

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**ANÁLISE DO COMPORTAMENTO MECÂNICO E MICROESTRUTURAL DE  
ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS À BASE DE METACALIM E RESÍDUOS  
CERÂMICOS REFRAATÓRIOS SUBMETIDAS À CICLOS TÉRMICOS**

**Ana Claudia Dlugokencki**

**PORTO ALEGRE**

**2022**

ANA CLAUDIA DLUGOKENCKI

**ANÁLISE DO COMPORTAMENTO MECÂNICO E MICROESTRUTURAL DE  
ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS À BASE DE METACAULIM E RESÍDUOS  
CERÂMICOS REFRAATÓRIOS SUBMETIDAS À CICLOS TÉRMICOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia modalidade Acadêmica.

Orientador: Prof. Dr. Vânia Caldas de Sousa

Coorientador: Dr. José Vitorio Emiliano

Porto Alegre

2022

ANA CLAUDIA DLUGOKENCKI

**ANÁLISE DO COMPORTAMENTO MECÂNICO E MICROESTRUTURAL DE  
ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS À BASE DE METACALUM E RESÍDUOS  
CERÂMICOS REFRAATÓRIOS SUBMETIDAS À CICLOS TÉRMICOS**

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dra. Ana Paula Kirchheim - NORIE/UFRGS

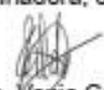
Prof. Dra. Liciane Sabadin Bertol - UFRGS

Prof. Dr. Willians Lopes de Almeida - IFAP

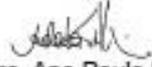
ATA Nº 1738

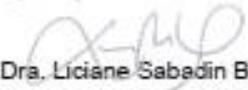
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Ao oitavo dia do mês de dezembro de 2022, às oito horas e trinta minutos, em Ambiente Virtual pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, realizou-se a defesa da Dissertação de Mestrado Acadêmico de Ana Claudia Dlugokencki, intitulada "Análise do Comportamento Mecânico e Microestrutural de Argamassas Geopoliméricas a Base de Metacaulim e Resíduos Cerâmicos Refratários Submetidas a Ciclos Térmicos". A Comissão Examinadora, presidida pela orientadora da candidata Profa. Dra. Vânia Caldas de Sousa (PPGE3M/UFRGS) e pelo coorientador Dr. José Vitório Emiliano (NUS/Singapura), constituiu-se dos seguintes membros: Profa. Dra. Ana Paula Kirchheim (PPGCI/UFRGS), Dra. Liciane Sabadin Bertol (Consultora) e Prof. Dr. Willians Lopes de Almeida (IFAP). Após a apresentação da candidata pelos Presidentes da Comissão, a mesma expôs seu trabalho de Dissertação, sendo logo a seguir, arguida pelos membros da Comissão Examinadora. A candidata prestou esclarecimentos sobre sua Dissertação, respondendo às perguntas formuladas. Às 11 horas e 40 minutos, a Comissão Examinadora procedeu ao julgamento do trabalho. Consultados individualmente, os membros da Comissão Examinadora justificaram e emitiram os seguintes pareceres: Profa. Dra. Ana Paula Kirchheim Aprovada, Dra. Liciane Sabadin Bertol Aprovada, e Prof. Dr. Willians Lopes de Almeida Aprovada. Desta forma e de acordo com o regimento interno do PPGE3M a Dissertação foi Aprovada e considerada adequada para a concessão do título de "Mestra em Engenharia – Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais". A candidata deve efetuar as correções indicadas pelos examinadores dentro do prazo regimental. A professora Vânia Caldas de Sousa e o doutor José Vitório Emiliano agradeceram aos membros da Comissão Examinadora pela presença e colaboração recebida quando foi lida a presente Ata, que vai assinada por todos os membros da Comissão Examinadora, orientadora, coorientador e aluna.

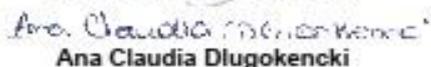
  
Profa. Dra. Vânia Caldas de Sousa

  
Dr. José Vitório Emiliano

  
Profa. Dra. Ana Paula Kirchheim

  
Dra. Liciane Sabadin Bertol

  
Prof. Dr. Willians Lopes de Almeida

  
Ana Claudia Dlugokencki

*Dedico este trabalho aos que sempre serão meus e que de mim terão tudo: Arlen, Cecília e Santiago.*

## AGRADECIMENTOS

À toda minha família, pelo apoio e incentivo em todas as etapas e decisões, em especial aos meus pais Sergio e Nirce, que foram e sempre serão fonte de inspiração e orgulho.

Ao meu marido Arlen, por toda compreensão durante esse longo tempo de dedicação ao mestrado, pelos exemplos diários e pela incrível capacidade de sempre me fazer enxergar a beleza da caminhada em qualquer que seja a jornada.

Aos queridos colegas e amigos do Labiomat: Fernando Guima, Henrique, Igor, Julia, Lucas Nono e Williams; vocês compartilharam muito mais que conhecimento e aprendizagem nesses últimos anos, me incentivando a concluir mais essa etapa.

Ao Prof. Luis Alberto Loureiro dos Santos (Labiomat) pela disponibilidade, atenção, incentivo e puxadas de orelha. Seus ensinamentos me auxiliaram muito no início da caminhada na área de materiais.

Ao Prof. João Luiz Campagnolo (LEME) por me receber no laboratório e auxiliar na etapa inicial de ensaios físicos.

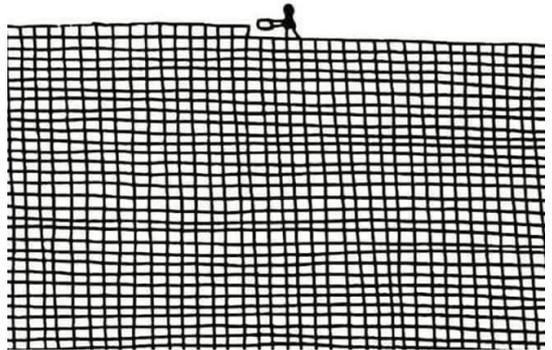
Aos meus orientadores Prof. Dr. Vânia Caldas de Sousa e Dr. José Vitório Emiliano. Especialmente a Prof. Vânia por toda dedicação nessa pesquisa, pela consideração em todos os percalços do caminho, você despertou em mim o interesse pela pesquisa e me possibilitou crescer como pessoa e profissional. Seu grande incentivo me ajudou a concluir essa etapa da pós-graduação e eu agradeço muito por todos os ensinamentos dos últimos anos.

À empresa Sigeo e a empresa Cerâmica Roque pela doação do material usado nesta pesquisa.

À UFRGS, por ser uma Universidade pública, resistente e forte, que preza pela qualidade da educação e desenvolvimento da ciência.

Ao CNPQ pela bolsa de estudos que possibilitou minha dedicação total a realização dessa pesquisa.

O SUPERPODER DE  
FAZER UM POUCO  
TODOS OS DIAS.



## RESUMO

Os geopolímeros representam uma classe de materiais em ascensão como possíveis substitutos de materiais aglomerantes à base de cimento Portland. São obtidos pelo processo de poli condensação no qual fontes ricas em óxidos de silício e alumínio são ativadas por um ambiente altamente alcalino, dando origem a um material ligante geopolimérico, com matriz tridimensional, que pode ser aplicado na produção de argamassas e concretos. Além de melhores propriedades como maior resistência inicial, estabilidade química e térmica, esses materiais também são ecológicos e sustentáveis, o que garante uma menor emissão de CO<sub>2</sub> durante sua cadeia produtiva. Neste trabalho, foram desenvolvidas argamassas geopoliméricas produzidas a partir do uso de metacaulim como material precursor e fonte de aluminossilicato, e ativada alcalinamente com o silicato de potássio. Como material agregado optou-se por utilizar um resíduo refratário de louça sanitária, com relação em massa, entre o precursor e o agregado de 1:3. O foco da pesquisa foi avaliar o comportamento mecânico residual e a microestrutura das argamassas após uma exposição cíclica as temperaturas de 800° e 1000°. As principais análises e caracterizações realizadas no processo foram: difração de raios X (DRX), fluorescência de raio X (FRX), transformada de Fourier no espectro infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e microtomografia. Para avaliação do desempenho mecânico foi utilizado o ensaio de resistência à compressão. De acordo com os resultados, os ciclos térmicos aplicados nas argamassas, em ambas as temperaturas, alteraram a porosidade, a densidade e a resistência mecânica. A resistência mecânica residual das argamassas variou de 16 - 25Mpa, e a porosidade de 30 - 33%. Quanto a microestrutura, foi possível observar que após aplicação da temperatura de 1000°C houve um aumento da microfissuração e uma interconexão da rede de poros. No entanto, cabe ressaltar que apesar da alta temperatura causar uma maior degradação na estrutura interna das amostras, as argamassas mantiveram 85% de sua resistência mecânica inicial após os ciclos de 800°C, e 75% após os ciclos de 1000°C. Com base nos resultados obtidos nesta pesquisa, confirma-se o potencial de utilização das argamassas geopoliméricas à base de metacaulim e resíduos cerâmicos refratários para obter produtos que devem suportar elevadas temperaturas e ciclos térmicos, tais como placas refratárias e revestimento de fornos.

**Palavras-chave:** geopolímero. ativação alcalina. argamassa. altas temperaturas. metacaulim.

## ABSTRACT

Geopolymers represent a class of materials on the rise as possible substitutes for bonding materials based on Portland cement. They are obtained by the poly condensation process in which sources rich in silicon and aluminum oxides are activated by a highly alkaline environment, originating a geopolymer binding material, with a three-dimensional matrix, which can be used in the production of mortars and concrete. In addition to better properties such as greater initial resistance, chemical and thermal stability, these materials are also ecological and sustainable, which guarantees lower CO<sub>2</sub> emissions during their production chain. In this work, geopolymer mortars were developed using metakaolin as precursor material and source of aluminosilicate, and alkalinely activated with potassium silicate. As aggregate material, it was decided to use a refractory waste of sanitary ware, with a mass ratio between the precursor and the aggregate of 1:3. The focus of the research was to evaluate the residual mechanical behavior and the microstructure of mortars after cyclic exposure to temperatures of 800° and 1000°. The main analyzes and characterizations carried out in the process were: X-ray diffraction (DRX), X-ray fluorescence (FRX), Fourier transform in the infrared spectrum (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersion spectroscopy (EDS) and microtomography. To evaluate the mechanical performance, the compressive strength test was used. According to the results, the thermal cycles applied to mortars, at both temperatures, altered porosity, density and mechanical strength. The residual mechanical strength of the mortars ranged from 16 - 25Mpa, and the porosity from 30 - 33%. As for the microstructure, it was possible to observe that after applying a temperature of 1000°C there was an increase in microcracking and an interconnection of the pore network. However, it should be noted that despite the high temperature causing greater degradation in the internal structure of the samples, the mortars maintained 85% of their initial mechanical strength after the 800°C cycles, and 75% after the 1000°C cycles. Based on the results obtained in this research, the potential use of geopolymeric mortars based on metakaolin and refractory ceramic residues is confirmed to obtain products that must withstand high temperatures and thermal cycles, such as refractory plates and furnace linings.

**Key-words:** geopolymer. alkaline activation. mortar. high temperatures. metakaolin.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Consumo de cimento Portland no Brasil. ....	16
Figura 2 - Modelo conceitual simplificado do processo de geopolimerização .....	24
Figura 3: a) Concreto geopolimérico E-crete b) Teste de resistência ao fogo realizado em laje fabricada com E-crete.....	37
Figura 4: Fluxograma geral da metodologia .....	40
Figura 5: Amostra de metacaulim .....	43
Figura 6: Resíduo da indústria cerâmica utilizado como agregado miúdo.....	44
Figura 7: Pasta geopolimérica .....	48
Figura 8: Fluxograma com as etapas de preparo das pastas e argamassas geopoliméricas ....	48
Figura 9: a) moldagem dos corpos de prova b) aplicação de filme plástico nas amostras desmoldadas. ....	49
Figura 10: Gráfico representando a rampa de aquecimento do tratamento térmico.....	50
Figura 11: Ensaio de Vicat .....	51
Figura 12: Esquema do ensaio de resistividade elétrica para determinação do tempo de pega	52
Figura 13: Aparato e amostra ensaio de mini-slump.....	54
Figura 14: Ensaio de consistência Flow Table .....	54
Figura 15: Amostras de argamassa geopolimérica utilizadas no ensaio de MEV/EDS .....	57
Figura 16: Distribuição granulométrica metacaulim .....	60
Figura 17: Difratoograma metacaulim .....	62
Figura 18: FTIR metacaulim .....	63
Figura 19: Os resultados da análise termogravimétrica (TGA).....	65
Figura 20: Difratoograma do Agregado RLS .....	67
Figura 21: FTIR do material agregado - resíduo de louça sanitária (RLS) .....	68
Figura 22: Análise termogravimétrica do agregado RLS.....	69
Figura 23: Determinação do tempo de pega pelo método da resistividade elétrica .....	71
Figura 24: Avaliação da trabalhabilidade da pasta pelo ensaio de mini-slump, diâmetro referente ao espalhamento da pasta em duas direções perpendiculares (a) e (b) .....	72
Figura 25: Corpos de provas moldados após o ensaio de consistência .....	73
Figura 26: Representação gráfica dos dados de porosidade aparente e resistência à compressão das argamassas AG1, AG2 e AG3.....	74
Figura 27: Variação da porosidade e resistência à compressão das argamassas geopoliméricas em função do tempo .....	76

Figura 28: Densidade aparente e absorção de água após diferentes períodos de endurecimento(cura).....	77
Figura 29: Resultados obtidos nos ensaios de propriedades físicas das amostras no estado endurecido .....	78
Figura 30: Corpos de prova de argamassa geopolimérica antes e após exposição cíclica nas temperaturas de 800° e 1000° .....	79
Figura 31: Superfície das amostras de argamassas geopolimérica após exposição aos ciclos de alta temperatura .....	80
Figura 32: Gráfico de perdas de massa x ciclos de temperaturas das argamassas .....	81
Figura 33: Gráfico da variação da porosidade com os ciclos de temperatura .....	83
Figura 34: Comparação da perda de resistência a compressão das argamassas posterior aplicação dos ciclos de temperatura com a amostra sem exposição.....	85
Figura 35: Difratogramas obtidos mediante as análises por DRX para as argamassas geopoliméricas antes e após exposição aos ciclos de temperatura.....	87
Figura 36: Micrografias das argamassas geopoliméricas antes e após exposição térmica.....	89
Figura 37: Ensaio de EDS das argamassas geopoliméricas .....	90
Figura 38: Ensaio MEV das argamassas geopoliméricas na região de fratura.....	92
Figura 39: Imagem 3D obtida no ensaio por Microtomografia da argamassa geopolimérica antes de tratamento térmico.....	94
Figura 40: Microtomografia das argamassas geopoliméricas .....	95
Figura 41: Localização dos poros identificados pela coloração vermelha .....	96
Figura 42: Microtomografia da argamassa geopolimérica com sua distribuição granulométrica.....	97

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Levantamento cronológico de dissertações e teses relacionadas ao desenvolvimento de geopolímeros.....	23
Quadro 2: Caracterizações dos materiais e dos geopolímeros produzidos.....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros fixos nas dosagens geopoliméricas.....	41
Tabela 2: Materiais e procedências .....	42
Tabela 3: Propriedades físicas do silicato de potássio.....	43
Tabela 4: Análise Granulométrica do metacaulim .....	60
Tabela 5: Composição química metacaulim, normalizada para 100% .....	61
Tabela 6: Vibrações características para FTIR do metacaulim .....	63
Tabela 7: Composição química qualitativa RLS .....	66
Tabela 8: Ensaio de tempo de pega pelo método de Vicat .....	70
Tabela 9: Ensaio de consistência (Flow Table) das argamassas geopoliméricas .....	73
Tabela 10: Valores médios e desvios padrões das propriedades mecânicas sob compressão das argamassas geopoliméricas antes e após ciclos de temperatura .....	84

