situ to Assess the Completeness of the Archaeological Record. **Journal of Archaeological Science**, vol. 27, pp. 915–929, 2000.

KAZE, C.R.; ADESINA, A.; ALOMAYRI, T.; ASSAEDI, H.; KAMSEU, E.; MELO, U.P.; LEONELLI, C. Characterization, reactivity and rheological behaviour of metakaolin and Meta-halloysite based geopolymer binders. **Cleaner Materials**, vol. 2, pp. 100025, 2021.

KHATER, H.M. Physicomechanical properties of nano-silica effect on geopolymer composites. **Journal of Building Materials and Structures**, v. 3, pp. 1-14, 2016a.

KHATER, H.; ABD EL GAWAAD, H.A. Characterization of alkali activated geopolymer mortar doped with MWCNT. **Construction and Building Materials**, v.102, pp. 329–337, 2016b.

KIKUCHI, S.; KOGA, N.; SEINO, H.; OHNNO, S. Experimental study and kinetic analysis on sodium oxide–silica reaction. **Journal of Nuclear Science and Technology**, V. 53, No. 5, 682–691, 2016.

KIM, G.M.; Nam, I.W.; Yang, B.; Yoon, H. N.; Lee, H.K.; Park, S. Carbon nanotube (CNT) incorporated cementitious composites for functional construction materials: The state of the art. **Composite Structures**, vol. 227, 111244, 2019.

KIRSCHNER, A. V.; HARMUTH, H. Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials. **Ceramics - Silikaty**, v. 48, pp. 117-120, 2004.

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

KONSTA-GDOUTOS, M.; METAXA, Z.S.; SHAH, S. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 40, pp. 1052-1059, 2010.

KOTANI, M.; INOUE, T.; KOHYAMA, A.; KATOH, Y.; OKAMUR, K. Effect of SiC particle dispersion on microstructure and mechanical properties of polymer-derived SiC/SiC composite. **Material Science and Engineering**, v. 357, pp.376-385, 2003.

KRENKEL, W.; BERANDT, F. C/C–SiC composites for space applications and advanced friction systems. **Materials Science and engineering**, v. 412, pp. 177-181, 2005.

KRIVEN, W.; BELL, J.; GORDON, M. Microstructure and microchemistry of fully reacted geopolymers and geopolymer matrix composites. **Ceramic Transactions**, v. 153, pp. 227-250, 2003.

KRIVENKO, P.V.; KOVALCHUK, G. Y. Directed synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix. **Journal of Materials Science**, vol. 42, pp. 2944–2952, 2007.

KUENZEL, C.; VANDEPERRE, L.J.; DONATELLO, S.; BOCCACCINI, A.R.; CHEESEMAN, C. Ambient Temperature Drying Shrinkage and Cracking in Metakaolin-Based Geopolymers. **Journal of American Ceramic Society**, v. 95, pp. 3270-3277, 2012.

KÜHL, H. Slag cement and process making the same, **US Patent 900,939** (1908).

KUMAR, S.; KUMAR, R.; ALEX, T.C.; BANDOPADHYAY, A.; MEHROTRA, S.P. Influence of reactivity of fly ash on geopolymerization. **Advances in Applied Ceramics**, v. 106, pp. 120-127, 2007.

KUNDU, D.; DEY, B.; NASKAR, M.K.; CHATTERJEE, M. Emulsion-derived urchin-shaped hydroxy sodalite particles. **Materials Letters**, v. 64, 14, pp. 1630-1633, 2010.

LAMPRECHT, I.; MOTZKUS, CH.; SCHAARSCHMIDT, B.; COENEN-STASS, D. Pentachlorophenol - an environmental pollutant: Microcalorimetric investigations of an ecological model system. **Termochimica Acta**, v. 172, pp. 87-94, 1990.

LAUNEY, M. E.; RITCHIE, R. O. On the Fracture Toughness of Advanced Materials. **Advance Materials**, v. 21, pp. 2103 -2110, 2009.

LI, Q.; SUN, Z.; XU, Y.; LI, P.; CUI, H.; ZHAI, J. Immobilization of simulated radionuclide  $^{133}\text{Cs}^+$  by fly ash-based geopolymer. **Journal of Hazardous Materials**, v. 262, pp. 325-331, 2013.

LI, S.; WANG, N.; ZHAO, H.; DU, L. Synthesis and electrical properties of p-type 3C–SiC nanowires. **Materials Letters**, v.126, pp. 217-219, 2014.

LIANG, C.H.; WENG, G.W.; ZHANG, L. D.; WU, Y. C.; CUI, Y. Large-scale synthesis of  $\beta$ -SiC nanowires by using mesoporous silica embedded with Fe nanoparticles. **Chemical Physics Letters**, vol. 329 (3-4), pp. 323-328, 2000

LIANG, G.; ZHU, H.; LI, H.; LIU, T.; GOU, H. Comparative study on the effects of rice husk ash and silica fume on the freezing resistance of metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, vol. 293, pp. 123486, 2021.

LIONELLI, C. **Geopolimeri: Polimeri Inorganici chimicamente attivati**. Seconda edizione. Icers, Capitolo 1, p. 8, 2011.

LIN, K.L.; LO, K.W.; CHENG, T.W.; LIN, W.T.; LIN, Y.W. Utilization of Silicon Carbide Sludge as Metakaolin-Based Geopolymer Materials. *Sustainability*, vol. 12, pp. 7333, 2020.

LIMA, T. C. F.; TENORIO, J. A. S. Utilização de matéria-prima aglomerada na produção de carbureto de silício em escala-piloto. *REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto*, vol. 64(3), pp. 341-345, 2011.

LIU, J.; FU, J.; NI, T.; YANG, Y. Fracture toughness improvement of multi-wall carbon nanotubes/graphene sheets reinforced cement paste. *Construction and Building Materials*, v. 200, pp. 530-538, 2019.

LO, K.W.; LIN, K.L.; CHENG, T.W.; CHANG, Y.M.; LAN, J.Y. Effect of nano-SiO<sub>2</sub> on the alkali-activated characteristics of spent catalyst metakaolin-based geopolymers. *Construction and Building Materials*, vol. 143: 455–463, 2017.

LOLLI, F.; THOMAS, J.J.; KURTIS, K.E.; CUCINOTTA, F.; MASOERO, ENRICO. Early age volume changes in metakaolin geopolymers: Insights from molecular simulations and experiments. *Cement and Concrete Research*, vol. 144, 106428, 2021.

LONGHI, M. **Alcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

LONGHI, M.A.; RODRÍGUEZ, E.D.; WALKLEY, B.; ECKHARD, D.; ZHANG, Z.; PROVIS, J.L.; KIRCHHEIM, A.P. Metakaolin-based geopolymers: Efflorescence and its effect on microstructure and mechanical properties. *Ceramics international*, v. 48 (2) pp. 2212-2229, 2022.

LOPES, G. M.; PERES, A. E. C. PEREIRA, C. A. ANTÔNIO, L. M. O EMPREGO DO SILICATO DE SÓDIO COMO DISPERSANTE/DEPRESSOR NA INDÚSTRIA MINERAL. **Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa - XXIV ENTMMME** - Salvador/Bahia, 2011.

LOU, Z.; LI, W.; LI, P.; WANG, K.; SHAH, S. Investigation on effect of nanosilica dispersion on the properties and microstructures of fly ash-based geopolymer composite. *Construction and Building Materials*, vol. 282, 122690, 2021.

LOUDA, P.; BAKALOVA, T. Risk of nanotechnology. **The Institute for Nanomaterials, Advanced Technology and Innovation**. EGU General Assembly 2014.

LU, *et al.* Effect of holding time on SiC whiskers growth of SiCw/SiC composites based on SLS technology and their mechanical properties. *Ceramics International*, vol. *n. p.*, 2022.

LUUKKONEN, T.; Abdollahnejad, Z.; Yliniemi, J.; Kinnunen, P.; Illikainen, M. One-part alkali-activated materials: A review. *Cement and Concrete Research*, vol. 103, pp 21-34, 2018.

MAHO, B. *et al.* Mechanical properties and electrical resistivity of multiwall carbon nanotubes incorporated into high calcium fly ash geopolymer. *Case Studies in Construction Materials*, vol. 15, e00785, 2021

MALKIN, A.Y.; KULICHKIN, S. G. Rheokinetics: Rheological transformations in synthesis and reactions of oligomers and polymers. Basel ; Heidelberg ; New York; Huthig und Wepf, 1996

MALTA, J.O.; OLIVEIRA, L.V.S.; UEKIA, M.M.; BARRETO, L.S. Characterization and stabilization of nano-metakaolin colloidal suspensions. *Powder Technology*, vol. 383, pp. 43-55, 2021.

MANRICH, S.; ZANOTTO, E.D.; HAGE JR, E. Aplicabilidade da Teoria Clássica de Nucleação Modificada (CO-CNT) à Cristalização de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, pp. 15-50, 1992.

MARTINEZ, I.V.A.L.; PINTO, S.J.C.S. Controle de Emissões de CO<sub>2</sub> na Siderurgia Brasileira. **XIX Encontro Internacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente da FEA/USP**, 2017.

MEDRI, V; FABBRI, S.; DEDECEK, J.; SOBALIK, Z.; TVARUZKOVA, Z.; VACCARI, A. Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization. **Applied Clay Science**, v. 50, pp. 538–545, 2010.

MEDEIROS, M.H.F.; PEREIRA, E.; HELENE, P. Tratamento de superfície com silicato de sódio para concreto: penetração de cloretos e absorção de água. **Revista de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción**, v. 2, pp.149-161, 2012.

MEJIA, J.M.; MEJIA-DE-GUTIERREZ, R; PUERTAS, F. Ceniza de cascarilla de arroz como fuente de sílice en sistemas cementicios de ceniza volante y escoria activados alcalinamente. **Materiales de Construcción**, v. 63, pp. 361-375, 2013.

MEENASHISUNDARAM, G.K.; NAI, M.H.; ALMAJID, A.; KHALIL, K.A.; ABDO, H.S.; GUPTA, M. Effects of TiO<sub>2</sub> powder morphology on the mechanical response of pure magnesium: 1D nanofibers versus 0D nanoparticulates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 664 (15) pp. 45-58, 2016.

MELO, C.; PIMENTA, M. Nanociências e nanotecnologia. *Parcerias Estratégicas*, Vol. 9 (18), pp. 1-13, 2004.

MICHELENA, I. **Influência da porosidade no módulo de elasticidade de um material compósito com foco na indústria de materiais de fricção**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Rio Grande do Sul, 2013.

MONTES, C.; JOSHI, A.; SALEHI, S.; LVOV, Y.; ALLOUCHE, E. Study of the Interaction between Nanoclay and Fly Ash and Its Impact on the Enhancement of the Rheological Properties of Geopolymer Binders. **Nanotechnology in Construction**, Springer, pp. 415–420, 2015.

MORENO, R. **Reología de suspensiones cerámicas**. Biblioteca de Ciencias, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 328 p, 2005.

MUÑIZ-VILLARREAL, M. S.; MANZANO-RAMÍREZ, A.; SAMPIERI-BULBARELA, S.; GASCA-TIRADO, J. R; REYES-ARAIZA, J. L.; RUBIO-ÁVALOS, J. C.; PÉREZ-BUENO, J. J.; APATIGA, L. M.; ZALDIVAR-CADENA, A.; AMIGÓ-BORRÁS, V. The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. **Materias Letters**, v. 65, pp. 995–998, 2011.

MUZENSKI, S.; FLORES-VIVIAN, I.; SOBOLEV, K. Ultra-high strength cement-based composites designed with aluminum oxide nano-fibers. **Construction and Building Materials**, v. 220, pp. 177-186, 2019.

NASSIRI, *et al.* Comparison of unique effects of two contrasting types of cellulose nanomaterials on setting time, rheology, and compressive strength of cement paste. **Cement and Concrete Composites**, vol. 123, pp. 104201, 2021

NATH, SK.; MAITRA, S.; MUKHERJEE, S.; KUMAR, S. Microstructural and morphological evolution of fly ash based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 111, pp. 758-765, 2016.

NAVARRO-BLASCO, I.; PÉREZ-NICOLÁS, M.; FERNÁNDEZ, J. M.; DURAN, A.; SIRERA, R.; Alvarez, J. I. Assessment of the interaction of polycarboxylate superplasticizers in hydrated lime pastes modified with nanosilica or metakaolin as pozzolanic reactives. **Construction and Building Materials**, vol. 73, pp. 1-12, 2014.

NAWAR, A.H. Nano-technologies and Nano-materials for civil engineering construction works applications. **Materials Today: Proceedings**, article in press, 2021.

NIE, K.B.; WANG, X.J.; HU, X.S.; XU, L.; WU, K.; ZHENG, M.Y. Microstructure and mechanical properties of SiC nanoparticles reinforced magnesium matrix composites fabricated by ultrasonic vibration. **Materials Science and Engineering: A**, vol. 528 (15), pp. 5278-5282, 2011.

NIIHARA, K. New Design Concept of Structural Ceramics: Ceramic Nanocomposites. **The Centennial Memorial Issue of the Ceramic Society of Japan**, No. 99(10), pp. 974-985, 1991.

NEMATOLLAHI, B.; SANJAYAN, J. Effect of different superplasticizers and activator combinations on workability and strength of fly ash based geopolymer. **Materials & Design**, v. 57, pp. 667-672, 2014.

NIKOLOV, A.; NUGTEREN, H.; ROSTOVSKY, I. Optimization of geopolymers based on natural zeolite clinoptilolite by calcination and use of aluminate activators. **Construction and Building Materials**, v. 243, pp. 118257, 2020.

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

NUGTEREN, H.W.; BUTSELAAR-ORTHLIEB, V.C.L.; IZQUIERDO, M. High strength geopolymers produced from coal combustion fly ash. **Global NEST Journal**, v. 11, pp. 155-161, 2009.

OHNO, M.; LI, V.C. A feasibility study of strain hardening fiber reinforced fly ash-based geopolymer composites. **Construction and Building Materials**, v. 57, pp. 163-168, 2014.

ONUTAI, S.; JIEMSIRILERS, S.; THAVORNITI, S.; KOBAYASHI, T. Fast microwave syntheses of fly ash based porous geopolymers in the presence of high alkali concentration. **Ceram. Int.**, vol. 42 (8), pp. 9866-9874, 2016.

OSORIO, P. **Concepção de um Saferoom Anti-Tornado em Betão Geopolimérico**. Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho, 2006.