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2 OBJETIVO .....</b>	<b>19</b>
2.1 OBJETIVOS GERAL .....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>20</b>
3.1 CONCEITO DE GEOPOLÍMERO .....	20
3.2 HISTÓRICO .....	20
3.3 PROCESSO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO .....	24
<b>3.3.1 Fatores e relações importantes na geopolimerização .....</b>	<b>26</b>
3.4 MATERIAIS PRECURSORES DE GEOPOLÍMEROS .....	27
<b>3.4.1 Cinzas volantes.....</b>	<b>28</b>
<b>3.4.2 Escórias de alto-forno.....</b>	<b>29</b>
<b>3.4.3 Metacaulim.....</b>	<b>30</b>
3.5 MATERIAIS ATIVADORES DE GEOPOLÍMEROS.....	31
3.6 ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS .....	32
<b>3.6.1 Comportamento mecânico .....</b>	<b>33</b>
<b>3.6.2 Comportamento sob elevadas temperaturas.....</b>	<b>34</b>
3.7 APLICAÇÕES DOS GEOPOLÍMEROS.....	36
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>39</b>
4.1. PROGRAMA EXPERIMENTAL .....	39
<b>4.1.1 Variáveis fixas .....</b>	<b>41</b>
4.2. MATERIAIS .....	41
<b>4.2.1 Precursor - Metacaulim .....</b>	<b>42</b>
<b>4.2.2 Solução ativadora alcalina - Silicato de Potássio .....</b>	<b>43</b>
<b>4.2.3 Agregado - Resíduo de Louça Sanitária (RLS) .....</b>	<b>43</b>
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E GEOPOLÍMEROS.....	44
<b>4.3.1 Distribuição Granulométrica .....</b>	<b>45</b>
<b>4.3.2 Composição química.....</b>	<b>45</b>
<b>4.3.3 Difração de raios-X (DRX) .....</b>	<b>45</b>

<b>4.3.4</b>	<b>Análise termogravimétrica (TGA)</b> .....	<b>46</b>
<b>4.3.5</b>	<b>Transformada de Fourier no espectro Infravermelho (FTIR)</b> .....	<b>47</b>
<b>4.4</b>	<b>OBTENÇÃO DAS PASTAS E ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS</b> .....	<b>47</b>
<b>4.5</b>	<b>TRATAMENTO TÉRMICO</b> .....	<b>49</b>
<b>4.6</b>	<b>ENSAIOS NO ESTADOS FRESCO</b> .....	<b>50</b>
<b>4.6.1</b>	<b>Ensaio de tempo de pega</b> .....	<b>51</b>
<b>4.6.2</b>	<b>Ensaio de mini-slump</b> .....	<b>53</b>
<b>4.6.3</b>	<b>Índice de Consistência</b> .....	<b>54</b>
<b>4.7</b>	<b>ENSAIOS NO ESTADO ENDURECIDO</b> .....	<b>55</b>
<b>4.7.1</b>	<b>Ensaio físico (absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente)</b> .....	<b>55</b>
<b>4.7.2</b>	<b>Ensaio de resistência à compressão</b> .....	<b>56</b>
<b>4.7.3</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)</b> .....	<b>56</b>
<b>4.7.4</b>	<b>Microtomografia</b> .....	<b>58</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS OBTIDOS</b> .....	<b>60</b>
<b>5.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA</b> .....	<b>60</b>
<b>5.1.1</b>	<b>Caracterização do Metacaulim</b> .....	<b>60</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Caracterização do Resíduo de Louça Sanitária (RLS)</b> .....	<b>66</b>
<b>5.2</b>	<b>PROPRIEDADES DAS AMOSTRAS NO ESTADO FRESCO</b> .....	<b>70</b>
<b>5.2.1</b>	<b>Determinação do tempo de pega por Vicat e resistividade elétrica</b> .....	<b>70</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Ensaio de trabalhabilidade por espalhamento</b> .....	<b>71</b>
<b>5.2.3</b>	<b>Definição dos parâmetros adequados para moldagem dos corpos de prova</b> .....	<b>72</b>
<b>5.3</b>	<b>PROPRIEDADE NO ESTADO ENDURECIDO</b> .....	<b>75</b>
<b>5.3.1</b>	<b>Propriedades Físicas</b> .....	<b>75</b>
<b>5.3.2</b>	<b>Caracterização das argamassas geopolimérica submetidas à ciclos de alta temperatura</b> .....	<b>78</b>
<b>5.4</b>	<b>FASES CRISTALINAS ANTES E APÓS SOLICITAÇÃO TÉRMICA</b> .....	<b>86</b>
<b>5.5</b>	<b>ANÁLISE DA MICROESTRUTURA ANTES E APÓS EXPOSIÇÃO A CICLOS TÉRMICOS</b> .....	<b>88</b>
<b>5.5.1</b>	<b>Caracterização por Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	<b>88</b>
<b>5.5.2</b>	<b>Caracterização por microtomografia</b> .....	<b>93</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>99</b>
<b>6.1</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>100</b>

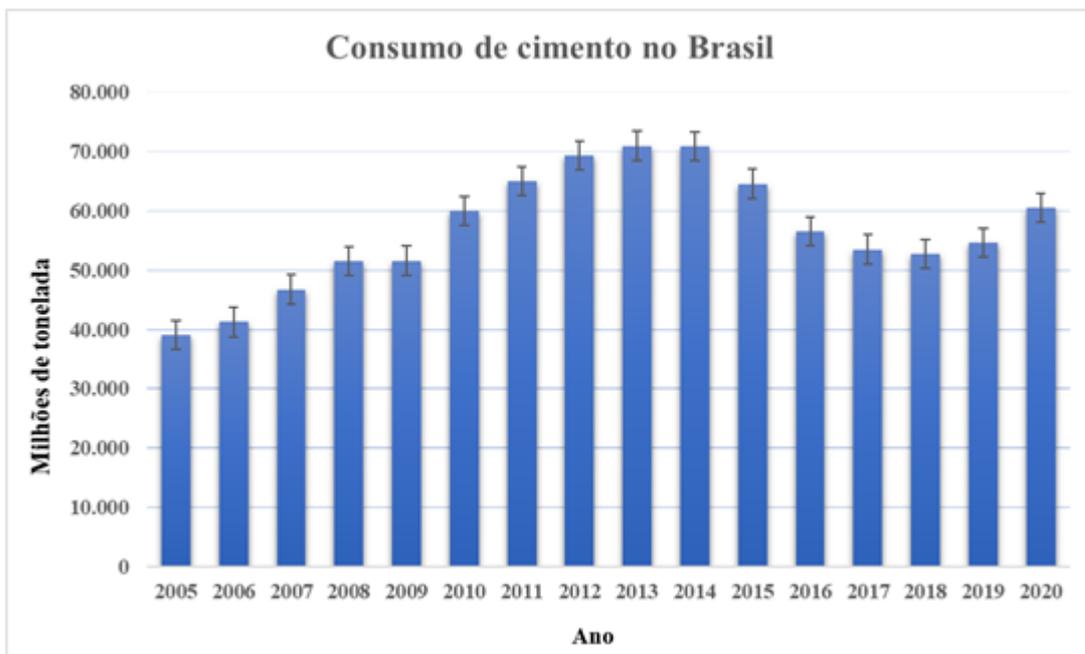
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>101</b>
--------------------------	------------

## 1 INTRODUÇÃO

O cimento já tem sua aplicação consolidada na construção civil, historicamente a utilização de argamassas e concretos derivados de materiais aglomerantes possibilitou a construção de estruturas milenares como o Panteão e o Coliseu, capazes de resistir a diversas ações intempéricas ao longo do tempo (GARTNER, 2004). O cimento do tipo Portland é o material mais utilizado mundialmente nas construções e o segundo material mais consumido pela população mundial, ficando atrás apenas da água (VAN DEVENTER, PROVIS, DUXSON, 2012). Por ser muito versátil e aliar fatores como excelentes propriedades físicas e mecânicas ao baixo custo de produção obteve marcos de produção exponenciais durante as últimas décadas, chegando à marca de 4,1 bilhões de toneladas produzidas no mundo em 2019 segundo dados da U.S. Geological Survey.

No Brasil a indústria cimenteira segue a tendência mundial de crescimento, alcançando uma produção superior a 60 milhões de toneladas em 2020. A Figura 1 apresenta dados fornecidos pela Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP, 2020), referentes à produção de cimento no Brasil desde o ano de 2005.

Figura 1: Consumo de cimento Portland no Brasil.



Fonte: <https://abcp.org.br/>

Há, no entanto, desafios a serem enfrentados pelo setor cimenteiro atual, como por exemplo as questões referentes ao impacto ambiental de sua produção, que ressaltam a

importância de se desenvolver e utilizar novos materiais que sejam mais sustentáveis. Segundo Provis; Bernal (2014b), considerando todos os setores, a produção de cimento representa 8% das emissões totais de CO<sub>2</sub> do mundo. Se a indústria do cimento fosse um país, seria o terceiro maior emissor de CO<sub>2</sub> do mundo, perdendo apenas para a China e EUA (RODGERS, 2018).

Diante dos recentes eventos, com o ano de 2019 sendo marcado pelo início da pandemia do vírus Covid-19, ficou evidente a fragilidade dos sistemas sociais e econômicos de todos os países ao enfrentar a crise sanitária atual. De encontro ao senso comum a pandemia do coronavírus ressaltou ainda mais a importância do levantamento de dados corretos sobre a devastação e desequilíbrio dos ecossistemas para que um colapso ambiental seja evitado. No Brasil o desmatamento na Amazônia é outra problemática que preocupa. Pesquisas recentes apontam para uma taxa de desmatamento de até 16000 Km<sup>2</sup>, comparável apenas aos piores momentos de sua história (ARAGÃO; SILVA JÚNIOR; ANDERSON, 2020).

Com foco na necessidade de minimizar os impactos ambientais e tornar a construção civil mais amigável ambientalmente, é de fundamental importância a busca por materiais aglomerantes alternativos. Esses, além de reduzir a emissão de gases de efeito estufa, também podem adotar o reaproveitamento de resíduos da cadeia produtiva industrial. Seguindo esse contexto destacam-se os materiais geopoliméricos que possuem propriedades cimentícias que se assemelham e até superam as do cimento Portland. Além disso, se destacam por seu menor gasto energético produtivo e baixas emissões de gases tóxicos na atmosfera (GAVRONSKI., 2007)

Os geopolímeros são materiais aglomerantes pertencentes ao grupo dos materiais álcali-ativados e que apresentam baixos teores de CaO. São produzidos a partir da reação entre uma solução alcalina (ativador) e um material aluminossilicato amorfo (precursor) (DAVIDOVITS, 2011; PROVIS; 2018). Diversos resíduos ou subprodutos podem ser utilizados como material precursor, fonte de Si e Al, entre os quais pode-se destacar: as argilas calcinadas (tipo metacaulim), as escórias de alto forno e as cinzas volantes (DAVIDOVITS., 2008; DUXSON, PROVIS; 2008; KWASNY *et al.*, 2018)

As características finais dos materiais geopoliméricos derivam dos materiais empregados, assim, qualquer variação na composição química, razão molar, tamanho de partículas ou conteúdo de fase vítrea resulta em diferenças na qualidade final do produto. (ZHANG *et al.*, 2018). Dentre as principais propriedades dos geopolímeros destacam-se: elevada resistência mecânica inicial, estabilidade dimensional, menor fissuração, alta

resistência aos ataques de ácidos e sulfatos, excelente aderência aos materiais agregados e estabilidade térmica. (LUUKKONEN *et al.*, 2018; PACHECO-TORGAL *et al.*, 2005; DUXSON, 2007a; TORRES-CARRASCO, 2015)

De acordo com Hosan *et al.* (2016) os geopolímeros dispõem de grande estabilidade quando submetidos à altas temperaturas devido à sua estrutura tridimensional inorgânica (amorfa à semicristalina) composta de tetraedros  $\text{SiO}_2$  e  $\text{MAIO}_4$ . Ressalta-se que M é um cátion monovalente (Na ou K), tendo grande potencial de aplicação em materiais de isolamento à prova de fogo (KONG e SANJAYAN, 2010; ROCHA, 2017).

Atualmente, na área de geopolímeros, tem-se diversos trabalhos publicados avaliando o comportamento de argamassas e concretos expostos à elevadas temperaturas (BERNAL *et al.*, 2011; CABALLERO, 2017; ROCHA, 2017; ZHANG *et al.*, 2020; TURKEY *et al.*, 2021). No entanto poucos artigos avaliam as propriedades residuais destes materiais quando submetidos à elevadas temperaturas e ciclos de aquecimento. Nesse cenário a presente pesquisa busca avaliar o desempenho físico-mecânico e microestrutural de argamassas geopoliméricas submetidas a ciclos de altas temperaturas elucidando assim algumas lacunas de conhecimento que ainda persistem sobre o tema.

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 OBJETIVOS GERAL**

O objetivo geral desta pesquisa consiste em analisar como a aplicação de ciclos térmicos em argamassas geopoliméricas à base de metacaulim e resíduos cerâmicos refratários pode influenciar as propriedades mecânicas e a microestrutura.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- a) Verificar como a utilização de resíduos refratário oriundo de louça sanitária como agregado pode contribuir para a obtenção de argamassas geopoliméricas mais resistentes a solicitações térmicas;
- b) Relacionar o efeito das características das matérias primas com o desempenho final dos geopolímeros obtidos;
- c) Avaliar como a exposição à vários ciclos de aquecimento entre a temperatura ambiente e 1000°C pode alterar a microestrutura, a porosidade e densificação, e conseqüentemente o desempenho mecânico.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 CONCEITO DE GEOPOLÍMERO

De forma geral, o termo geopolímero descreve uma gama de produtos que são produzidos a partir da ativação alcalina de um material precursor rico em Si e Al em contato com uma solução de pH alcalino (como silicatos e hidróxidos), formando assim um material com propriedades aglomerantes (DUXSON *et al.*, 2005; DUXSON *et al.*, 2007b). Outra característica dos geopolímeros é a sua estrutura tridimensional, composta por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , ligados alternadamente por átomos de oxigênio, que se assemelha com as estruturas presentes nas zeólitas. Em outras palavras, são polímeros minerais que são transformados quando submetidos a policondensação, ganhando forma rapidamente a baixas temperaturas.

Para além disso, o prefixo “geo”, é atribuído devido ao fato destes minerais serem inorgânicos, rígidos, não-inflamáveis e estáveis até à temperatura de 1250°C. (DAVIDOVITS 1988; 1991). Na essência, um material geopolimérico tem suas características determinadas pela natureza e composição dos precursores e dos critérios de síntese utilizados, apresentando características similares a outros materiais sólidos naturais, como rigidez, boa resistência mecânica e estabilidade (OSÓRIO, 2006; PROVIS; VAN DEVENTER, 2009)

Relativamente às características das argamassas geopoliméricas, estas apresentam similaridades a outros materiais sólidos naturais, mas em particular, evidenciam semelhanças de composição e de estrutura com os feldspatóides e zeólitos (PINTO, 2004). Devido às características das argamassas geopoliméricas, como a sua elevada durabilidade e resistência mecânica, comparadas com as argamassas atuais, fazem-se cada vez mais estudos sobre questões ligadas com a sua composição, trabalhabilidade e cura. E uma vez que apresentam melhor resistência aos ácidos e às altas temperaturas frente aos produtos fabricados com o cimento Portland, é possível que possam rapidamente ser encarados como uma alternativa no ramo de materiais cimentícios.

#### 3.2 HISTÓRICO

A busca por cimentos alternativos ao tipo Portland ganhou força em meados dos anos 40, à escassez dos principais constituintes desse material (calcário e argila) como consequência à segunda guerra mundial, a alta demanda de energia para a produção do clínquer e os óbvios impactos ambientais da indústria cimenteira impulsionaram as inovações nessa área.

Materiais cimentícios obtidos por ativação alcalina ou aglomerantes geopoliméricos, como foram posteriormente conhecidos, surgiram na década de 40 com o pesquisador Purdon, na Bélgica, que utilizou escórias ativadas alcalinamente com hidróxido de sódio. Contudo, o primeiro investigador a analisar este tipo de material, comumente utilizado em construções históricas (exemplo das pirâmides egípcias e templos romanos), foi Glukhoysky (1959), que concluiu que estes eram compostos por aluminossilicatos de cálcio hidratados, análogo ao que ocorre no cimento Portland (PACHECO-TORGAL; JALALI, 2010). Glukhovsky trabalhou predominantemente com escórias álcali-ativadas contendo grandes quantidades de cálcio, o qual atribuiu o nome de “Solo Cimento”. Para sua produção eram sintetizados resíduos industriais com quantidades atrativas de álcalis e aluminossilicatos moídos (PACHECO-TORGAL *et al.*, 2007). Em 1965 Glukhoysky publicou pela primeira vez a denominação "cimentos alcalinos" em decorrência de substâncias naturais utilizadas como componentes (ROY, 1999).

A pesquisas na área dos ligantes obtidos por ativação alcalina sofreram um crescimento exponencial na década de 70 através do cientista francês Joseph Davidovits, que desenvolveu e patenteou ligantes obtidos por ativação alcalina de caulim e metacaulim (PACHECO-TORGAL; JALALI, 2010). Nesta mesma década, diversos incêndios ocorreram na França, e observou-se que após o sinistro algumas estruturas antigas permaneciam intactas, enquanto outras mais recentes entravam em estado de colapso.