OUALIT, M.; IREKTI, A. Mechanical performance of metakaolin-based geopolymer mortar blended with multi-walled carbon nanotubes. **Ceramics International**, vol. 48 (11), pp. 16188-16195, 2022.

PAPA, E. Produzione e Caratterizzazione di Schiume Inorganiche a Base Geopolimerica. Facolta' di chimica industriale. (149f). Tese. Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Faenza, Emilia-Romanã, 2011.

PAPA, E.; MEDRI, V.; AMARI, S.; MANAUD, J. ;BENITO, P.; VACCARI, A.; LANDIA, E. Zeolite-geopolymer composite materials: Production and characterization. **Journal of Cleaner Production**, vol. 171, pp. 76-84, 2018.

PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S. Ligantes geopoliméricos: uma alternativa ambiental ao cimento Portland. **INGENIUM: revista da ordem dos engenheiros**. ISSN 0870-5968.116. pp. 66-68, 2009.

PACHECO-TORGAL, F.; LABRINCHA, J. A.; LEONELLI, C.; PALOMO, A.; CHINDAPRASIRT, P. Handbook of Alkali activated Cements, Mortars and Concretes. **Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering**: n. 54, 2015.

PALACIOS, M.; PUERTAS, F. Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 35, pp.1358-1367, 2005.

PALOMO, A.; GRUTZEK, M.W.; BLANCO, M.T. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. **Cement and Concrete Research**, v. 29, pp.1323-1329, 1999.

PALOMO, A.; KRIVENKO, P.; GARCIA-LODEIRO, I.; KAVALEROVA, E.; MALTSEVA, O.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. **Materiales de Construcción**, v. 64, 2014.

PALMIERI, R.; BOUDINOV, H.; RADTKE, C.; DA SILVA, E.F. Effect of the oxidation process on SiO<sub>2</sub>/4H-SiC interface electrical characteristics. **Applied Surface Science**, v. 255, pp. 706-708, 2008.

PAN, J.; CHENG, X.; YAN, X.; PAN, J.; ZHANG, C.; LU, Q. Synthesis and growth of SiC/SiO<sub>2</sub> nanocables decorated with laminated porous ceramics from filter paper and polymericprecursor. **Ceramics International**, v. 39, pp. 6131-6137, 2013.

PANAGIOTOPOULOU, C.; KONTORI, E.; PERRAKI, T.; KAKALI, G. Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media. **Journal of Materials and Science**, v. 42, pp. 2967-2973, 2007.

PAWLASOVÁ, S.; ŠKVÁRA, F. High-temperature properties of geopolymer materials. **Alkali Activated Materials Research**, v. 523, 2007.

PATHAK, Y.V.; PARAYIL, G.; PATEL, J. K. Sustainable nanotechnology, John Wiley e Sons, inc. 2022. Hoboken, USA.

PARK, C. *et al.* Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication. **Chemical Physic Letters**, vol. 364 (3-4), pp. 303-308, 2002.

PARK, S.; POUR-GHAZ, M. What is the role of water in the geopolymerization of metakaolin? **Construction and Building Materials**, v. 182, pp. 360-370, 2018.

PARVEEN, S.; RANA, S.; FANGUEIRO, R. A review on nanomaterial dispersion, microstructure, and mechanical properties of carbon nanotube and nanofiber reinforced cementitious composites. **Journal of Nanomaterial**, v. 80, 2013.

PEIXOTO, L. **Preparação de compósitos e nanocompósitos poliméricos in situ**. Tesis de doutorado. Universidade de Rio de Janeiro, 2012.

PELISSER, F. GUERRINO, E.L.; MENGER, M.; MICHEL, M.D; LABRINCHA, J.A. Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 39, pp. 547-553, 2013.

PERERA, D.S.; UCHIDA, O.; VANCE, E.R.; FINNIE, K.S. Influence of Curing Schedule on the Integrity of Geopolymers. **Journal of Material Science**, v. 42, pp. 3099–3106, 2007.

PEREIRA, D.C. Desenvolvimento de formulações de isolantes cerâmicos a base de geopolímeros de silicato com resíduos de madeira para controle da densidade e porosidade após queima. 97f. **Dissertação** (Mestrado) Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, 2019

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

PHAIR, J.W.; SMITH, J.D.; VAN DEVENTER, J.S.J. Characteristics of aluminosilicate hydrogels related to commercial geopolymers. **Materials Letters**, v. 57, pp. 4356-4367, 2003.

PHOO-NGERNKHAM, T.; CHINDAPRASIRT, P.; SATA, V.; HANJITSUWAN, S.; HATANAKA, S. The effect of adding nano-SiO<sub>2</sub> and nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on properties of high calcium fly ash geopolymer cured at ambient temperature. **Materials and Design**, v. 55, pp.58-65, 2014.

POLETANOVIC, B.; DRAGAS, J.; IGNJATOVIC, I.; KOMLJENOVIC, M.; MERTA, I. Physical and mechanical properties of hemp fiber reinforced alkali-activated fly ash and fly ash/slag mortars. **Construction and Building Materials**, v. 259, pp. 119677, 2020.

POULESQUEN, A.; FRIZON, F.; LAMBERTINI, D. Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, pp. 3565-3573, 2011.

PRADHAN, S.; HEDBERG, J.; BLOMERG, E.; WOLD, S.; WALLINDER, I.O. Effect of sonication on particle dispersion, administered dose and metal release of non-functionalized, non-inert metal nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, vol. 18, No. 285, 2016.

PRAKASH, J.; VENUGOPALAN, R.; TRIPATHIA, B. M.; GHOSH, S. K.; CHAKRAVARTTY, J. K.; TYAGI, A. K. Chemistry of one dimensional silicon carbide materials: Principle, production, application and future prospects. **Progress in Solid State Chemistry**, vol. 43 (3), pp. 98-122, 2015

PRASAD, K. E.; DAS, B.; MAITRA, U.; RAMAMURTY, U.; RAO, C. N. R. Extraordinary synergy in the mechanical properties of polymer matrix composites reinforced with 2 nanocarbons. **The Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)**, Vol. 106 (32), pp. 13186-13189, 2009

PROVIS, J.L.; LUKEY, G.C.; VAN DEVENTER, J.S.J. **Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results**. *Chem. Mater*, v. 17, 12, 3075–3085, 2005.

PROVIS, J.L.; VAN DEVENTER, J.S.J. Geopolimerization Cinetics, 2. **Chemical Engineering Science**, v. 62, pp. 2318-2329, 2007.

PROVIS, J.L.; DUXSON, P.; VAN DEVENTER, J.S.J. The Role of Particle Technology in Developing Sustainable Construction Materials. **Advanced Powder Technology**, v. 21, pp. 2-7, 2010.

PUERTAS, F. Cementos de Escórias Activadas Alcalinamente: Situación Actual y Perspectivas de Futuro. **Materiales de Construcción**, vol. 45, nº 239, 1995.

PUERTAS, F.; VARGA, C.; ALONSO, M.M. Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution. **Cement and Concrete Composites**, v. 53, pp. 279-288, 2014.

PEUKERT, W. General concepts in nanoparticle technology and their possible implication on cultural science and philosophy. **Powder Technology**, vol. 158 (1-3), pp. 133-140, 2005.

RAHMAN, AKM. S. **Nanofiber reinforcement of a geopolymer matrix for improved composite materials mechanical performance**. Thesis PhD, Colorado State University, 2015.