As pesquisas de Davidovits baseavam-se em materiais inorgânicos e desenvolvendo um material sílico-aluminoso tridimensional com microestrutura amorfa a semicristalina, como uma alternativa resistente aos polímeros termoendurecíveis orgânicos, devido ao que foi observado nos incêndios (DAVIDOVITS, 2002). Davidovits foi o pioneiro no uso de sistemas livres de cálcio, baseado em argilas calcinadas e, de acordo com ele, trata-se de uma adaptação moderna dos processos de estabilização de solos lateríticos com cal, feita pelos antigos Romanos e Egípcios na construção de peças estruturais (DAVIDOVITS, 1994).

Baseados neste trabalho inicial, esses materiais geopoliméricos encontraram aplicação como revestimentos para proteção contra navios (TALLING 2002), como resina em compósitos de alta temperatura (LYON *et al.* 1997), na proteção térmica de estruturas de madeira (GIANCASPRO 2006) e em várias outras aplicações. No entanto, a principal aplicação dos geopolímeros passou a ser na construção civil.

Entre as décadas de 80 e 90 concretos e argamassas geopoliméricas passaram a ser comercializados em grande escala no mercado cimenteiro, e estavam disponíveis em países como Alemanha, França e Estados Unidos. Em 2013 a Austrália inaugurou seu primeiro

edifício todo produzido com concreto geopolimérico, na Universidade de Queensland, e hoje comercializa esse tipo de concreto com o nome E-Crete (VAN DEVENTER, PROVIS, DUXSON, 2012).

No Brasil, a comercialização deste material é feita pela empresa *Geo-Pol*, na forma de material bi-componente, formado por um precursor e um ativador, sendo que a empresa também produz elementos pré-moldados vazados de concreto estrutural (LONGHI, 2015). A empresa Sigeo - Soluções Inovadoras em Geopolímeros, do grupo ROQUE, desde 2016 desenvolve e fabrica materiais e peças baseadas em geopolímeros para aplicações em temperaturas de até 1400° para diversos segmentos industriais.

Quanto ao desenvolvimento científico nacional, o Quadro 1 ressalta algumas das principais pesquisas, entre dissertações e teses, que contribuíram para a ampliação e divulgação do tema dos geopolímeros e da necessidade de se incorporar materiais mais sustentáveis e ecoeficientes na cultura da construção civil.

Quadro 1: Levantamento cronológico de dissertações e teses relacionadas ao desenvolvimento de geopolímeros

Autor	Ano	Título	Instituição
Barbosa	1999	Síntese e caracterização de polissialatos	IME
Silva	2000	Reforço e fratura em compósitos de matriz álcali-ativada	IME
Thomaz	2000	Concreto geopolimérico	IME
Dias	2001	Cimentos geopoliméricos: estudo de agentes químicos agressivos, aderência e tenacidade à fratura	IME
Cuiabano	2002	Comportamento Térmico de Cimento Geopolimérico	IME
Marinho	2004	Desenvolvimento de pastas geopoliméricas para cimentação de poços de petróleo	UFRN
Souza	2005	Geopolímeros à base de resíduos industriais.	IME
Vargas	2006	Cinza volante álcali-ativadas para obtenção de aglomerantes especiais	UFRGS
Melo	2011	Síntese e caracterização de geopolímeros contendo filito	IME
Santa	2012	Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel	UFSC
Livi	2013	Desenvolvimento de pasta de geopolímeros a base de cinza volante e hidróxido de sódio	UFSC
Castaldelli	2013	Estudo de geopolímeros utilizando cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar	UNESP
Goldoni	2014	Resistência à flexão e compressão em geopolímero com incorporação de nanotubos de carbono	UFSC
Cesari	2015	Influência do uso de aditivos dispersantes em pastas de geopolímero produzido com cinza volante e hidróxido de sódio	UFSC
Gonçalves	2015	Desenvolvimento de geopolímero à base de cinza volante, solução ativadora de hidróxido de potássio e aditivo dispersante	UFSC
Maccarini	2015	Desenvolvimento de geopolímero a partir do uso de metacaulim	UFSC
Longhi	2015	Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo	UFRGS
Froener	2016	Valorização de cinza de fundo por meio da síntese de ligantes geopoliméricos: otimização de traços em pasta e avaliação dos sistemas em argamassas	UFRGS
Santa	2016	Síntese de geopolímeros a partir de cinzas pesadas e metacaulim para avaliação das propriedades de solidificação/imobilização de resíduos tóxicos	UFSC
Vassalo	2017	Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado	UFMG
Lima	2018	Efeito da relação molar $SiO_2/Al_2O_3$ e das condições de cura nas propriedades de geopolímeros obtidos com silicato de cinza da casca de arroz	UFPE
Longhi	2019	Eflorescência em geopolímeros à base de metacaulim: formação, efeitos e mitigação	UFRGS
Godinho	2019	Estudo do desempenho térmico de pastas geopoliméricas reforçadas com fibras de polipropileno com diferentes relações $SiO_2/Al_2O_3$	UFSC
Kretzer	2020	Argamassas com cimento geopolimérico à base de metacaulim, cinza volante e escória granulada de alto forno ativado por solução alcalina de silicato	UFSC
Souza	2021	Substituição parcial de metacaulim por resíduo de cerâmica hidrossanitária para produção de geopolímeros	UFPE
Schwitzky	2022	Desenvolvimento de geopolímeros leves reforçados com fibras de vidro	UFSC

Fonte: Adaptado de Mazza (2010); Livi (2013) e Geo-Pol (2020)

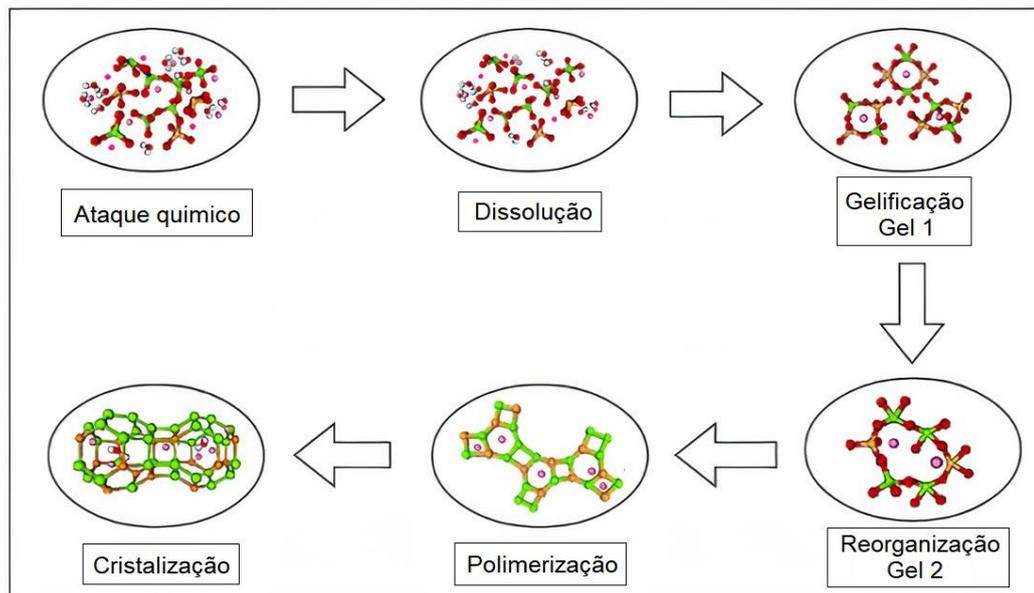
### 3.3 PROCESSO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO

A geopolimerização, também chamada de ativação alcalina, é um processo químico que permite transformar estruturas vítreas (parcialmente ou totalmente amorfo e/ou metaestável) em um compósito bem compactado e cimentante (PALOMO *et al* 1999).

A principal maneira de sintetizar os geopolímeros é combinar uma solução ativadora alcalina com um precursor de aluminossilicato bastante reativo, a partir desta mistura é desencadeada uma reação exotérmica que rapidamente resultará em uma rede com unidades estruturais tridimensionais que formam microestruturas macromoleculares (WEIL *et al.* 2005; DUXSON *et al.*, 2006).

Muitos modelos sobre o processo de geopolimerização ainda estão em discussão. Entretanto, o esquema proposto por Glukhosvky ainda é o mais utilizado até hoje. De acordo com esse modelo, o mecanismo de geopolimerização pode ser subdividido em três principais etapas: dissolução, reorientação e cristalização (DAVIDOVITS,1991; DUXSON *et al.*, 2006 e 2007a; YAO *et al.*, 2009), a Figura 2 representa esse esquema de forma simplificada.

Figura 2 - Modelo conceitual simplificado do processo de geopolimerização



Fonte: adaptado de Castillo *et al.* (2021).

A primeira etapa do processo de ativação consiste na quebra das ligações da matéria prima original, com a ruptura das ligações Al-O que apresentam menor energia de ligação, seguido pela ruptura das ligações Si-O que demandam maior tempo e alcalinidade, resultando

assim em um aumento do pH da solução pela adição de metais alcalinos. (TORGAL E JALALI, 2009).

Para o processo de formação do gel, há uma policondensação e reorganização dos componentes destruídos durante a dissolução. Ocorre a formação de oligômeros de aluminossilicatos reticulados, criando assim uma estrutura mais densa comumente conhecida como gel ligante (N, K)-A-S-H. As letras N e K representam os íons presentes no ativador alcalino, sódio ou potássio, e serão responsáveis pelo equilíbrio das cargas  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  na estrutura (SIQUEIRA, 2008; LONGHI, 2015).

Na etapa de formação do Gel 1 as ligações estruturais estão dispostas de forma desordenada com curto alcance, demonstrando uma cristalinidade baixa, mas com alto grau de reticulação (GARTNER e MACPHEE, 2011).

À medida que a conectividade da rede do gel aumenta, ocorre a formação de estruturas tridimensionais, representadas na Figura 1 como Gel 2. Nesta fase do processo é formada a rede de poros da estrutura geopolimérica, que ocorre devido à presença de água na solução ativadora. Outros pesquisadores ressaltaram que nesta fase podem-se identificar partículas não reativas do material precursor utilizado (GARTNER; MACPHEE, 2011; PACHECO-TORGAL; JALALI, 2010; PROVIS *et al.*, 2009)

Por fim, na etapa de cristalização, ocorre a solidificação da cadeia geopolimérica devido à policondensação do aluminato hidrolisado e o silicato (PINTO, 2006). Como resultado ao rápido endurecimento da matriz tem-se uma estrutura desordenada amorfa à semicristalina (SANTA, 2012), conhecida como pasta geopolimérica, com uma rede tridimensional de aluminatos e silicatos tetraédricos (PROVIS *et al.*, 2009).

Quanto a presença de água na matriz, Wallah e Rangan (2006) esclarecem que ela não participa da reação química responsável pela formação do gel geopolimérico, exercendo somente o papel de agente promotor de trabalhabilidade à mistura durante manuseio e moldagem, sendo eliminada posteriormente nas etapas de cura e secagem.

Apesar dos processos serem apresentados de forma linear, é importante ressaltar que eles são altamente ligados ocorrendo de forma simultânea, sem ordem específica. Assim mesmo durante a fase de solidificação, outras etapas como a dissolução e a reorientação estão acontecendo de forma concomitante (PALOMO *et al.*, 1999)

### 3.3.1 Fatores e relações importantes na geopolimerização

Frente a grande importância das reações químicas que ocorrem no processo de formação dos geopolímeros, alguns fatores e variáveis precisam ser observados atentamente, pois qualquer modificação nos materiais ou processo de fabricação, resultara propriedades distintas. Entre os principais fatores podemos citar:

#### Razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A proporção entre os dois principais óxidos presentes no ativador e no precursor, e normalmente representada por sua forma molar, é determinante no material geopolimérico final, sendo responsável por alterar propriedades como resistência ao fogo, porosidade e resistência mecânica (DUXSON *et al.*, 2005)

#### Processo de cura

Os principais parâmetros utilizados no processo de cura dos materiais geopoliméricos são: temperatura, tempo e umidade ambiente. Para que a cura seja adequada, tanto as características dos materiais precursores e ativadores quanto as condições às quais o material é submetido devem ser controladas.

Palomo *et al.* (1999) demonstrou em sua pesquisa que o tempo de cura e a temperatura empregada na produção dos geopolímeros está diretamente associada as características encontradas nos ensaios mecânicos.

Ao se optar pelo processo de cura com temperaturas elevadas, os silicatos e aluminatos presentes na mistura serão dissolvidos mais rapidamente, aumentando o ganho de resistência mecânica. Porém deve-se tomar cuidado com a perda de água já que essa também atua como um catalisador na polimerização (CHO *et al.*, 2017).

As variações no método de cura também impactam na porosidade do geopolímero. Rovnaník (2010) apontou em sua pesquisa com argamassas geopoliméricas à base de metacaulim, que a variação da temperatura de cura (10°, 20°, 40°, 60° e 80°C) afetou a porosidade e a resistência mecânica das amostras. Quando as argamassas foram submetidas a curas sob temperatura maiores, sua resistência inicial (3 e 7 dias) foi elevada, entretanto aos 28 dias as amostras submetidas à cura ambiente apresentaram os melhores resultados nos ensaios mecânicos. Essa variação nos resultados pode ser justificada pelo aumento no

tamanho e volume de poros encontrados nas argamassas que foram tratadas com temperaturas de cura mais elevadas.

À temperatura ambiente, a cura do geopolímero tem obtido sucesso ao usar matérias-primas calcinadas de origem geológica pura, como o metacaulim. (HARDJITO *et al.*, 2004; NATH e SARKER, 2014)

Cabe salientar que nos resultados encontrados na literatura, a exposição a temperaturas de cura superiores à 60°C não demonstram ganhos significativos nas propriedades finais dos materiais (DAVIDOVITS,1999; HARDJITO *et al.*, 2004; PERERA *et al.*, 2007; MUÑIZ-VILLARREAL *et al.*, 2011)

#### Quantidade de água

A quantidade de água, adicionada em qualquer fase do processo, é determinante no desempenho de sistemas geopoliméricos, atuando nas etapas de ativação e policondensação, afetando assim as características de endurecimento e porosidade das amostras (BOCA SANTA, 2012). Ao se adicionar uma quantidade reduzida de água na síntese dos geopolímeros, essa irá aumentar o poder de ativação dos materiais precursores, favorecendo uma rápida dissolução do Si e Al presente na reação, elevando assim o grau de polimerização. Todavia a homogeneidade e trabalhabilidade da mistura pode ser prejudicada (SANTA, 2012; LONGHI, 2015).

Quando elevados teores de água são incorporados ao processo de fabricação dos geopolímeros, existe uma predisposição do material final apresentar uma resistência mecânica menor, pois a água em excesso gera cristais maiores durante a síntese e contribui para o aumento da porosidade do material (CRIADO; FERNANDÉZ-JIMENEZ; PALOMO, 2007). Além dos fatores expostos acima, para que o resultado final do processo de geopolimerização seja satisfatório outras variáveis precisam ser avaliadas para a melhora contínua dos resultados, tais como: quantidade de material amorfo e cristalinidade, tamanho de partículas e quantidade de metal pesado inserido na matéria prima, principalmente no caso de utilização de resíduos industriais (SANTA, 2012).

### 3.4 MATERIAIS PRECURSORES DE GEOPOLÍMEROS

As matérias-primas precursoras utilizadas para fabricação dos geopolímeros são basicamente fontes de aluminossilicatos. Esses aluminossilicatos devem apresentar uma

quantidade considerável de material amorfo, assim como uma dimensão granulométrica adequada (LONGHI, 2015). Fernández e Jimenez *et al.*, (2005), também afirmam que o material deve possuir alto teor de sílica reativa (amorfa), elevado teor de fase vítrea e distribuição de tamanho de partículas apropriado.

A princípio, qualquer material que possua alumínio e silício em sua composição pode ser fonte sólida de aluminossilicato para a geopolimerização. Os minerais aluminossilicatos, que consistem em Al, Si e O, compõem mais de 75% da crosta terrestre, e são os mais abundantes (XU *et al.*, 2002a). Algumas pesquisas demonstraram que alterações nas quantidades de Si e Al afetam significativamente as propriedades dos geopolímeros. Portanto, uma compreensão completa da reatividade das matérias-primas ativadas alcalinamente é importante, principalmente para determinação das composições para alcançar as propriedades desejadas.

Os principais materiais utilizados como precursores na produção dos geopolímeros são: subprodutos industriais (cinzas volantes e escórias de alto-forno), minerais naturais (caulim) e outros materiais com características pozolânicas (REPETTE, 2010; BERNAL *et al.*, 2012; BURCIAGA DÍAZ; GARCIA; MAGALLANES, 2015). A seguir são descritos os materiais precursores mais comumente utilizados.

### **3.4.1 Cinzas volantes**

As cinzas volantes consistem nos restos de argilas, areia e matéria orgânica presentes no carvão (HEMMIGS; BERRY, 1988). São conhecidas como um resíduo fino não perigoso proveniente da queima do carvão mineral e transportado através dos gases de combustão para o sistema de remoção de partículas, ficando retidas nos precipitadores eletrostáticos ou nos filtros (ACI, 2000).

Como material de construção civil, costumam ser utilizadas em substituição parcial do cimento Portland em formato de material pozolânico, sendo capaz de melhorar a trabalhabilidade de misturas devido ao formato esférico de suas partículas. Quanto ao tipo, é conveniente que contenha baixo teor de cálcio (HARDJITO; RANGAN, 2005; SILVERSTRIM *et al.*, 1997), pois o excesso pode interferir negativamente na geopolimerização e ocasionar alterações na microestrutura. No ramo dos geopolímeros, a cinza volante é utilizada como fonte de aluminossilicatos, possibilitando a incorporação de agregados à pasta com ou sem o uso de aditivos (HARDJITO; RANGAN, 2005).

Quanto as suas propriedades físicas, as partículas das cinzas são tipicamente esféricas e seu tamanho depende do grau de pulverização que sofreu o carvão, do processo térmico envolvido e do tipo de filtro instalado na estação (FERNÁNDEZ JIMÉNEZ; PALOMO, 2003). Geralmente são mais finas que o calcário e o cimento Portland, na faixa de 1 µm a 150 µm (HARDJITO; RANGAN, 2005), com um diâmetro médio, D50, variando de 10µm a 65 µm (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005; DIAZ-LOYA *et al.*, 2011). Dentre suas propriedades físicas, a que mais influência no resultado das misturas é o tamanho das partículas. Quanto menores os grãos de cinza, maior a reatividade do material e, conseqüentemente, maiores as taxas de dissolução e formação dos produtos (VAN JAARSELD *et al.*, 1997; HARDJITO; RANGAN, 2005). Em contrapartida, quanto maior o diâmetro das partículas, maior a ocorrência de poros e menor a massa específica (ACI, 2000).

Do ponto de vista químico, a cinza volante é uma combinação de fases cristalinas e amorfas, constituída principalmente por quatro óxidos: sílica (SiO<sub>2</sub>), alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e cal (CaO), sendo os três primeiros que reagem com os álcalis do ativador. A fração dos óxidos reativos pode indicar certa rapidez no desenvolvimento de resistência em baixa temperatura (XIE; XI, 2001). A sílica é o principal constituinte do precursor geopolimérico e, portanto, em maior quantidade tem-se melhor resistência mecânica, desde que esteja disponível na forma de sílica reativa (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2003).

### **3.4.2 Escórias de alto-forno**

A escória de alto forno é um resíduo proveniente da produção de ferro gusa em alto forno e pode ser utilizada tanto como agregado da construção civil, quanto como aglomerante, dependendo do processo de resfriamento e ativação (MARTINS, 2016). Sua composição é de aluminossilicato e grandes proporções de silício, cálcio e alumínio, que favorecem as reações de hidratação do material e a formação de geopolímeros, em meio alcalino (PRUD'HOMME; AMBROISE, 2015). As escórias de alto forno são potencialmente reativas para sofrer ativação alcalina e produzir geopolímeros, pois possuem na sua microestrutura 95% de material vítreo. (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2009).

Ao fim do processo, as escórias saem do forno a aproximadamente 1700°C e, conforme acontece o resfriamento será o resultado da composição mineralógica do material. Se as escórias forem resfriadas rapidamente o principal constituinte do material será vítreo, pois quando isso ocorre, não há tempo para formação de cristais. Nesse caso, a energia é

retida e a escória se torna termodinamicamente menos estável e potencialmente apta para produção de ligantes hidráulicos.

No entanto, ao ser resfriada lentamente a composição é em grande parte cristalizada, podendo ser utilizada como agregado, perdendo grande parte da capacidade aglomerante (MOREIRA, 2006). John (1995), também afirma que, quando resfriada lentamente, a escória se cristaliza, tomando uma forma mineralógica e química estável, sem atividade aglomerante. Entretanto, se a temperatura for reduzida de forma que não exista tempo hábil para a formação de cristais, a estrutura é vítrea, com poder aglomerante.

As escórias resfriadas dessa maneira são chamadas de granuladas. As escórias granuladas de alto forno (EGAF) possuem composição química semelhante à do cimento Portland, alto potencial hidráulico e produzem C-S-H (silicato de cálcio hidratado) como produto de hidratação (MARTINS, 2016). Porém, segundo Vial (2015) a reação da hidratação da escória não ocorre rapidamente se estiver apenas em contato com água, em função do surgimento de uma camada pouco permeável na superfície deste grão. Desta forma, as reações de hidratação da escória serão influenciadas tanto pelas condições de síntese (como as condições de temperatura), como pela participação de substâncias que funcionarão como catalisadores na dissolução da escória, os ativadores.

Para Astutiningsih e Liu (2005) a grande desvantagem na utilização da escória de alto-forno é o alto teor de CaO, e que o principal aspecto negativo é a alcalinização em si. A implementação industrial da escória de alto-forno em sistemas geopoliméricos requer a ausência de álcalis livres na matriz geopolimérica. Apesar das escórias serem encontradas em grande quantidade, sua utilização está sendo limitada, pois as escórias já estão sendo recicladas pelas indústrias cimenteiras. (SANTA, 2012).

### 3.4.3 Metacaulim

O metacaulim é um material pozolânico de estrutura cristalina desordenada (amorfo), oriundo do caulim. É obtido pela moagem de argilas cauliníticas e caulins e por um processo industrial de ativação térmica (calcinação) desses materiais, que ocorre entre temperaturas de 600 a 850°C. A composição predominante dessas matérias-primas é o silicato de alumínio hidratado  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ , que perdem os íons hidroxila de sua estrutura cristalina com a calcinação, transformando-se em metacaulinita ( $Al_2Si_2O_7$ ), composto constituído essencialmente por partículas lamelares com estrutura predominantemente não cristalina e com elevada finura (CUNHA *et al.*, 2010).

O metacaulim é obtido pela desidroxilação quase completa do caulim, que constitui um processo de perda de grande quantidade de água estrutural, com correspondência da coordenação do alumínio com o oxigênio (Pinto, 2004). De acordo com o pesquisador Davidovits (1994), através da transformação do caulim em metacaulim o material se torna muito mais reativo, com propriedades altamente pozolânicas.

Além disso, o produto obtido pode ter diferentes graus de finura, superfície específica e também apresentar colorações diferentes. Essas características dependem da composição química e mineralógica do caulim utilizado como base. O metacaulim possui em sua composição elementos essenciais para produção de geopolímeros, entre eles SiO<sub>2</sub>, com cerca de 52%, e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com aproximadamente 40%. Os outros 8% são considerados impurezas, como quartzo e outros argilominerais como o feldspato, a mica, gipsita, ferro e materiais orgânicos (NITA, 2006).

Ao utilizar o metacaulim como fonte de aluminossilicatos, o geopolímero resultante é um material menos impuro e de mais fácil caracterização. São considerados como sendo um sistema ideal, sem as complexidades introduzidas pelo uso de cinzas volantes, escórias e outras matérias-primas alternativas, devido às diversas fases amorfas e de difícil caracterização (DUXSON *et al.*, 2005).

Uma pesquisa com diferentes fontes de aluminossilicato para produção de geopolímeros revelou a necessidade de adicionar metacaulinita para formar gel e observaram que existe uma combinação entre diferentes fontes de aluminossilicato. A adição é necessária para aumentar a taxa de dissolução da alumina e melhorar a polimerização (XU e VAN DEVENTER 2002 *apud* KOMNITSAS *et al.*, 2007).

Um dos fatores do mecanismo de reação para que haja polimerização é a quantidade de íons lixiviados de silício e alumínio. Quanto mais íons disponíveis para reagir no processo, maior será a formação de redes tetraédricas e, logo, maior será a resistência mecânica do material. Como o metacaulim dispõe de grande quantidade de aluminossilicato amorfo, é de substancial importância sua adição como uma das matérias-primas em geopolímeros (SANTA, 2012).

### 3.5 MATERIAIS ATIVADORES DE GEOPOLÍMEROS

Entende-se por geopolimerização, ou ativação alcalina, o processo químico pelo qual estruturas vítreas (amorfos, parcialmente amorfos ou metaestáveis) são transformadas em um compactado material com propriedades cimentícias (PALOMO *et al.*, 1999)

Para que a geopolimerização ocorra o material precursor fonte de aluminossilicato deve ser introduzido em um meio aquoso fortemente alcalino. As soluções alcalinas utilizadas são conhecidas como ativadores e os mais tradicionais são os hidróxidos (NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, KOH) e silicatos (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), podendo ainda serem aplicados carbonatos e sulfatos. (PROVIS; BERNAL, 2014).

Os ativadores alcalinos podem ser aplicados de forma simples ou combinada, geralmente com valores de pH superior a 13, dependendo da quantidade de sílica e alumina presente no precursor. O ativador desempenha uma função de grande importância na geopolimerização, sendo responsável pela dissolução e hidrólise dos íons de Si e Al e posterior desenvolvimento da resistência mecânica do material (VAN JAARSVELD *et al.*, 1997; KHALE; CHAUDHARY, 2007).

Independentemente do ativador alcalino usado, o processo geral de geopolimerização é semelhante, mas as taxas de dissolução-condensação e a cinética são diferentes. Sharp *et al.* (2010) demonstrou em sua pesquisa que os ativadores à base de sódio possuem uma esfera de hidratação muito mais compacta quando comparado aos ativadores a base de potássio, devido as diferentes densidades de cargas. Sendo assim os íons de Na possuem uma capacidade maior de atrair as moléculas de água do que os íons de K.

Quando solicitações térmicas são aplicadas aos geopolímeros os sistemas preparados com ativadores à base de potássio demonstram melhor desempenho (BELL e KRIVEN, 2004; STEINS 2014). Hosan *et al.* (2016) demonstrou em sua pesquisa com concretos geopoliméricos submetido à elevação de temperatura, que os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa, retração volumétrica e resistência à compressão residual foram superiores quando utilizados hidróxidos e silicatos de potássio.

### 3.6 ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS

Amplamente aplicada na construção civil, a argamassa tradicional de cimento Portland é utilizada como material de ligação ou de reparo nas construções. Entende-se por argamassa geopoliméricas (AG) o produto obtido a partir da introdução de um agregado miúdo na pasta geopolimérica (precursor/ativador). A necessidade da diversificação dos materiais atualmente utilizados no setor da construção acompanhada das questões de impacto ambiental impulsionou as pesquisas em argamassa geopolimérica como substituto da argamassa de cimento tradicional (YODSUDJAI *et al.*, 2010; WARID WAZIEN *et al.*, 2016).

Por ser uma classe de materiais relativamente nova, as argamassas geopoliméricas ainda não possuem uma norma padrão em vigor no Brasil, sendo usualmente aplicado os mesmos parâmetros das argamassas tradicionais. Quanto à preparação, os estudos disponíveis não apresentam um conceito padrão sobre a mistura ou dosagem dos materiais, dificultando a comparação das propriedades obtidas nos ensaios.

Rangel (2017) fez um estudo com argamassas geopoliméricas à base de metacaulim ativado com NaOH e KOH e constatou que as argamassas ativadas com KOH obtiveram os requisitos da norma NBR 13281 (ABNT, 2005) para serem aplicadas como material de vedação ou encunhamento. Em outra pesquisa os resultados obtidos por França (2017) demonstraram que a argamassa geopolimérica pode ser aplicada como material para reparo estrutural em vigas de concreto, reparando o caráter monolítico das peças.

### **3.6.1 Comportamento mecânico**

O desempenho físico das argamassas geopoliméricas é bastante diferente da argamassa tradicional devido à composição distinta do material. A variação nos materiais de origem e nos parâmetros de dosagem afetam não só a resistência mecânica das argamassas, mas também a porosidade e densidade aparente (STEINEROVA, 2011).

Entre principais fatores relacionados à resistência mecânica dos materiais geopoliméricos podemos evidenciar a relação Si/Al (WANG *et al.*, 2005; OZER e SOYER-UZUN, 2015), a eficiência da geopolimerização (PROVIS *et al.*, 2005) e as condições submetidas ao processo de cura (YUAN *et al.*, 2016; VAN JAARSVELD *et al.*, 2002).

Entretanto em sua pesquisa Part *et al.* (2015), determinaram que a natureza e a concentração do ativador alcalino representam os aspectos mais impactantes na resistência mecânica dos geopolímeros. Assim ao aumentar a concentração do ativador (independentemente do utilizado) a resistência à compressão também apresentou crescimento. Hosan *et al.* (2016) comparou a resistência de geopolímeros produzidos com ativadores a base de sódio e potássio e concluiu a resistência a compressão dos materiais ativados com potássio era superior; os geopolímeros que utilizaram sódio demonstraram maior fissuração e falhas quando submetidas à baixas cargas. Os ativadores baseados em potássio tendem a apresentar um poder de reação maior que os de sódio, porque seus átomos possuem um tamanho superior, criando assim uma melhor e maior associação com as moléculas de água (RAMOS, 2017).

No estudo proposto por ZHANG *et al.* (2018) as propriedades mecânicas e microestruturais de argamassas geopoliméricas produzidos com metacaulim foram avaliadas após a aplicação de diferentes temperaturas de cura. As argamassas curadas por 6hs em temperatura de 80°C atingiram os maiores valores de resistência à compressão nos ensaios quando comparadas com as argamassas curadas à temperatura ambiente.

A relação entre precursor/ativador foi estudada por Yuan *et al.* (2016), eles afirmam que maiores concentrações molares resultam em microestruturas porosas e diminuição das propriedades mecânicas. Este fato pode ser relacionado com o baixo grau de geopolimerização que ocorre quando há um excesso de alcalinidade, isso resulta na precipitação precoce do gel aluminossilicato, que pode impedir o contato e a reação entre as partículas de metacaulim e a solução ativadora alcalina e, assim, afetar o processo de reação subsequente, incluindo a difusão de grupos iônicos e o rearranjo da microestrutura.

O elevado ganho de resistência mecânica em idades iniciais é outro parâmetro favorável aos materiais geopoliméricos. Estudos comparativos entre concretos geopoliméricos à base de cinza volante e concretos de cimento Portland demonstraram que os concretos geopoliméricos obtiveram 97% da sua resistência à compressão total aos 7 dias enquanto o concreto de cimento Portland atingiu somente 70%. Esses resultados evidenciam as vantagens dos materiais geopoliméricos como possíveis substitutos dos materiais cimentícios, tendo como aplicações estruturas pré-fabricadas e reforços estruturais.

Outras propriedades de argamassas e concretos geopoliméricos como coeficiente de Poisson, módulo de elasticidade e resistência à tração retratam valores análogos aos obtidos com o cimento Portland (HARDJITO *et al.*; 2005).

### **3.6.2 Comportamento sob elevadas temperaturas**

Um dos principais diferenciais dos materiais geopoliméricos é seu grande potencial tecnológico, possibilitando assim a inclusão de diversas matérias primas (naturais ou subprodutos da indústria) em sua composição. Embora modificações na formulação de materiais geopolímeros resultem em diferentes propriedades, nota-se que as características de elevada resistência mecânica, estabilidade térmica e resistência à ataques químicos se mantem constantes (ROCHA, 2017). Quando submetidas à elevadas temperaturas as argamassas geopoliméricas denotam um comportamento de perda de resistência mecânica que pode ser associado a dois fatores principais: limitado processo de geopolimerização/sinterização e incompatibilidade térmica entre agregado e matriz (ZHANG *et al.*, 2018).

Na pesquisa conduzida por Kong *et al.* (2008b) pastas geopoliméricas fabricadas com cinzas volantes foram expostas a temperaturas de até 800°C e posteriormente submetidas à ensaios mecânicos para avaliar os efeitos da degradação térmica nas amostras. Os resultados obtidos revelaram que as pastas produzidas com a razão cinza volante/ativador = 3 obtiveram aumento de sua resistência mecânica após exposição térmica. Entretanto ao se adicionar agregado na pasta, para formação da argamassa geopolimérica, os resultados apontaram um declínio da resistência mecânica, essa diminuição da resistência foi associada aos diferentes coeficientes de expansão térmica dos materiais. Ensaio dilatométricos posteriores constataram que a matriz geopolimérica sofria retração quando submetida a elevação de temperatura enquanto os materiais agregados apresentavam expansão.

Kong *et al.* (2007) realizou um estudo comparativo entre matrizes álcali ativadas produzidas com cinzas volantes e metacaulim. As matrizes foram expostas a altas temperaturas com uma taxa incremental de 4,4°C/min até 800°C. Os resultados indicaram que as matrizes à base de cinza volante tiveram um aumento de resistência após a exposição térmica, em contraste, os resultados das matrizes à base de metacaulim onde a resistência decaiu após exposição.