RAMOS, G.A. **Cimento geopolimérico contendo resíduo do polimento de placas cerâmicas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

RAMOS, G.A.; MATOS, P. R. de.; PELISSER, F.; GLEIZE, P.J.P. Effect of porcelain tile polishing residue on eco-efficient geopolymer: Rheological performance of pastes and mortars. **Journal of Building Engineering**, vol. 32, pp. 101699, 2020.

RASHAD, A. M. Effect of nanoparticles on the properties of geopolymer materials. **Magazine of Concrete Research**, vol. 71 (24), pp. 1283-1301, 2019.

RAHIER, H.; WASTIELS, J.; BIESEMANS, M.; WILLEM, R.; VAN ASSCHE, G.; VAN MELE, B. View Correspondence (jump link) Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers. **J. Mater. Sci.**, 42, pp. 2982-2996, 2007.

RAJU, K.; YU, HW., PARK, JY., YOON, DH. Fabrication of SiCf/SiC composites by alternating current electrophoretic deposition (AC-EPD) and hot pressing. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 35 (2), pp. 503-511, 2015.

RAUCCI, J. S.; CECEL, R.T.; ROMANO, R.C.O.; PILEGGI, R.G.; JOHN, V. M. Effect of mixing method on the *mini-slump* spread of Portland cement pastes. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, vol.11 (7), pp. 410 – 431, 2018.

RECHES, Y.; THOMSON, K.; HELBING, M.; KOSSON, D.V.; SANCHEZ, F. Agglomeration and reactivity of nanoparticles of SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and clays in cement pastes and effects on compressive strength at ambient and elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, vol. 167, pp. 860-873, 2018.

REIS, J. F. A. **Determinação de Parâmetros Reológicos de Concretos Através do Ensaio de Abatimento de Tronco de Cone Modificado: Estudo de Caso**. (179f). Dissertação de Mestrado- Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2008.

REVATHI, T.; JEYALAKSHMI, R. Fly ash-GGBS geopolymer in boron environment: A study on rheology and microstructure by ATR FT-IR and MAS NMR. **Construction and Building Materials**, v. 267, pp. 120965, 2021.

RIDTIRUD, C.; CHINDAPRASIRT, P.; PIMRAKSA, K. Factors affecting the shrinkage of fly ash geopolymers. **Journal International of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 18, pp. 100-104, 2011.

RHEE, S. K. Porosity—Thermal conductivity correlations for ceramic materials. **Materials Science and Engineering**, vol. 20, pp. 89-93, 1975.

ROCHA, G. G. **Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

RODRIGUEZ, E. D.; GUTIÉRREZ, R.; BERNAL, S.; GORDILLO, M. Efecto de los módulos SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> en las propiedades de sistemas geopoliméricos basados en

un metacaolín. **Revista Facultad de Ingeniería de la Universidad de Antioquia**, v. 49. pp. 30-40, 2009.

RODRÍGUEZ, E. D.; BERNAL, S.A.; PROVIS, J. L.; PAYA, J.; MONZO, J. M.; BORRACHERO, M. V. Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder. **Cement and Concrete Composites**, vol. 35 (1), pp. 1-11, 2013.

ROMAGNOLI, M.; ANDREOLA, F. Mixture of deflocculants: A systematic approach. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27 (2–3), pp. 1871-1874, 2007.

ROMAGNOLI, M.; LEONELLI, C.; KAMSE, E.; GUALTIERI, M.L. Rheology of Geopolymer by DOE Approach. **Construction and Building Materials**, v. 36, pp. 251-258, 2012.

ROSAS-CASAREZ, C.A.; ARREDONDO-REA, S.P.; CRUZ-ENRÍQUEZ, A.; CORRAL-HIGUERA, R.; PELLEGRINI-CERVANTES, M.J.; GÓMEZ-SOBERÓN, J.M.; MEDINA-SERNA, T.J. Influence of Size Reduction of Fly Ash Particles by Grinding on the Chemical Properties of Geopolymers. **Applied Science**, v. 8, pp. 365-376, 2018.

ROVNANIK, P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 24 (7), pp. 1176-1186, 2010.

ROVNANIK, P.; SIMONOVÁ, H.; TOPOLAR, L.; BAYER, P.; SCHMID, P.; KERSNER, Z. Carbon nanotube reinforced alkali-activated slag mortars. **Construction and Building Materials**, v. 119, pp. 223-229, 2016.

ROVNANÍK, P. *et al.* Rheological properties and microstructure of binary waste red brick powder/metakaolin geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 188, pp. 924-933, 2018.

ROŽEK, P.; KRÓL, M.; MOZGAWA, W. Geopolymer-zeolite composites: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, pp. 557-579, 2019.

RÜSCHER, C.H.; MIELCAREK, E.; LUTZ, W.; RITZMANN, A.; KRIVEN, W.M. Weakening of Alkali-Activated Metakaolin During Aging Investigated by the Molybdate Method and Infrared Absorption Spectroscopy. **Journal of American Ceramic Society**, v. 93, pp. 2585-2590, 2010

RYU, G.S.; LEE, Y.B.; KOH, K.T.; CHUNG, Y.S. The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators. **Construction and Building Materials**, v. 47, pp. 409-418, 2013.

SAAFI, M.; ANDREW, K.; TANG, P.L.; MCGHON, D.; TAYLOR, S.; RAHMAN, M.; YANG, S.; ZHOU, X. Multifunctional properties of carbon nanotube/fly ash geopolymeric nanocomposites. **Construction and Building Materials**, v. 49, pp. 46–55, 2013.

SAAFI, M.; TANG, P.L.; FUNG, J.; RAHMAN, M.; LIGGAT, J. Enhanced properties of graphene/fly ash geopolymeric composite cement. **Cement and Concrete Research**, v. 60, pp. 292-299, 2015.

SADDOW, S.E.; AGARWAL, A. **Advances in silicon carbide processing and applications**, Artech House, Inc, Boston e Londres, 2004.

SAHEB, N.; QADIR, N.U.; SIDDIQUI, M.U.; ARIF, A.F.M.; AKHTAR, S.S.; AL-AQEELI, N. Characterization of Nanoreinforcement Dispersion in Inorganic Nanocomposites: A Review. **Materials**, v.7, pp. 4148-4181, 2014.

SAINT-GOBAIN. **Silicon Carbide**. Disponível em: <<https://www.sic.saint-gobain.com/pt/markets/carbeto-de-silicio-em-satelites>> acesso em: 25 de junho de 2018.

SALES, L. P.B. *et al.* Study of rheological properties of lime–metakaolin slurries. **Applied Clay Science**, vol. 215, pp. 106309, 2021.

SAMPAIO, R. B. **Comportamento Reológico De Pastas Geopoliméricas Com Uso De Aditivos Dispersantes**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal De Santa Catarina, 2017.

SAN NICOLAS, R.; CYR, M.; ESCADEILLAS, G. Characteristics and applications of flash metakaolins. **Applied Clay Science**, v. 83-847, pp. 253-262, 2013

SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete – A review. **Construction and Building Materials**, v. 24, pp. 2060-2071, 2010.

SANTA, R. A. A. B.; KESSLER, J.C.; SOARES, C.; RIELLA, H.G. Microstructural evaluation of initial dissolution of aluminosilicate particles and formation of geopolymer material. **Particuology**, vol. 41, pp. 101-111, 2018

SARBAPALLI, D.; MONDAL, P. Effect of TiO<sub>2</sub> and ZnO Nanopowders on Metakaolin-Sodium Hydroxide Geopolymers. **Proceedings of the 41st International conference on advanced ceramics and composites**, v.38, 2018.

SARKAR, P. K.; MITRA, N. Thermal conductivity of cement paste: Influence of macroporosity. **Cement and Concrete Research**, vol. 143, pp. 106385, 2021.

SCHRAMM, G. **Reologia e reometria. Fundamentos teóricos e práticos**. São Paulo: Artliber editora, 2da edição, 2006.

SCHERB, S.; KÖBERL, M.; BEUNTNER, N.; THIENEL, K.C.; NEUBAUER, J. Reactivity of Metakaolin in Alkaline Environment: Correlation of Results from Dissolution Experiments with XRD Quantifications. **Materials**, vol. 13, 2020.

SEIDEL, H.; CSEPREGI, L. HEUBERGER, A.; BAUMGÄRTEL, H. Anisotropic etching of crystalline silicone in alkaline solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, vol. 137 (11), pp. 3612-3626, 1990.

SHAHMANSOURI, A. A.; YAZDANI, M.; GHANBARI, S.; BENGAR, H.A.; JAFARI, A.; GHATTE, H.F. Artificial neural network model to predict the compressive strength of eco-friendly geopolymer concrete incorporating silica fume and natural zeolite. **Journal of Cleaner Production**, v. 22, pp. 123697, 2020.

SHARMA, S.K.; KUMAR, B.V.M.; KIM, Y.W. Tribological behavior of silicon carbide ceramics-a review. **Journal of Ceramic Korean Society**, v. 53, pp. 581-596, 2016.

SHARMA, S.K.; YASPAL; SELOKAR, A.W.; KUMAR, B.V.M.; VENKATESWARAN, T. High temperature erosion behavior of spark plasma sintered ZrB<sub>2</sub>-SiC composites. **Ceramics International**, v.43, pp. 8982-8988, 2017.

SILVA, F.J.; THAUMATURGO, C. Fibre reinforcement and fracture response in geopolymeric mortars. **Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures**, v. 26, pp. 167-172, 2003.

SILVA, D.S.B.; BORGES, P.H.R.; LUDVIG, P. Efeitos da Adição de Nanotubos De Carbono em Geopolímeros. **Anais do 58º Congresso Brasileiro do Concreto, IBRACON**, 2016.

SINGH, B.; RAHMAN, M.R.; PASWAN, R.; BHATTACHARYYA, S.K. Effect of activator concentration on the strength, ITZ and drying shrinkage of fly ash/slag geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 118, pp. 171-179, 2016.

SINGH, N.B.; SAXENA, S.K.; KUMARB, M. Effect of nanomaterials on the properties of geopolymer mortars and concrete. **Materials today: Proceedings**, v. 5, pp. 9035-9040, 2018.

SIQUEIRA, J.E.L. **Avaliação da influência do processo de sonicação em nanotubos de carbono utilizados em pastas cimentícias**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.

SLATY, F.; KHOURY, H.; RAHIER, H.; WASTIELS, J. Durability of alkali activated cement produced from kaolinitic clay. **Applied Clay Science**, 104, pp. 229-237, 2015.

SONG, H.; WEI, L.; JI, Y.; CAO, L.; CHENG, F. Heavy metal fixing and heat resistance abilities of coal fly ash-waste glass based geopolymers by hydrothermal hot pressing. **Advanced Power Technology**, v. 29, pp. 1487 -1492, 2018.

STEVESON, M.; SAGOE-CRENTSIL, K. Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers. Part I Metakaolin-derived inorganic polymers. **Journal of Material Science**, v.40, pp. 2023-2036, 2005.

STURM, P.; GLUTH, G.J.G.; SIMON, S.; BROUWERS, H.J.H; KÜHNE, H.-C. The effect of heat treatment on the mechanical and structural properties of one-part geopolymer-zeolite composites. **Thermochimica Acta**, v. 635, pp. 41-58, 2016.

SUBAER; RIESSEN, A.V. Thermo-mechanical and microstructural characterisation of sodium-poly(sialate-siloxo) (Na-PSS) geopolymers. **Journal of Materials Science**, vol. 42, pp. 3117–3123, 2007.

SUMESH, M.; ALENGARAM, U.J.; JUMAAT, M.Z.; MO, K.H.; ALNAHHAL, M.F. Incorporation of nano-materials in cement composite and geopolymer based paste and mortar – A review. **Construction and Building Materials**, v. 148, pp.62-84, 2017.

SUN, X.; LI, C.; WONG, W.; WONG, N.; LEE, C.; LEE, S.; TEO, B. Formation of Silicon Carbide Nanotubes and Nanowires via Reaction of Silicon (from Disproportionation of Silicon Monoxide) with Carbon Nanotubes. **J. Am. Chem. Soc**, v. 124, pp.14464-14471, 2002.

SUN, Z.; VOLLPRACHT, A. Isothermal calorimetry and in-situ XRD study of the NaOH activated fly ash, metakaolin and slag. **Cement and Concrete Research**, vol. 103, pp. 110-122, 2018.

SCHWARTZ, M.M. **Composite Materials Handbook**, McGraw-Hill, New York, USA, 1984.

SKVÁRA, F.; KOPECKY, L.; NEMECEK, J.; BITTNAR, Z. Microstructure of geopolymer materials based on fly ash. **Ceramics – Silikáty**, v. 50, pp. 208-215, 2006.

TABORDA-BARRAZA, M. **Desempenho mecânico de um composto geopolimérico a base de metacaulim e nanobastões de carvão de silício**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

TAKEDA, H.; HASHIMOTO, S.; YOKOYAMA, H.; HONDA, S.; IWAMOTO, Y. Characterization of zeolite in zeolite-geopolymer hybrid bulk materials derived from kaolinitic clays. **Materials**, v. 6, pp. 1767-1778, 2013.

TAVARES, V.E. **Aplicação da nanotecnologia na construção civil: uma visão geral de suas aplicações, os nanotubos de carbono e as novas tecnologias em estudo**. 43f.

Monografia. Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo horizonte, 2014.

TCHAKOUTÉ, H.K.; RÜSCHER, C. H.; HINSCH, M.; DJOBO, J.N.Y.; KAMSEU, E.; LEONELLI, C. Utilization of sodium waterglass from sugar cane bagasse ash as a new alternative hardener for producing metakaolin-based geopolymer cement. **Geochemistry**, vol. 77, pp. 257-266, 2017.

THOMPSON, J.L.R.; SISLSBEE, M.R.; GILL, P.M.; SCHEETZ, B.E. Characterization of silicate sealers on concrete. *Cement and concrete Research*, v. 27, pp. 1561-1567, 1997.

TOGNONVI, M.T.; Rossignol, S.; Bonnet, J.P. Physical-chemistry of sodium silicate gelation in an alkaline. **Journal Sol-Gel Sci Technol**, vol. 58, pp. 625–635, 2011.

TORRES-CARRASCO, M.; PUERTAS, F. La activación alcalina de diferentes aluminosilicatos como una alternativa al Cemento Portland: cementos activados alcalinamente o geopolímeros. **Revista Ingeniería de Construcción**, v.32, 2017a.