Em estudo correlato Erdogan (2015) produziu argamassas geopoliméricas utilizando como material precursor somente perlita, ativadas com soluções de hidróxido de sódio e/ou silicato de sódio e tendo areia como material agregado. Os resultados revelaram que ambos os ativadores produzem geopolímeros de alta resistência quando curados sob a temperatura de 100°C em estufa. Entretanto quando expostos a altas temperaturas as amostras ativadas por silicato de sódio se mostraram mais resistentes, entre as temperaturas de 500° e 1000°C as argamassas geopoliméricas conservaram de 60% e 25%, respectivamente, da sua resistência inicial.

Kuenzel *et al.* (2013) investigou o desempenho de argamassas geopoliméricas produzidas à base de metacaulim e contendo três diferentes granulometrias de areia (média, fina e grossa) após exposição por 2 horas de temperaturas de até 1200°C. O estudo concluiu que até 800°C a microestrutura, a porosidade e a resistência à compressão não foram muito afetadas. Após 1000°C as amostras sofreram uma mudança de fase transformando-se em cerâmicas policristalinas de nefelita/quartzo com relativo aumento da resistência à compressão. Ademais ficou comprovado que as amostras que foram produzidas com areia fina evidenciaram as maiores resistências mecânicas das argamassas.

Outros autores (BERNAL *et al.*, 2012) também conduziram testes similares em argamassas geopoliméricas. Adotando metacaulim como material precursor e tijolos

refratários como material agregado os autores estudaram o desempenho das argamassas após exposição de 2 horas a temperaturas entre 600°C e 1000°C. Os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão das argamassas foram de 20Mpa para a temperatura de 600°C e 15Mpa para a temperatura de 1000°C.

A pesquisa realizada por Mane e Jadhav (2012) empregando metacaulim na formulação de argamassas geopoliméricas e avaliando seu desempenho térmico também reportou resultados similares. Os ensaios físicos e mecânicos foram realizados nas temperaturas de 40, 100, 200, 300, 400, e 500°C durante 1 hora de exposição para cada temperatura. A resistência máxima obtida pelas argamassas geopoliméricas foi de 50 Mpa, valor este que se manteve estável até a temperatura de 300°C. Após a exposição a 500°C os a resistência mecânica foi decrescendo até 38 Mpa.

Rocha (2017) estudou o comportamento mecânico de pastas e argamassas geopoliméricas produzidas com ativadores alcalinos a base de potássio (K+) e sódio (Na+) quando expostas as temperaturas de 100, 300, 500 e 700°C. Como precursor foi utilizado o metacaulim e como agregado areia de quartzo, sendo a proporção de 1:1 em massa foi adotada para a relação entre precursor e agregado. Ensaio de resistência à compressão foram realizados nas amostras curadas à temperatura ambiente e sem exposição térmica e comparados com os resultados encontrados após variação térmica. As argamassas produzidas com ativadores de potássio apresentaram maior resistência final do que aquelas produzidas com ativadores de sódio. Aos 700°C, as argamassas compostas por silicato de potássio conservaram cerca de 30% da sua resistência inicial, enquanto as argamassas compostas por silicato de sódio apresentaram somente 10%.

Ainda que não exista uma formulação padrão para a produção de materiais e compósitos geopoliméricos, os estudos aqui apresentados indicam que os geopolímeros possuem alto potencial de utilização como material isolante ou refratário.

### 3.7 APLICAÇÕES DOS GEOPOLÍMEROS

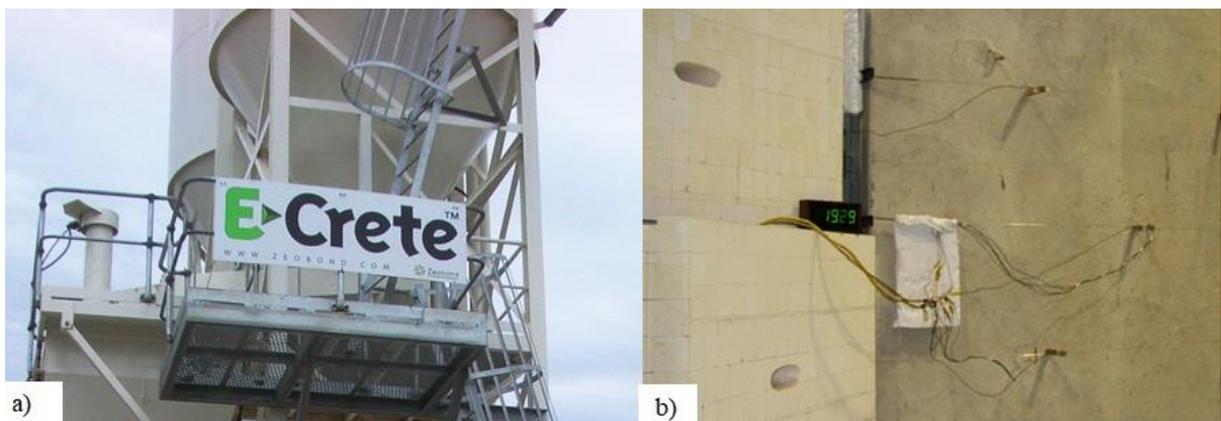
Apesar dos geopolímeros terem sido inicialmente desenvolvidos para aplicações como materiais substitutos do cimento ou resistentes à incêndios, seu potencial vem sendo explorado e diversificado tanto nas pesquisas científicas quanto na indústria. Por ser um material que emite baixos teores de CO<sub>2</sub> além de ter um baixo consumo energético durante sua produção, são materiais ambientalmente amigáveis e muito mais atrativos que o cimento Portland (DUXSON *et al.*, 2007b).

Na indústria da construção civil os materiais geopoliméricos amplificam seu campo de atuação, capazes de atingir altas resistências mecânicas iniciais e serem mais resistentes as manifestações patológicas ocasionadas por ataques químicos, tem seu valor tecnológico aumentando uma vez que englobam resíduos e subprodutos industriais como cinzas volantes e escórias de alto forno em sua produção.

Além da aplicação como cimento alternativo na produção de argamassas e concretos, os materiais geopoliméricos englobam ainda: painéis pré-fabricados de edificações, blocos, refratários, reparações de rodovias, preenchimento e estabilidade de minas, superfície impermeável para aterros, obras de infraestrutura e outros (CHINDAPRASIRT *et al.*, 2007; SONAFRANK, 2010).

Embora a comercialização de produtos geopoliméricos ainda seja relativamente baixa, algumas empresas, principalmente europeias, já atuam neste ramo de materiais cimentícios sustentáveis. A empresa Zeobond, situada na Austrália, é umas das pioneiras nesta área. Fundada pelo pesquisador J. Van Daventer, um dos principais produtos da empresa é o E-crete que pode ser aplicado em pavimentos de estradas, calçadas, lajes e em estruturas resistentes ao fogo como demonstra a Figura 3.

Figura 3: a) Concreto geopolimérico E-crete b) Teste de resistência ao fogo realizado em laje fabricada com E-crete.



Fonte: <http://www.zeobond.com/>

No Brasil a produção em escala industrial de materiais geopoliméricos é escassa contanto com poucas empresas especializadas, entre elas se encontra a Sigeo - Soluções Inovadoras em geopolímeros, pertencente ao Grupo Roque, uma empresa gaúcha referência na fabricação de materiais cerâmicos.

Para além das várias aplicações dos geopolímeros relacionada aos substitutos cimentícios, os geopolímeros podem ser empregados na imobilização de metais pesados e resíduos nucleares (DAVIDOVITS, 1991; LUNA *et al.*, 2007; PROVIS; BERNAL, 2014), resinas e compósitos para proteção térmica de estruturas de madeira (DUXSON *et al.*, 2007b), no isolamento de áreas de aterro ou minas para impedir a contaminação da água do solo (VAN JAARSVELD *et al.*, 1997) e em compósitos com adição de fibras para melhorar a resistência ao calor em aviões comerciais, plataformas marinhas e barcos (DAVIDOVITS, 1991).

Cabe ressaltar que devido as inúmeras variáveis envolvidas durante a seleção das matérias primas para a produção dos geopolímeros, é improvável que em uma única formulação atinja-se o melhor desempenho do material em todas as áreas. Assim para cada aplicação requerida a concepção dos materiais constituintes necessita ser otimizada (PROVIS; BERNAL, 2014).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo serão apresentados os materiais, métodos e equipamentos utilizados para a obtenção das argamassas geopoliméricas. Os ensaios empregados desde a caracterização dos materiais, no que diz respeito à sua composição química e granulométrica, até à execução dos ensaios para a determinação de suas propriedades no estado fresco e endurecido também são apontados.

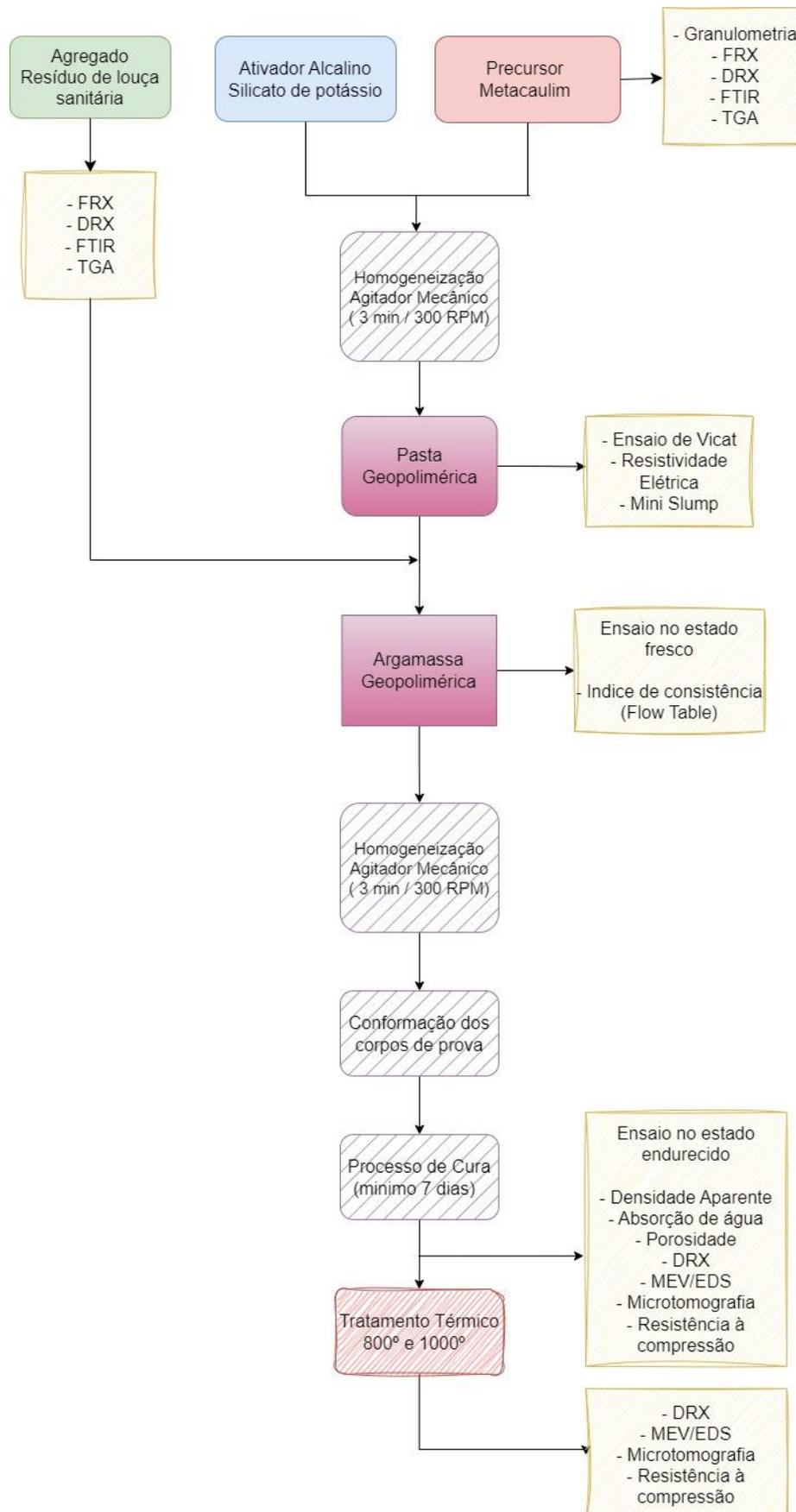
Além disso torna-se relevante salientar que o principal objetivo desta dissertação consiste em analisar a influência de diferentes ciclos de temperatura nas propriedades mecânicas das argamassas geopoliméricas. Nesse contexto, é exposto todo o procedimento usado desde a concepção das misturas até a desmoldagem dos corpos de prova. São, ainda, descritas as metodologias para a elaboração dos ensaios para a determinação da resistência à compressão.

Como não existem normas específicas para a caracterização dos geopolímeros, as metodologias utilizadas para a caracterização do material, moldagem e ensaios tiveram como base as informações contidas na literatura, bem como as normas vigentes da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) para argamassas de cimento tipo Portland.

### 4.1. PROGRAMA EXPERIMENTAL

O método experimental proposto é dividido em diferentes etapas: (1) a seleção e caracterização das matérias-primas, (2) obtenção das pastas geopoliméricas, (3) desenvolvimento da argamassa geopolimérica, (4) tratamento térmico. Essas etapas são complementares e serão descritas com mais detalhes na Figura 4 que relaciona a atividade realizada com os principais ensaios e análises efetuadas.

Figura 4: Fluxograma geral da metodologia



Fonte: Autor (2022).

Primeiramente, foram selecionados e caracterizados os materiais a serem utilizados e suas respectivas proporções para a formulação das pastas e argamassas geopoliméricas, as quais posteriormente foram moldadas, curadas e submetidas aos ensaios. Os materiais selecionados foram o metacaulim, solução alcalina de silicato de potássio e como agregado um resíduo de louça sanitária. Para a obtenção das pastas geopoliméricas foram aplicados os valores fixos de razão molar  $\text{SiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  e ensaiadas as propriedades no estado fresco, a fim de aprofundar e elucidar algumas lacunas de conhecimentos sobre essas propriedades dos materiais geopoliméricos.

Na terceira etapa do programa experimental foram produzidas as argamassas geopoliméricas. Além de determinar as características mecânicas das amostras também se avaliou o desempenho do material por meio da sua absorção de água, buscando contribuir no entendimento das características dos geopolímeros produzidos. Na quarta etapa os corpos de prova moldados e curados foram submetidos a um tratamento térmico cíclico com diferentes temperaturas e caracterizados mecânica e microestruturalmente.

#### 4.1.1 Variáveis fixas

Por se tratar de um material comercial e com o objetivo de uniformizar as amostras, alguns parâmetros foram fixados, a fim de impedir que houvesse interferência no que realmente planejava-se estudar. Nas dosagens, os itens fixos foram:

Tabela 1: Parâmetros fixos nas dosagens geopoliméricas

Razão molar $\text{SiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	4,3
Relação mássica precursor/ativador	1:1
Razão em massa água/sólido	0,51
Traço volumétrico do agregado	1:3
Temperatura de cura	25°C

Fonte: Autor (2022).

## 4.2. MATERIAIS

Por definição, argamassa tradicional é um material à base de Cimento Portland e/ou Cal, água e areia. Porém, para a execução deste trabalho de pesquisa empregou-se materiais com características ambientais mais sustentáveis para a fabricação das argamassas.

Para produção das pastas geopoliméricas foi utilizado como material precursor um metacaulim comercial (MK) fonte de silício e alumínio. O ativador alcalino foi o silicato de potássio, que contribui como uma fonte adicional de sílica.

Para sintetizar as argamassas foi adicionado as pastas geopoliméricas um agregado miúdo oriundo de resíduos da indústria cerâmica de louça sanitária (RLS). Os materiais utilizados na produção das matrizes, sua função e procedência, são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Materiais e procedências

Material	Função	Procedência
Metacaulim (MK)	Precursor fonte de $\text{SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$	Sigeo - Soluções Inovadoras em Geopolímeros
Silicato de potássio	Ativador Alcalino	Sigeo - Soluções Inovadoras em Geopolímeros
Resíduo de louça sanitária (RLS)	Agregado miúdo	Sigeo - Soluções Inovadoras em Geopolímeros
Água	Dissolvente	LABIOMAT/UFRGS

Fonte: Autor (2022).

Para melhor compreensão, os materiais foram divididos conforme sua utilização no geopolímeros: precursor, ativador e agregado.