TORRES-CARRASCO, M.; PUERTAS, F. Waste glass as a precursor in alkaline activation: Chemical process and hydration products. **Construction and Building Materials**, v. 139, pp. 342-354, 2017b.

TCHADJIE, T.L.; EKOLU, S.O. Enhancing the reactivity of aluminosilicate materials toward geopolymer synthesis. **Journal of Materials Science**, v. 53, pp. 4709-4733, 2018.

TJONG, S.C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, vol. 53 (3-5), pp. 73-197, 2006.

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

VASCONCELOS, E. **Reabilitação de estruturas de betão com recurso a geopolímeros e fibras de carbono**. Dissertação de Mestrado, Universidade Do Minho, 2010.

VASQUEZ, A. M. A. Estudo das propriedades reológicas de polipropilenos em fluxos de cisalhamento e fluxos elongacionais. Dissertação de Mestrado, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, São Paulo, 2007

VEGA, J.; AGUILAR, M.; PEÓN, J.; PASTOR, D.; MARTÍNEZ-SALAZAR, J. Effect of long chain branching on linear-viscoelastic melt properties of polyolefins. *e-Polymers*, vol. 2 (1), 2002.

VICENTINI, A.H; ASSUNÇÃO, C.C.; AKASAKI, J.L. Estudo do metacaulim para obtenção e produção de concreto autoadensável (CAA). **Periodico Eletrônico: Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 12, 2016.

VILLA, C.; PECINA, E.T.; TORRES, R.; GOMEZ, L. Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite. **Construction and Building Materials**, v. 24 (11), pp. 2084-2090, 2010.

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

WANG, X.F.; HUANG, Y.J.; FANG, G.Y.; LI, D.W.; XAN, N.X.; XING, F. Effect of nano-SiO<sub>2</sub> on strength, shrinkage and cracking sensitivity of lightweight aggregate concrete. **Construction and Building Materials**, v. 175, pp. 115-125, 2018.

WELTER, M. **Unidirectional fibre reinforced geopolymer matrix composites**. Thesis PhD, University of Wellington, 2013.

WEI, G. D.; QIN, W. P.; ZHENG, K. Z.; ZHANG, D. S.; SUN, J. B.; LIN, J. J.; KIM, R.; WANG, G. F.; ZHU, P. F.; WANG, L. L. Synthesis and properties of SiC/SiO<sub>2</sub> nanochain heterojunctions by microwave method. **Crystr. Growth Des.** v. 9, 1431–143, 2009.

WENG, L.; SAGOE-CRENTSIL, K. Dissolution process, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis. Part I-low Si/Al ratio systems. **Journal of Materials Science**, v. 42, pp. 2997-3006, 2007.

WILHELM, M.; KORNFELD, M.; WRUSS, W. Development of SiC–Si composites with fine-grained SiC microstructures. **Journal of the European Ceramic Society**, vol.19 (12)2, pp. 2155-2163, 1999.

WONG, L.W.; GOH, C.B.S.; PASPABAKHSH, P.; TAN, J.B.L. Natural hollow clay nanotubes and their applications as polymer nanocomposites in tissue engineering. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, vol. 7 (2), 100431, 2022.

WORLDSTEEL, 2018. Sustainable Steel – Indicators 2018 and industry initiatives. Disponivel em: <https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2018/Sustainable-steel---indicators-2018-and-industry-initiatives.html>. Acesso em: 18 de out. 2021.

XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. **International Journal of Mineral Processing**, v. 59, pp. 247-266, 2000.

XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. Effect of source materials on geopolymerization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 1698-1706, 2003.

YANG, LY.; JIA, Z.J.; ZHANG, Y.M.; DAI, JG. Effects of nano-TiO<sub>2</sub> on strength, shrinkage and microstructure of alkali activated slag pastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 57, pp. 1-7, 2015.

YANG, K.; WHITE, C. Modeling the Formation of Alkali Aluminosilicate Gels at the Mesoscale Using Coarse-Grained Monte Carlo. **Langmuir**, v. 32, pp. 11580-11590, 2016.

YONG, D.L.Y.; SANJAYAN, J.G.; SAGOE-CRENTSIL, K. Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures. **Cement and Concrete Research**, v. 37, pp. 1583-1589, 2007.

YUNSHENG, Z.; WEI, S.; QIANLI, C.; LIN, C. Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p. 206-213, 2007.

YUAN, J.; HEN, P.; JIA, D.; YAN, S.; CAI, D.; XU, L.; YANG, Z.; DUAN, X.; WANG, S.; ZHOU, Y. SiC fiber reinforced geopolymer composites, part1: Short SiC fiber. **Ceramics International**, v. 42, pp. 5345-5352, 2016.

YUAN et al. Effects of kinds of alkali-activated ions on geopolymerization process of geopolymer cement pastes. **Construction and Building Materials**, vol. 293, pp. 123536, 2021.

ZAWRAH, M.F.; ABO SAWAN, S.E.; KHATTAB, R.M.; ABDEL-SHAFI, A.A. Effect of nano-sand on the properties of metakaolin-based geopolymer: Study on its low rate sintering. **Construction and Building Materials**, v. 246, pp. 118486, 2020.

ZHAI, C.; NIU, Y.; LIU, J.; YANG, T. Effect of octadecylamine polyoxyethylene ether on the adsorption feature of sodium polystyrene sulfonate on the SiC surface and the relevant dispersion stability of slurry. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 633 (2) pp. 127799, 2022.

ZHANG, H. F.; WANG, C. M.; WANG, L. S. Helical crystalline SiC/SiO<sub>2</sub> core–shell nanowires. **Nano Lett**, v. 2, 941–944, 2002.

ZHANG, X.; XIE, Z.; XU, L.; YANG, W. In situ growth of elongated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grains induced by Al nanoparticles. **Materials & Design**, v. 30 (10), pp. 4507-4510, 2009.

ZHANG, L.; YANG, H.; GUO, X.; SHEN, J.; ZHU, X. Preparation and properties of silicon carbide ceramics enhanced by TiN nanoparticles and SiC whiskers. **Scripta Materialia**, vol. 65 (3), pp. 186-189, 2011.

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

ZHANG, Z.; WANG, H.; YAO, X.; ZHU, Y. Effects of halloysite in kaolin on the formation and properties of geopolymers. **Cement and concrete composites**, v. 34 (5), pp. 709-715, 2012b.

ZHANG, Z.; WANG, H.; PROVIS, J.L.; BULLEN, F.; REID, A.; ZHU, Y. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin. **Thermochimica Acta**, v. 565 pp. 163-171, 2013.

ZHANG, Z.; PROVIS, J.L.; REID, A.; WANG, H.; Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence. **Cement and concrete Research**, v. 64, pp. 30-41, 2014.

ZHANG, H. *et al.* Stacking fault and unoccupied densities of state dependence of electromagnetic wave absorption in SiC nanowires. **J. Mater. Chem. C**, vol. 3, pp. 4416, 2015.

ZHANG, D.W.; WANG, D.M.; XIE, F.Z. Microrheology of fresh geopolymer pastes with different NaOH amounts at room temperature. **Construction and Building Materials**, v. 207, pp. 282-290, 2019.