#### 4.2.1 Precursor - Metacaulim

O precursor utilizado foi o metacaulim, um argilomineral de alta reatividade que representa a principal fonte de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) do sistema. A Figura 5. apresenta o metacaulim na forma de pó usado neste trabalho.

Figura 5: Amostra de metacaulim



Fonte: Autor (2021).

#### 4.2.2 Solução ativadora alcalina - Silicato de Potássio

O ativador alcalino utilizado na preparação dos geopolímeros foi o silicato de potássio ( $K_2SiO_3$ ) comercializado sob o nome de Reagente Alcalino R2 e fornecido pela empresa Sigeo - Soluções em geopolímeros. A Tabela 3 apresenta as propriedades físicas do ativador.

Tabela 3: Propriedades físicas do silicato de potássio

<b>Estado Físico</b>	<b>Líquido</b>
<b>Aparência e odor</b>	Viscoso e inodoro
<b>Cor</b>	Transparente
<b>pH</b>	14
<b>Solubilidade em água</b>	Solúvel

Fonte: Autor (2022)

#### 4.2.3 Agregado - Resíduo de Louça Sanitária (RLS)

Para sintetizar as argamassas geopoliméricas foi adicionada as pastas geopoliméricas, um resíduo da indústria de louça sanitária (RLS) como agregado miúdo (Figura 6), com granulometria passante na peneira Mash 5 com abertura de 4 mm, doado pela empresa Sigeo - Soluções em geopolímeros.

Figura 6: Resíduo da indústria cerâmica utilizado como agregado miúdo



Fonte: Autor (2022)

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E GEOPOLÍMEROS

A descrição dos métodos utilizados para caracterização dos materiais e dos geopolímeros produzidos e a localização dos equipamentos utilizados se expõem no Quadro 2.

Quadro 2: Caracterizações dos materiais e dos geopolímeros produzidos

<b>Técnica</b>	<b>Objetivo</b>	<b>Equipamento</b>	<b>Características</b>
Granulometria à laser	Verificação do tamanho médio e distribuição granulométrica das partículas	Cilas, modelo Cilas 1180 Liquid <b>LACER/UFRGS</b>	Faixa de análise 0,04 a 2500 $\mu\text{m}$ Dissolução em água
Fluorescência de raio-X (FRX)	Obtenção da composição de óxidos das matérias-primas. Possibilita o cálculo das relações entre os materiais precursores e ativadores	Shimadzu, modelo EDX 720 HS <b>LVCMAT - UNISINOS</b>	--
Difração de raio-X (DRX)	Análise cristalográfica qualitativa da matéria prima. Permite a identificação dos compostos dos precursores e produtos formados nos geopolímeros	Phillips, modelo X'Pert MDP <b>LACER/UFRGS</b>	passo 0,05°, velocidade 0,5°/min 2 $\theta$ (5° a 75°)
		Burker, modelo D2 Advanced <b>Universidade Franciscana - UFN</b>	2 $\theta$ (5° a 70°)
Análise termogravimétrica (TGA)	Análise cristalográfica qualitativa da matéria prima. Permite a identificação dos compostos dos precursores e produtos formados nos geopolímeros	PerkinElmer, TGA 4000 <b>LABIOMAT / UFRGS</b>	10°C/min em atmosfera de nitrogênio com fluxo de nitrogênio de 100ml/min. Temperatura entre 40°C e 1000°C
Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	Análise dos grupos funcionais presente no material e confirmação de sua composição química	PerkinElmer, FTIR Frontier <b>LABIOMAT/UFRGS</b>	faixa espectral entre 4000 - 450 $\text{cm}^{-1}$
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Análise da morfologia e da composição química dos materiais	Jeol, JSM 6060 <b>CMM/UFRGS</b>	Voltagem 5kV
Microtomografia	Análise física e morfológica tridimensional	Bruker, SkyScan1173 <b>IPR/PUC-RS</b>	Voltagem 100kV

Fonte: Autor (2022)

### 4.3.1 Distribuição Granulométrica

O movimento das partículas imersas em um meio fluido ocorre pela ação da gravidade e é afetado pela força de resistência, que depende do regime de escoamento e do formato da partícula. Quando a gravidade e a força de resistência alcançam o equilíbrio, as partículas sedimentam. Este é o princípio da Lei de Stokes, que determina a variação no diâmetro de uma partícula através da mudança na sua velocidade de queda (LIMA; LUZ, 2001)

A determinação da distribuição granulométrica das partículas foi realizada no laboratório de Materiais Cerâmicos - LACER na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por meio de difração de raio laser, utilizando o equipamento granulômetro Cillas 1180. Para evitar a aglomeração das partículas, e assim evitar medidas erradas dos tamanhos, deve ser usado um dispersante inerte, que não reaja quimicamente com o material. Foi utilizada água destilada e deionizada. Foi utilizado o método de Franz-Hoffer e foi adotado o equivalente esférico para estimar o tamanho das partículas.

### 4.3.2 Composição química

A composição química foi determinada mediante análises realizadas em espectrômetro de fluorescência de energia dispersiva de raios-X (FRX), em equipamento *Shimadzu*, modelo EDX-720 realizada no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais - LCVMAT - UNISINOS. O equipamento determina qualitativa e semi-quantitativamente os teores totais dos elementos químicos que se encontram na amostra, sólida ou líquida, com número atômico superior ao elemento Sódio (Na). Esta técnica analítica é não destrutiva e baseia-se na emissão de raios X, de energia características dos elementos químicos presentes na amostra, possibilitando a identificação desses elementos e a sua concentração na amostra.

Para determinar a composição química, primeiramente macerou-se manualmente uma pequena quantidade de RLS, em almofariz de porcelana, e então a amostra foi peneirada até obter o tamanho de partículas na ordem dos 200 $\mu$ m.

### 4.3.3 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica não destrutiva que pode ser aplicada para determinação qualitativa ou quantitativa de fases cristalinas de um material, pois existe um

padrão único de difração de raios-X para cada fase cristalina. Quando um feixe monocromático de raios-x incide numa amostra com uma estrutura atômica ordenada com planos cristalinos bem definidos, ocorrerá interferência construtiva dos raios X (difração). Em materiais cristalinos, têm uma estrutura altamente organizada, em contrapartida nos materiais com estrutura amorfa os raios dispersam-se em todas as direções dificultando a identificação de sua estrutura.

Para a realização dos ensaios de DRX foram usados dois equipamentos diferentes, um utilizado na etapa de caracterização das matérias primas e o segundo na caracterização das argamassas geopoliméricas após os ensaios de temperatura. Ambos os materiais foram ensaiados em formato de pó passante na peneira de #200.

Para a análise das matérias primas foi utilizado o equipamento PHILIPS, marca X'Pert, com o intervalo de ângulo de 5 a 75° (2 $\theta$ ), passo de 0,05°, tempo de passo de 1 segundo, fenda de 1/2°, janela de 20mm e programa padrão executado no Laboratório de Materiais Cerâmicos - LACER, na Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

As argamassas geopoliméricas foram ensaiadas no Laboratório de Análises de Engenharia da Universidade Francisca em Santa Maria - RS. A difração de raios-X foi realizada em difratômetro Bruker, modelo D2 Advance Brunner, com tubo de cobre (radiação  $K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ). A tensão e a corrente utilizadas no tubo foram de 30 kV e 10 mA, respectivamente. A velocidade de varredura do goniômetro foi de 0,05°/s, sendo o intervalo de varredura de 5° a 70°. A análise dos padrões de DRX obtidos foi feita com a ferramenta X'pert Highscore, utilizando o banco de dados do International Centre for Diffraction Data (ICDD).

#### **4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica termoanalítica que mede a variação de massa de uma amostra em relação à temperatura e/ou tempo, em função de uma programação de temperatura controlada. A técnica permite conhecer o intervalo de temperatura no qual a amostra adquire composição fixa, em que se decompõe e suas reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição. As curvas apresentadas nas análises são dadas em função da temperatura e expressam a estabilidade térmica da amostra, sua composição e estabilidade dos compostos intermediários.

As análises termogravimétricas foram desenvolvidas no equipamento TGA 4000 da Perkin Elmer do Laboratório de Biomateriais e Cerâmicas Avançadas - LABIOMAT/UFRGS.

Usou-se atmosfera de nitrogênio com vazão 100 mL/min e rampa de aquecimento de 10°C/min. O ensaio foi realizado a partir da temperatura ambiente e até 990°C, utilizando porta amostras de platino para evitar a ocorrência de reações entre o material e o recipiente. Para processar os resultados do ensaio foi utilizado o software Pyre para coletar os dados do experimento.

#### **4.3.5 Transformada de Fourier no Espectro Infravermelho (FTIR)**

O FTIR é uma importante técnica de caracterização de materiais, sendo muito utilizada na identificação da natureza química de vários tipos de materiais. É uma técnica não destrutiva baseada na frequência emitida pelas ligações químicas presentes nos materiais. Durante o ensaio são detectados picos de absorção que estão associados aos modos de vibração das moléculas. Cada vibração presente em um espectro de infravermelho poderá ser associada a existência de determinada molécula e a sua estequiometria.

O ensaio foi realizado em espectrofotômetro de FTIR da marca Perkin Elmer, modelo FTIR Frontier, do Laboratório de Biomateriais e Cerâmicas Avançadas - LABIOMAT/UFRGS. A análise foi realizada em pastilha de KBr, com registros dos espectros obtidos na faixa de 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$  para identificar as possíveis interações da composição química no processo de reação de geopolimerização.

#### **4.4 OBTENÇÃO DAS PASTAS E ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS**

Para a produção das pastas geopoliméricas, as quantidades de metacaulim e silicato de potássio foram medidas em massa de acordo com o traço de 1:1. Foi utilizada uma balança BEL equipamentos Ltda., com precisão de 0,001 gramas. A mistura foi homogeneizada no agitador mecânico (Stirrer DLH / VELP) na velocidade de 300 rpm durante 10 minutos, conforme a Figura 7. Após este procedimento a pasta estava pronta para os respectivos ensaios.

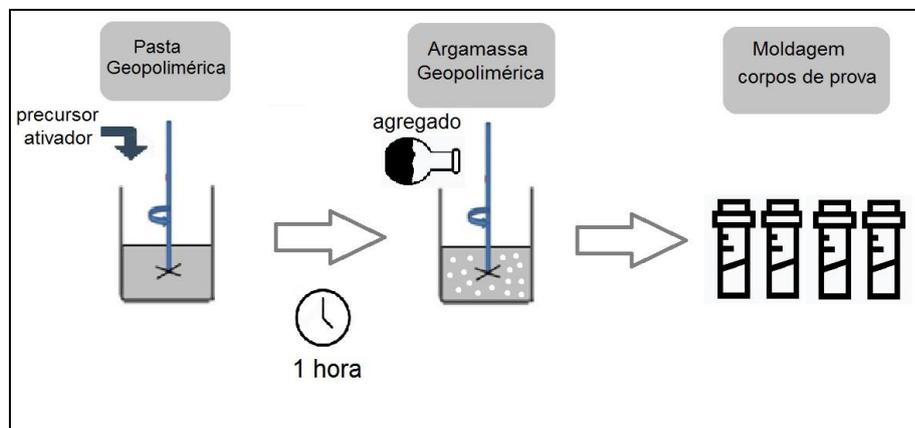
Figura 7: Pasta geopolimérica



Fonte: Autor (2022)

Para o preparo das argamassas geopoliméricas, após a homogeneização das pastas no misturador, as mesmas foram deixadas em repouso pelo período de 1 hora para uma maior efetividade no processo de geopolimerização. Terminado este período as pastas foram novamente levadas ao agitador mecânico e adicionados à mistura o agregado, no traço de 1:3, e 100ml de água. As argamassas foram agitadas por 3 minutos na velocidade de 300 rpm. A Figura 8 apresenta um resumo da metodologia aplicada na obtenção das pastas e argamassas geopoliméricas.

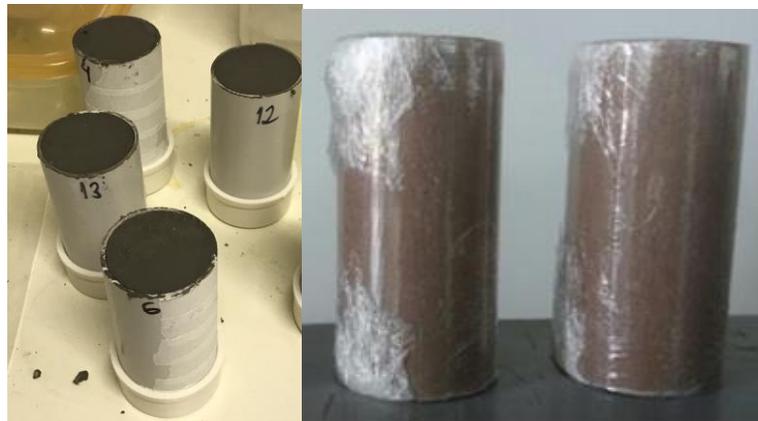
Figura 8: Fluxograma com as etapas de preparo das pastas e argamassas geopoliméricas



Fonte: Autor (2022)

Para o processo de moldagem dos corpos de prova, foram utilizados moldes poliméricos de pvc medindo  $\varnothing$  40 mm x 80 mm, conforme Figura . Visando a expulsão das bolhas de ar durante o processo de moldagem dos corpos de prova, optou-se por preencher os moldes em duas partes e executar 10 golpes com uma haste de vidro, para obter um material com o mínimo de poros possível. Foram moldados corpos de prova cilíndricos com as mesmas dimensões dos moldes ( $\varnothing$  40 mm x 80 mm) (Figura 8a). Decorridas 24 horas, os corpos de prova foram desmoldados e deixados a temperatura ambiente embalados em filme plástico, permanecendo assim até a data de realização dos ensaios.

Figura 9: a) moldagem dos corpos de prova b) aplicação de filme plástico nas amostras desmoldadas.



Fonte: Autor (2022)

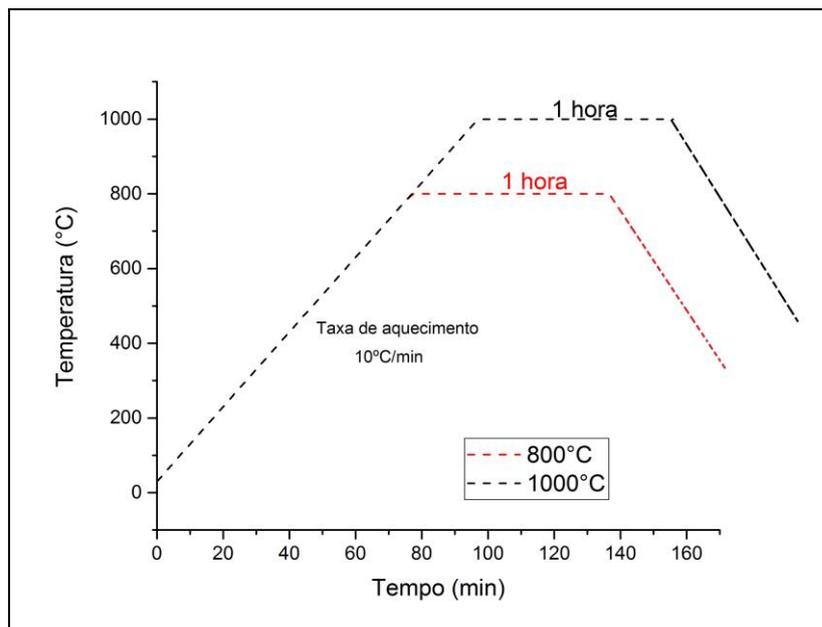
#### 4.5 TRATAMENTO TÉRMICO

O desempenho térmico de argamassas pode ser avaliado através do ensaio *unstressed residual property test method* que determina as propriedades de corpos de provas submetidos a elevadas temperaturas antes e após a exposição. Esse ensaio foi projetado para prover informações sobre as propriedades residuais dos materiais ensaiados. De acordo com Rocha (2017) essa forma de exposição à altas temperaturas é considerada uma forma de caracterização das argamassas, pois fornece informações que vão além do comportamento mecânico e microestrutural, avaliando também a degradação e durabilidade das misturas de acordo com os materiais empregados.

O método de tratamento térmico proposto nesta pesquisa consiste em submeter os corpos de provas de argamassa geopolimérica a ciclos de temperatura de 800°C e 1000°C graus. Essas temperaturas foram escolhidas visando o desenvolvimento de produtos comerciais com propriedades refratárias.

Para aplicação do tratamento térmico foi utilizado um forno Sanchis, com controlador de temperatura e precisão de  $\pm 5^\circ\text{C}$ , podendo alcançar temperaturas de até  $1200^\circ\text{C}$ , a taxa de incremento utilizada foi de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  em relação a temperatura ambiente e uma vez que a temperatura desejada foi alcançada as amostras permaneceram neste patamar por 1 hora, a rampa de aquecimento utilizada nos processos de queima é apresentada no gráfico da Figura 10.

Figura 10: Gráfico representando a rampa de aquecimento do tratamento térmico



Fonte: Autor (2022)

Após o término do procedimento as amostras foram resfriadas naturalmente até a temperatura ambiente dentro do forno. Enquanto isso, as amostras não expostas foram deixadas intactas à temperatura ambiente.

O tratamento térmico foi repetido 5 vezes para cada temperatura alvo, criando um ciclo de aquecimento e resfriamento nas amostras. Após cada ciclo um dos corpos de prova foi submetido ao ensaio de compressão axial. Para garantir a acurácia e reprodutibilidade dos resultados no mínimo 5 corpos de prova de cada ciclo térmico foram ensaiados para avaliação da resistência residual.

#### 4.6 ENSAIOS NO ESTADO FRESCO

A seguir, são apresentados os ensaios de caracterização no estado fresco das pastas e argamassas produzidas. Os ensaios realizados nessa etapa da pesquisa têm influência direta

nas características finais da argamassa geopolimérica. Os ensaios selecionados foram: tempo de pega, mini-slump e índice de consistência.

#### 4.6.1 Ensaio de tempo de pega

Para se obter maiores informações sobre as pastas geopoliméricas produzidas foram realizados dois ensaios para a determinação do tempo de início e fim de pega.

##### 4.6.1.1 Ensaio de Vicat

O ensaio utilizado para determinar os tempos de início e final de pega é o Método da agulha de Vicat (NBR 16607 (ABNT, 2018)). O tempo de pega é um parâmetro crucial para o desenvolvimento da construção e o controle de qualidade dos materiais cimentícios. As etapas de mistura, transporte, adensamento e finalização dependem do tempo de trabalhabilidade desses materiais, podendo ser regulada com aditivos para que atendam às necessidades da indústria (CAMÕES, 2005).

O aparelho é constituído de um molde tronco cônico que deve ser preenchido com a pasta, e uma agulha seção de  $1 \text{ mm}^2$  e atua com pressão de 23,58 kg sobre a área de  $0,786 \text{ cm}^2$  como demonstra a Figura 11.

Figura 11: Ensaio de Vicat



Fonte Autor (2022)

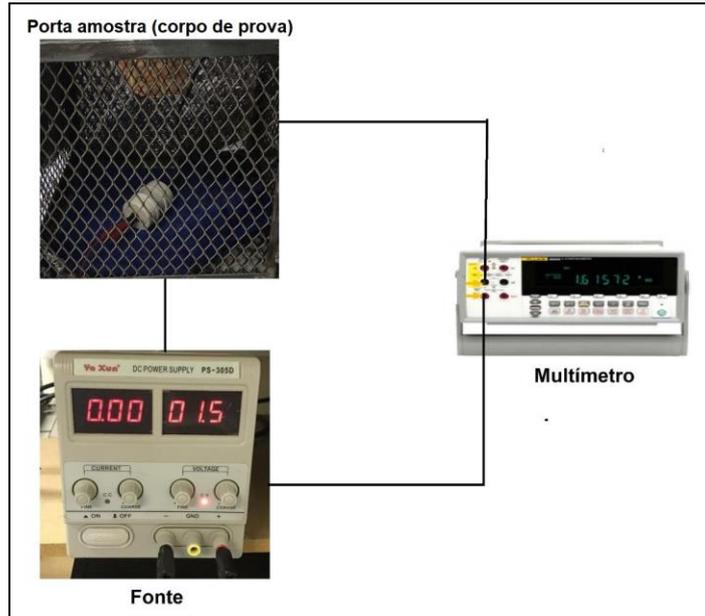
As medições foram feitas a cada 5 minutos para determinar o tempo de pega inicial e final. No decorrer do ensaio dois pontos são bem característicos e nestes ocorrem mudanças bruscas na reologia da pasta. O primeiro ( $T_i$ ), apresenta um gradativo enrijecimento com o crescimento brusco da viscosidade, que convencionou-se chamar por tempo de início de pega. O segundo ponto ( $T_f$ ) conhecido como fim da pega ocorre à passagem do estado plástico para o estado sólido (Calado *et al.*, 2015).

#### 4.6.1.2 Ensaio de resistividade elétrica

A resistividade elétrica de um material igualmente pode ser empregada na determinação do tempo de pega. No momento da pega, há uma acentuada redução na condutividade elétrica da pasta de cimento, o que permite estabelecer medição de tempo de pega a partir de ensaios de medição da condutividade elétrica (NEVILLE, 1997).

O ensaio para medição da resistividade elétrica nas pastas geopoliméricas foi baseado em estudos anteriores (LI *et al.*, 2007; CALADO, 2015; CALADO *et al.*, 2019). O ensaio buscou avaliar o comportamento da passagem de corrente elétrica nas pastas geopoliméricas durante um determinado tempo. Para medição da evolução da resistividade elétrica da pasta, foi proposto um aparato simples e original desenvolvido para a pesquisa, conforme apresentado na Figura 12.

Figura 12: Esquema do ensaio de resistividade elétrica para determinação do tempo de pega



Fonte: Autor (2022)

As pastas geopoliméricas produzidas foram transferidas para os corpos de prova confeccionado em PVC e CAP. Nas extremidades do tubo foram fixados dois pinos para assegurar a condução da corrente elétrica. O molde foi então conectado a uma fonte (PS-305D, Ta Xun) e a um multímetro digital com auxílio de cabos para fazer a conectividade entre os elementos.

As medições foram registradas em intervalos de 10 minutos medindo-se intensidade da corrente elétrica em miliampere (mA) obtida através da leitura do multímetro conectado. O cálculo da resistividade elétrica foi realizado conforme a Equação 1, que segue a Lei de OHM.

$$\rho_v = \frac{U}{I} \times \frac{A}{h} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde: U é a voltagem que passa pelo corpo de prova em volts (V); I é a corrente lida no multímetro em Ampères (A), A é a área do pino em cm<sup>2</sup> e h, o comprimento do tubo em cm. A resistividade é dada então em KΩ-cm.

#### 4.6.2 Ensaio de mini-slump

A determinação da consistência das pastas foi realizada com o ensaio de miniespalhamento ou mini-slump, desenvolvido por Kantro (1980). Esse ensaio é composto por um molde de tronco cônico de acrílico e uma placa de vidro, conforme a Figura 13.

Figura 13: Aparato e amostra ensaio de mini-slump



Fonte: Autor (2021)

O procedimento adotado para o ensaio foi: preenchimento do molde tronco-cônico com a pasta geopolimérica, aplicação de cinco golpes com bastão de vidro para melhorar o adensamento da pasta e evitar a formação de bolhas no interior e rápido levantamento do cone para ocorrer o espalhamento da pasta. Quando foi verificada a estabilização da pasta, mantendo o espalhamento fixo, foram medidos com paquímetro, dois diâmetros perpendiculares e calculado o valor médio entre eles.

As principais vantagens deste método são a pequena quantidade de material necessária para o ensaio e a possibilidade de observar problemas de exsudação e segregação da mistura.

#### 4.6.3 Índice de Consistência

Para avaliação da trabalhabilidade apresentada pelas argamassas geopoliméricas foi utilizada a NBR 13276 (ABNT, 2016) que especifica o ensaio para determinar o índice de consistência de argamassas utilizando uma mesa de consistência (Flow Table), Figura 14, para medir o espalhamento da argamassa no estado fresco.

Figura 14: Ensaio de consistência Flow Table



Fonte: Autor (2022)

Para a execução do ensaio um molde tronco-cônico é posicionado no centro da mesa e preenchido com argamassa. O molde é removido e a argamassa é forçada a se espalhar mediamente a aplicação de 30 quedas padronizadas da mesa. O espalhamento é medido após o último golpe da mesa, sendo considerado o valor como à média de três medidas de diâmetro.

Cabe salientar que o ensaio foi utilizado principalmente para comparação entre as argamassas moldadas, não sendo passível de comparação fidedigna com resultados de outros pesquisadores, já que o tipo e a quantidade de precursor e de solução ativadora alcalina modificam significativamente a trabalhabilidade das argamassas geopoliméricas.

#### 4.7 ENSAIOS NO ESTADO ENDURECIDO

##### 4.7.1 Ensaio físicos (absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente)

O método a ser utilizado para a realização dos ensaios de absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente é baseado no Princípio de Arquimedes. Esta metodologia segue a norma ASTM C 20 (2015). Inicialmente, para obter-se a massa seca (MS) das amostras, estas foram identificadas e colocadas na estufa à temperatura  $100 \pm 5^\circ\text{C}$ , pelo tempo mínimo de 24 horas, obtendo-se então massa seca das amostras. Em seguida, as amostras foram imersas em água, em temperatura ambiente  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ , por um período mínimo de 24 horas, para atingir a condição saturada. Utilizando um dispositivo montado em laboratório as amostras foram imersas em água à temperatura ambiente e suas massas imersas (MI) foram medidas. Por fim, com o auxílio de papel toalha o excesso de água superficial

presente nas amostras foi retirado, tornando-se a pesar as amostras agora na condição úmida (MU). O cálculo da absorção de água (Equação 2), porosidade aparente (Equação 3) e densidade aparente (Equação 4), estão descritas a seguir.

$$AA = \frac{MU - MS}{MS} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$PA = \frac{MU - MS}{MU - MI} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$DA = \frac{MS}{MU - MI} \times \rho_{\text{agua}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

- AA: é a absorção de água (% massica);
- MU: massa úmida do corpo de prova (g);
- MS: massa seca do corpo de prova (g);
- MI: massa imersa do corpo de prova (g);
- PA: porosidade aparente (% de volume);
- DA: densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>);
- $\rho_{\text{agua}}$ : densidade da água (g/cm<sup>3</sup>)

#### 4.7.2 Ensaio de resistência à compressão

A resistência mecânica das argamassas antes e após os tratamentos térmicos descritos no item 3.5, foi avaliada através do ensaio de resistência à compressão seguindo as indicações da norma ABNT NBR 7215 (2019) a partir dos 7 dias de moldagem. Os ensaios foram realizados no laboratório LABIOMAT/UFRGS, com a máquina Instron 5582, universal, capacidade de 250 kN. A taxa de compressão utilizada foi de 0,5 mm/min e a aplicação de carga se deu até o colapso da amostra. Para garantir o paralelismo entre as faces dos corpos de provas e distribuição uniforme da carga durante o ensaio de resistência à compressão, as amostras foram retificadas em cortadora metalográfica da marca Arotec, modelo COR60.

#### 4.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

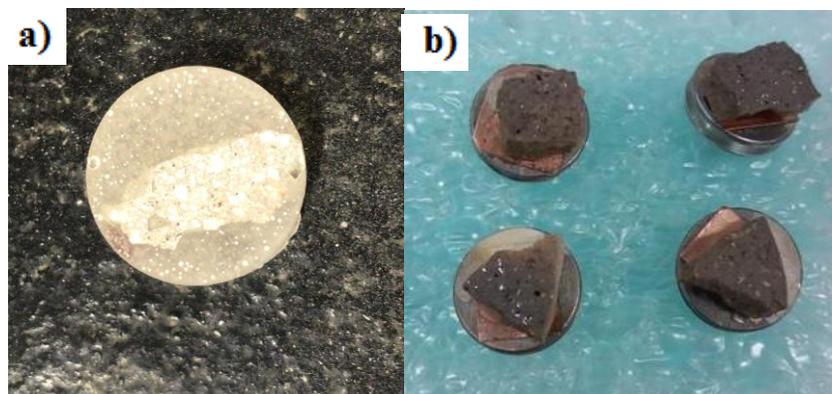
A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma ferramenta de extrema utilidade na análise microestrutural dos materiais, uma vez que é capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de amostras. Com foco na morfologia, essa técnica possibilita a análise de superfície fraturada e de falhas, avaliando também o tamanho de partículas, estrutura e forma.

Para a realização do ensaio o material é irradiado por um fino feixe de elétrons e sua interação com a superfície do material é analisada, as radiações emitidas (elétrons secundários e elétrons retroespalhados) quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a topografia da superfície, composição, cristalografia entre outras. Com base nos dados obtidos é possível aprofundar as correlações entre microestrutura, defeitos e propriedades do material.

A Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) é uma técnica analítica acoplada ao microscópio eletrônico de varredura, que permite uma análise elementar, caracterização química dos elementos presentes na amostra, microanálise qualitativa e semi-quantitativa de elementos químicos, e também uma porcentagem de fase em microestruturas.

Para a realização dos ensaios de MEV foram destinados fragmentos dos corpos de prova utilizados no ensaio de resistência à compressão, para análises em amostras fraturadas e outros para embutir em resina e analisar em amostras polidas (Figura 15).

Figura 15: Amostras de argamassa geopolimérica utilizadas no ensaio de MEV/EDS



Fonte: Autor (2021).

a) amostra de superfície polida b) amostra de superfície fraturada

Para as amostras analisadas com superfície polida foi realizado o embutimento em resina polimérica, lixamento e polimento com alumina 1  $\mu\text{m}$ . As amostras foram então analisadas em um microscópio eletrônico de varredura de marca Hitachi e modelo TM3000, operando a 15 kV, onde também foi realizada a análise dos elementos químicos da superfície da amostra por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

As amostras de superfície de fratura possuíam um tamanho inferior a  $1\text{cm}^2$  e foram fixadas em stubs de alumínio por meio de uma fita de carbono dupla face (condutora elétrica), as amostras foram então recobertas com uma fina camada de ouro (processo de metalização) que permitiu aumentar a condutividade da amostra, para dispersar os elétrons incidentes. Uma vez que as amostras da superfície de fratura foram metalizadas, as análises ocorreram no equipamento JSM 6060 da marca Jeol, operando a 5 kV, disponível no Centro de Microscopia e Microanálise - CMM/UFRGS.

#### **4.7.4 Microtomografia**

A microtomografia computadorizada ( $\mu\text{CT}$ ) é uma técnica de avaliação de materiais, que utiliza o princípio físico da atenuação de raios X para formação de imagens bidimensionais e tridimensionais. Essa técnica possibilita a visualização tridimensional e em alta resolução de pequenas amostras, por meio da união digital de centenas de cortes transversais. A avaliação pela  $\mu\text{CT}$  requer mínimas preparações da amostra e, por ser uma técnica não destrutiva, não ocasiona danos ao material.

Com a  $\mu\text{CT}$  atualmente é possível obter a identificação de características físicas e morfológicas de materiais presentes na amostra, tais com forma, tamanho, distribuição, densidade, volume, área e conectividade entre poros em microescala por modelos 3D, sem a necessidade de preparação dos materiais ou descaracterização da amostra. A microestrutura e as características da rede de poros são responsáveis pela durabilidade dos materiais álcali ativados, assim a  $\mu\text{CT}$  oferece uma visão direta dessas características, contribuindo para a ampliação da aplicação industrial desses materiais. (PROVIS *et al.*, 2012)

O ensaio foi realizado em equipamento SkyScan1173 da marca Bruker, no Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais - PUC/RS, devido ao tempo de escaneamento necessário para a execução do ensaio, optou-se por utilizar uma amostra representativa com diâmetro de 1 cm e altura de 2cm. A amostra foi escaneada na temperatura ambiente e após ser exposta a temperatura de  $1000^\circ$  graus.



## 5 RESULTADOS OBTIDOS

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

#### 5.1.1 Caracterização do Metacaulim

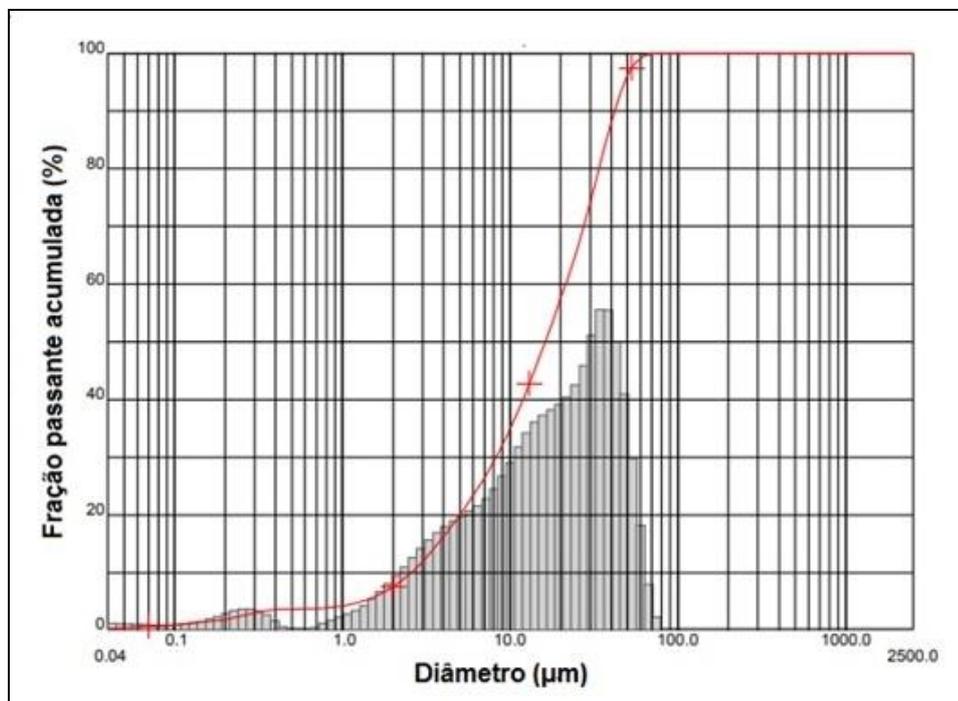
A distribuição e a curva granulométrica do metacaulim são mostradas na Tabela 2 e na Figura 16 respectivamente, se referem ao número de partículas passante da amostra. Observa-se que 50 % das partículas apresentam aproximadamente 16  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio. O metacaulim utilizado apresenta distribuição granulométrica adequada para obtenção das pastas geopoliméricas.