ZHANG, P.; WANG, K.; WANG, J.; GUO, J.; HU, S.; LING, Y. Mechanical properties and prediction of fracture parameters of geopolymer/alkali-activated mortar modified with PVA fiber and nano-SiO<sub>2</sub>. **Ceramics International**, vol. 46 (12), pp. 20027-20037, 2020.

ZHANG, Y. *et al.* Regulation of crystal growth process of NaP zeolite via the coupling effects of electrostatic interaction and steric hindrance. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 297, 122035, 2021a.

ZHANG, Y. *et al.* Utilization of NaP zeolite synthesized with different silicon species and NaAlO<sub>2</sub> from coal fly ash for the adsorption of Rhodamine B. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 415, 125627, 2021b.

ZHAO, Q.; NAIR, B.; RAHIMIAN T.; BALAGURU, P. Novel geopolymer based composites with enhanced ductility. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 3131-3137, 2007.

ZHAO, J.; DU, F.; CUI, W.; ZHU, P.; ZHOU, X.; XIE, X. Effect of silica coating thickness on the thermal conductivity of polyurethane/SiO<sub>2</sub> coated multiwalled carbon nanotube composite. **Composites part A: Applied Science and Manufacturing**, vol. 58 pp. 1-6, 2014.

ZHAO, J.; LIEBSCHER, M.; MICHEL, A.; JUNGER, D.; TRINDADE, A.C.; SILVA, F. DE A.; MECHTCHERINE, V. Development and testing of fast curing, mineral-impregnated fiber (MCF) reinforcements based on metakaolin-made geopolymers. **Cement and concrete composites**, v. 116, pp. 103898, 2021.

ZHOU, G.X.; LI, C.; ZHAO, Z.; QI, YANG, Z.H.; JIA, D.C.; ZHONG, J. ZHOU, Y. 3D printing geopolymer nanocomposites: Graphene oxide size effects on a reactive matrix. **Carbon**, v. 164, pp. 215-223, 2020.

ZHU, H.; ZHANG, Z.; DENG, F.; CAO, Y. The effects of phase changes on the bonding property of geopolymer to hydrated cement. **Construction and Building Materials**, v. 48, pp. 124-130, 2013.

ZHU *et al.* Enhanced thermal conductivity of geopolymer nanocomposites by incorporating interface engineered carbon nanotubes. **Composites Communications**, vol. 24, pp. 100691, 2021.

ZIDI, Z.; LTIFI, M.; AYADI, Z.; EL MIR, L. Synthesis of nano-alumina and their effect on structure, mechanical and thermal properties of geopolymer. **Journal of Asian Ceramic Societies**, vol. 7 (4), 2019.

ZIDI, Z.; LTIFI, M.; BEN AYADI, Z.; EL MIR, L.; NÓVOA, X.R. Effect of nano-ZnO on mechanical and thermal properties of geopolymer. **Journal of Asian Ceramic Societies**, vol. 8 (1), pp. 1-9, 2020

ZIDI, Z.; LTIFI, M.; ZAFAR, I. Synthesis and attributes of nano-SiO<sub>2</sub> local metakaolin based-geopolymer. **Journal of Building Engineering**, vol. 33, 101586, 2021.

## ANEXO

**Tabela 1. Teste de Duncan para Resistência à compressão DA MATRIZ PRINCIPAL na idade de 1 dia, com significância de 0,05**

Nome do grupo	R+0%	R+0,10%	R+0,20%	R+0,50%
<b>média</b>	44,39	54,53	52,54	50,72
<b>Comparativo</b>	2	3	4	
<b>Distância Tabelada</b>	3,08	3,22	3,31	
<b>Rk</b>	5,41	5,66	5,82	
<b>Distância entre grupos</b>				
<b>R+0%-R+0,50%</b>	6,328	<b>Dif. Significativamente</b>		
<b>R+0%-R+0,20%</b>	8,150	<b>Dif. Significativamente</b>		
<b>R+0%-R+0,10%</b>	10,143	<b>Dif. Significativamente</b>		
<b>R+0,10%-R+0,50%</b>	3,815	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R+0,10%-R+ 0,20%</b>	1,993	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R+0,20%-R+ 0,50%</b>	1,823	<b>Não Difere Significativamente</b>		

**Tabela 2. Teste de Duncan para Resistência à compressão DA MATRIZ PRINCIPAL na idade de 14 dias, com significância de 0,05**

Nome do grupo	0%	0,10%	0,20%	0,50%
<b>média</b>	47,56	48,46	45,80	46,43
	2	3	3	
<b>Distância Tabelada</b>	3,08	3,22	3,31	
<b>Rk</b>	6,56	6,86	7,05	
<b>Distância entre grupos</b>				
<b>R+0%-R+0,50%</b>	1,133	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R+0%-R+0,20%</b>	1,757	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R+0%-R+0,10%</b>	0,898	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R+0,10%-R+0,50%</b>	2,030	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R+0,10%-R+ 0,20%</b>	2,655	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R+0,20%-R+ 0,50%</b>	0,625	<b>Não Difere Significativamente</b>		

**Tabela 3. Teste de Duncan para Resistência à compressão DA MATRIZ PRINCIPAL na idade de 28 dias, com significância de 0,05**

Nome do grupo	R+0%	R+0,10%	R+0,20%	R+0,50%
<b>média</b>	45,09	42,00	45,46	43,45
	2	3	4	
<b>Distância Tabelada</b>	3,08	3,22	3,31	
<b>Rk</b>	6,71	7,02	7,21	
<b>Distância entre grupos</b>				
<b>R+0%-R+0,50%</b>	1,635	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R+0%-R+0,20%</b>	0,370	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R+0%-R+0,10%</b>	3,087	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R+0,10%-R+0,50%</b>	1,453	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R+0,10%-R+ 0,20%</b>	3,458	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R+0,20%-R+ 0,50%</b>	2,005	<b>Não Difere Significativamente</b>		

**Tabela 4. Teste de Duncan para Resistência à flexão DA MATRIZ PRINCIPAL na idade de 1 dia, com significância de 0,05**

Nome do grupo	R+0%	R+0,10%	R+0,20%	R+0,50%
<b>média</b>	4,58	7,235	7,36	7,7425
	2	3	4	
<b>Distância Tabelada</b>	3,08	3,22	3,31	
<b>Rk</b>	1,087	1,137	1,168	
<b>Distância entre grupos</b>				
<b>R+0%-R+0,50%</b>	3,163	<b>Dif. Significativamente</b>		
<b>R+0%-R+0,20%</b>	2,780	<b>Dif. Significativamente</b>		
<b>R+0%-R+0,10%</b>	2,655	<b>Dif. Significativamente</b>		
<b>R+0,10%-R+0,50%</b>	0,508	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R+0,10%-R+ 0,20%</b>	0,125	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R+0,20%-R+ 0,50%</b>	0,383	<b>Não Difere Significativamente</b>		

**Tabela 5. Teste de Duncan para Resistência à flexão DA MATRIZ PRINCIPAL na idade de 14 dias, com significância de 0,05**

Nome do grupo	R+0%	R+0,10%	R+0,20%	R+0,50%
<b>média</b>	5,71	5,71	7,13	8,09
	2	3	4	
<b>Distância Tabela</b>	3,08	3,22	3,31	
<b>Rk</b>	0,989	1,034	1,063	
<b>Distância entre grupos</b>				
<b>R+0%-R+0,50%</b>	2,375	<b>Dif. Significativamente</b>		
<b>R+0%-R+0,20%</b>	1,420	<b>Dif. Significativamente</b>		
<b>R+0%-R+0,10%</b>	0,000	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R+0,10%-R+0,50%</b>	2,375	<b>Dif. Significativamente</b>		
<b>R+0,10%-R+ 0,20%</b>	1,420	<b>Dif. Significativamente</b>		
<b>R+0,20%-R+ 0,50%</b>	0,955	<b>Não Difere Significativamente</b>		

**Tabela 6. Teste de Duncan para Resistência à flexão DA MATRIZ PRINCIPAL na idade de 28 dias, com significância de 0,05**

Nome do grupo	R+0%	R+0,10%	R+0,20%	R+0,50%
<b>média</b>	6,83	6,52	7,29	7,22
	2	3	4	
<b>Distância Tabela</b>	3,08	3,22	3,31	
<b>Rk</b>	0,708	0,740	0,761	
<b>Distância entre grupos</b>				
<b>R+0%-R+0,50%</b>	0,388	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R+0%-R+0,20%</b>	0,460	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R+0%-R+0,10%</b>	0,315	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R+0,10%-R+0,50%</b>	0,703	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R+0,10%-R+ 0,20%</b>	0,775	<b>Dif. Significativamente</b>		
<b>R+0,20%-R+ 0,50%</b>	0,072	<b>Não Difere Significativamente</b>		

**Tabela 7. Teste de Duncan para Resistência à compressão DA MATRIZ SECUNDÁRIA na idade de 7 dias, com significância de 0,05**

Nome do grupo	R'+0%	R'+0,10%	R'+0,20%	R'+0,50%
<b>média</b>	27,49	25,28	28,78	19,05
<b>Comparativo</b>	2	3	4	
<b>Distância Tabelada</b>	3,08	3,22	3,31	
<b>Rk</b>	3,843	4,018	4,130	
<b>Distância entre grupos</b>				
<b>R'+0%-R'+0,50%</b>	8,431	<b>Dif. Significativamente</b>		
<b>R'+0%-R'+0,20%</b>	1,298	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R'+0%-R'+0,10%</b>	2,204	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R'+0,10%-R'+0,50%</b>	6,227	<b>Dif. Significativamente</b>		
<b>R'+0,10%-R'+ 0,20%</b>	3,502	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R'+0,20%-R'+ 0,50%</b>	9,729	<b>Dif. Significativamente</b>		

**Tabela 8. Teste de Duncan para Resistência à compressão DA MATRIZ SECUNDÁRIA na idade de 28 dias, com significância de 0,05**

Nome do grupo	R'+0%	R'+0,10%	R'+0,20%	R'+0,50%
<b>média</b>	45,36	44,30	61,26	38,96
	2	3	4	
<b>Distância Tabelada</b>	3,08	3,22	3,31	
<b>Rk</b>	7,195	7,522	7,732	
<b>Distância entre grupos</b>				
<b>R'+0%-R'+0,50%</b>	6,401	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R'+0%-R'+0,20%</b>	15,896	<b>Dif. Significativamente</b>		
<b>R'+0%-R'+0,10%</b>	1,060	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R'+0,10%-R'+0,50%</b>	5,341	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R'+0,10%-R'+ 0,20%</b>	16,956	<b>Dif. Significativamente</b>		
<b>R'+0,20%-R'+ 0,50%</b>	22,298	<b>Dif. Significativamente</b>		

**Tabela 9. Teste de Duncan para Resistência à compressão DA MATRIZ SECUNDÁRIA na idade de 56 dias, com significância de 0,05**

Nome do grupo	R'+0%	R'+0,10%	R'+0,20%	R'+0,50%
média	42,38	44,51	58,07	35,04
	2	3	4	
<b>Distância Tabelada</b>	3,08	3,22	3,31	
<b>Rk</b>	8,028	8,393	8,627	
<b>Distância entre grupos</b>				
R'+0%-R'+0,50%	7,332	Não Difere Significativamente		
R'+0%-R'+0,20%	15,691	Dif. Significativamente		
R'+0%-R'+0,10%	2,132	Não Difere Significativamente		
R'+0,10%-R'+0,50%	9,463	Dif. Significativamente		
R'+0,10%-R'+ 0,20%	13,560	Dif. Significativamente		
R'+0,20%-R'+ 0,50%	23,023	Dif. Significativamente		

**Tabela 10. Teste de Duncan para Resistência à flexão DA MATRIZ SECUNDÁRIA na idade de 7 dias, com significância de 0,05**

Nome do grupo	R'+0%	R'+0,10%	R'+0,20%	R'+0,50%
média	3,16	3,84	3,23	3,01
	2	3	4	
<b>Distância Tabelada</b>	3,08	3,22	3,31	
<b>Rk</b>	0,406	0,424	0,436	
<b>Distância entre grupos</b>				
R'+0%-R'+0,50%	0,142	Não Difere Significativamente		
R'+0%-R'+0,20%	0,068	Não Difere Significativamente		
R'+0%-R'+0,10%	0,680	Dif. Significativamente		
R'+0,10%-R'+0,50%	0,822	Dif. Significativamente		
R'+0,10%-R'+ 0,20%	0,612	Dif. Significativamente		
R'+0,20%-R'+ 0,50%	0,210	Não Difere Significativamente		

**Tabela 11. Teste de Duncan para Resistência à flexão DA MATRIZ SECUNDÁRIA na idade de 28 dias, com significância de 0,05**

Nome do grupo	R'+0%	R'+0,10%	R'+0,20%	R'+0,50%
<b>média</b>	8,11	9,46	8,91	7,64
<b>Comparativo</b>	2	3	4	
<b>Distância Tabelaada</b>	3,08	3,22	3,31	
<b>Rk</b>	1,082	1,131	1,163	
<b>Distância entre grupos</b>				
<b>R'+0%-R'+0,50%</b>	0,470	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R'+0%-R'+0,20%</b>	0,802	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R'+0%-R'+0,10%</b>	1,354	<b>Dif. Significativamente</b>		
<b>R'+0,10%-R'+0,50%</b>	1,824	<b>Dif. Significativamente</b>		
<b>R'+0,10%-R'+ 0,20%</b>	0,552	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R'+0,20%-R'+ 0,50%</b>	1,272	<b>Dif. Significativamente</b>		

**Tabela 12. Teste de Duncan para Resistência à flexão DA MATRIZ SECUNDÁRIA na idade de 56 dias, com significância de 0,05**

Nome do grupo	R'+0%	R'+0,10%	R'+0,20%	R'+0,50%
<b>Média</b>	8,57	10,26	9,34	7,82
	2	3	4	
<b>Distância Tabelaada</b>	3,08	3,22	3,31	
<b>Rk</b>	1,589	1,661	1,707	
<b>Distância entre grupos</b>				
<b>R'+0%-R'+0,50%</b>	0,754	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R'+0%-R'+0,20%</b>	0,771	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R'+0%-R'+0,10%</b>	1,691	<b>Dif. Significativamente</b>		
<b>R'+0,10%-R'+0,50%</b>	2,445	<b>Dif. Significativamente</b>		
<b>R'+0,10%-R'+ 0,20%</b>	0,920	<b>Não Difere Significativamente</b>		
<b>R'+0,20%-R'+ 0,50%</b>	1,525	<b>Não Difere Significativamente</b>		