Tabela 4: Análise Granulométrica do metacaulim

Material	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )		
	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$
MK	2,72	16,76	43,20

Fonte: Autor (2022)

Figura 16: Distribuição granulométrica metacaulim



Fonte: Autor (2022)

A influência da granulometria é de fundamental importância no processo de geopolimerização, uma vez que quanto menor as partículas forem, maior será a proporção da dissolução do aluminossilicato. Portanto, mais eficientes as etapas de dissolução da fase amorfa, precipitação e posteriormente reorganização de uma nova estrutura inorgânica se tornam (KONMITSAS *et al.*, 2007).

Weng *et al.* (2005) explorou em sua pesquisa a influência da granulometria de diferentes pós de metacaulim no tempo de pega e na resistência à compressão, demonstrando em seus resultados que as amostras de metacaulim que apresentavam elevada área específica aceleraram as reações de pega e produziram geopolímeros com maiores resistências mecânicas. Os autores apontaram que o crescimento da resistência à compressão do geopolímero está associado ao maior conteúdo de Al disponível na matriz e a microestrutura mais homogênea formada.

Santa *et al.* (2013) também ressalta que a granulometria da fonte de aluminossilicato pode afetar a resistência final do material, pois parte da matéria-prima disponível não irá participar da reação, permanecendo inertes e diminuindo a efetividade da geopolimerização. Desta maneira, uma redução do tamanho médio dos grãos resulta em um aumento da área superficial e de área de contato, de modo a acelerar o processo de geopolimerização e, conseqüentemente, o desenvolvimento da resistência mecânica do material (KOMNITSAS *et al.*, 2009).

Os dados referentes à composição química do metacaulim, obtidos por fluorescência de raios - X (FRX), estão apresentados na Tabela 5. Todas as características avaliadas encontram-se dentro das recomendações da NBR 15894-1 (ABNT, 2010).

Tabela 5: Composição química metacaulim, normalizada para 100%

Composição química	Metacaulim (MK)	Limite NBR 15894-a (2010)
SiO <sub>2</sub>	56,10%	44% a 65%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,64%	32% e 46%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,47%	
K <sub>2</sub> O	2,45%	
TiO <sub>2</sub>	1,58%	
MgO	0,86%	
Na <sub>2</sub> O	0,26%	Menor que 0,5%
CaO	0,14%	
MnO	0,05%	
Perda ao fogo	2,43%	Menos que 4%

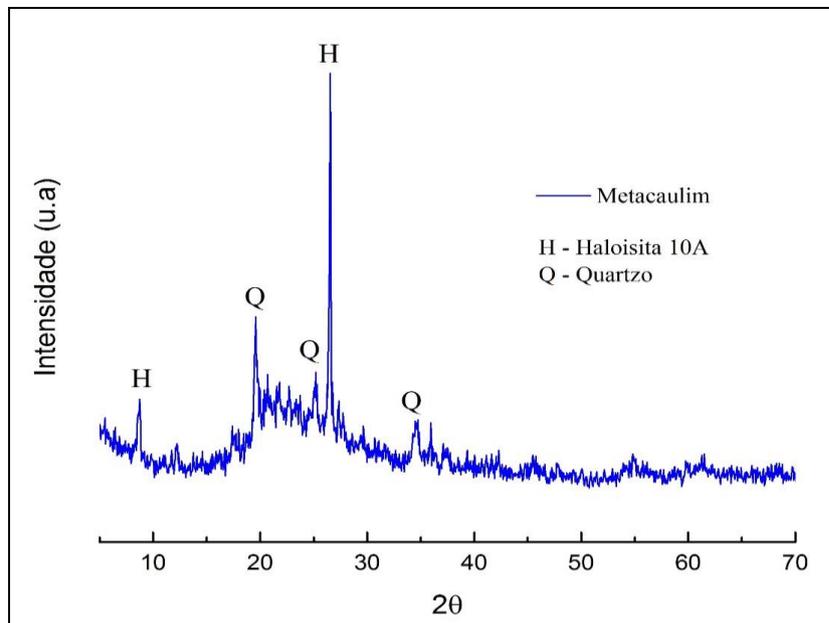
Fonte: Autor (2022)

Observa-se que os principais óxidos presentes são os de silício e de alumínio, 56,10% e 32,64% respectivamente. A análise química pode corroborar os valores estabelecido na

literatura, que a soma do percentual de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 80\%$  em peso, é considerado uma fonte de aluminossilicato. (ROMAGNOLI *et al.*, 2012; PODE, 2016; GERALDO *et al.*, 2017).

A Figura 17 apresenta os resultados da difração de raios X (DRX) do metacaulim deste estudo. O gráfico apresenta picos característicos de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ; powder diffraction file (PDF) # 01-078-1252), e haloisita 10A ( $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; PDF # 00-029-1489). A presença da haloisita, que pertence ao grupo de argilominerais da caulinita, pode indicar a presença de impurezas e calcinação incompleta. Santos *et al.* (2009) apontou em sua pesquisa referente a caracterização de diferentes amostras de caulim provenientes da região sul e sudeste, a ocorrência de haloisita tubular combinada com placas de caulinita.

Figura 17: Difratoograma metacaulim

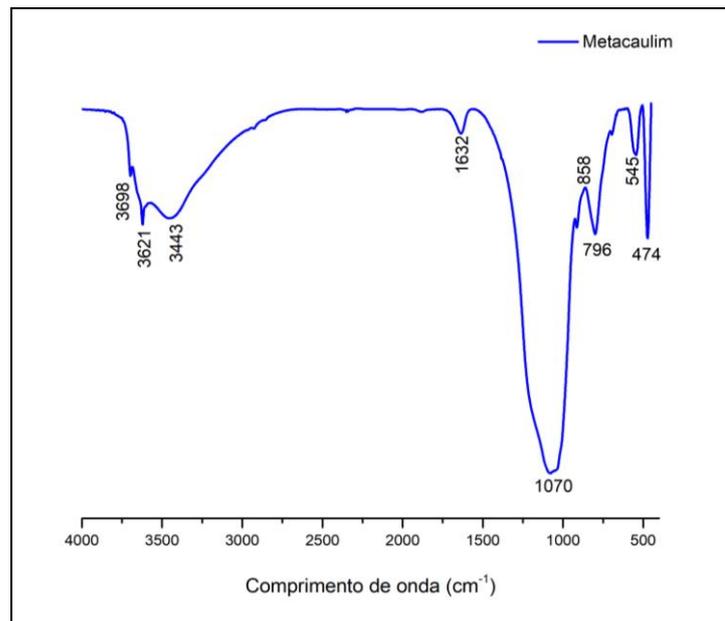


Fonte: Autor (2021)

No difratograma do metacaulim observa-se a presença do halo difuso em aproximadamente  $2\theta = 20^\circ$  a  $25^\circ$ , o que evidencia a amorficidade do material precursor e confirma resultados da literatura de que o metacaulim é um material majoritariamente amorfo e que está em sua forma reativa (LIU *et al.*, 2017, DUXSON *et al.*, 2007b; PROVIS e VAN DEVENTER, 2009). Essa estrutura amorfa é essencial para a reação de geopolimerização, pois quanto mais amorfa a estrutura do precursor mais extensa é a reação (FERNÁNDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2005).

O espectro do metacaulim obtido por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é apresentado na Figura 18.

Figura 18: FTIR metacaulim



Fonte: Autor (2022)

Para facilitar a análise e comparação dos resultados obtidos no ensaio de FTIR a Tabela 6 apresenta os principais resultados obtidos na literatura para os espectros de absorção do metacaulim.

Tabela 6: Vibrações características para FTIR do metacaulim

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Autores
400 - 900	Vibrações de dobramento Si-O-Al	Paiva (2008) Reig <i>et al.</i> (2013) Catauro <i>et al.</i> (2017) Danner <i>et al.</i> (2018)
800 - 1300	Banda referente ao estiramento assimétrico do Si-O- Si e Si -O-Al	Davidovits (2011) Zhang <i>et al.</i> (2012a) Catauro <i>et al.</i> (2015) Valcke <i>et al.</i> (2015) Danner <i>et al.</i> (2018)
1630 - 1660	Deformação H-O-H nas moléculas de água absorvidas	Sarkar, Dana e Sukhen Das (2015) Meftah <i>et al.</i> (2016)
2920	Picos identificados como ligações CH	Meftah <i>et al.</i> (2016)
3400-3660	Picos que representam hidroxilas presentes na caulinita	García (2013) Vassalo (2013) Catauro <i>et al.</i> (2015) Meftah <i>et al.</i> (2016) Tchakouté tt al. (2016) Belmokhtar <i>et al.</i> (2017)

Fonte: Autor (2022)

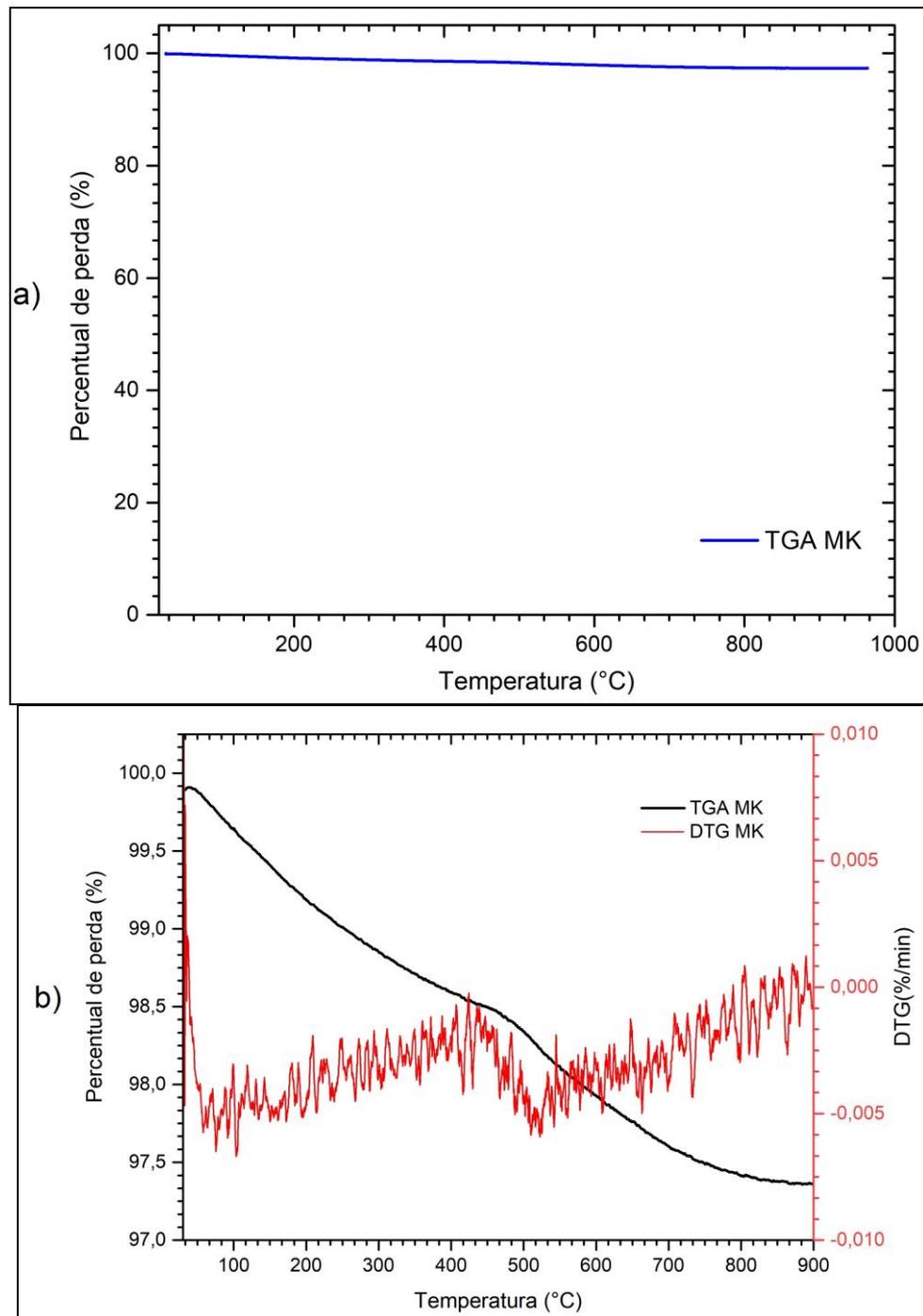
No espectro é possível identificar a banda de absorção principal entre 900 e 1400 cm<sup>-1</sup> que corresponde à vibração assimétrica das ligações Si-O-T (onde T corresponde ao tetraedro

Si ou Al). Essa banda é muito importante devido à mudança de Si-O-Si com substituição de Al nos sítios tetraédricos da estrutura de sílica quando produzido o geopolímero. Os picos encontrados em 3443, 3621 e 3698  $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença de moléculas de água presas na estrutura ou absorvida devido ao processo de geopolimerização e indicam uma conversão incompleta da caulinita em metacaulim, que está associada à calcinação incompleta do material.

As grandes bandas observadas entre 400 e 860  $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença de estruturas desordenadas do metacaulim e são atribuídas a ligações de Si-O-Al e a vibrações de  $[\text{SiO}_4]$  e  $[\text{AlO}_4]$  tetraédricas. No entanto, alguns autores (ZHANG *et al.*, 2012a; VALCKE *et al.*, 2015; DANNER *et al.*, 2018) caracterizam as bandas entre 795-815  $\text{cm}^{-1}$  como estiramento simétrico do Si-O-Si no quartzo ou como estiramento do Al(IV)-O referente a estruturas semelhantes a mulita. Desse modo a ocorrência da vibração em 796  $\text{cm}^{-1}$  poderia ser atribuída a presença de elementos cristalinos de quartzo na amostra do precursor metacaulim, conforme identificação na análise de DRX da Figura 16.

Os resultados da análise termogravimétrica (TGA) realizada no material precursor são apresentados nos gráficos da Figura 19.

Figura 19: Os resultados da análise termogravimétrica (TGA)



Fonte: Autor (2022)

a) TGA metacaulim com perda total de massa; b) TGA e DTG metacaulim com perda parcial de massa

Como observado na Figura 18, é possível identificar etapas importantes de alteração química e física do material ao longo do aquecimento até 1000°C. Na faixa de temperatura entre 400-550°C ocorre uma variação representativa na perda de massa que pode ser associada a mudança de fase causada pela desidratação da água livre e quimicamente ligada na estrutura e à desidroxilação da caulinita presente nos metacaulins, que é atribuída a destruição do

arranjo cristalino, resultando em um material mais reativo (PAIVA, 2008; PTÁČEK *et al.*, 2011; DUXSON, LUKEY e VAN DEVENTER, 2006;). A perda de massa ocorrida intervalo de temperatura 600-850°C pode ser atribuída à saída de materiais orgânicos da amostra (MEDINA, 2011). A perda total de massa da amostra foi de aproximadamente 3% o que sugere que o processo industrial foi eficiente e que a amostra é predominantemente de material amorfo (GARDOLINSKI *et al.*, 2003). Os picos identificados nas curvas de DTG confirmam as perdas de massa ocorridas.

### 5.1.2 Caracterização do Resíduo de Louça Sanitária (RLS)

A composição química qualitativa do agregado RSL é mostrada na Tabela 7. Observa-se a presença do Si em maior porcentagem, seguido do alumínio e pequenas porcentagens (> 5%) de elementos metálicos como Fe, K, Ca e Mg. Elementos químicos presentes nas matérias primas usadas para obter louças sanitárias, como caulim, quartzo entre outros.

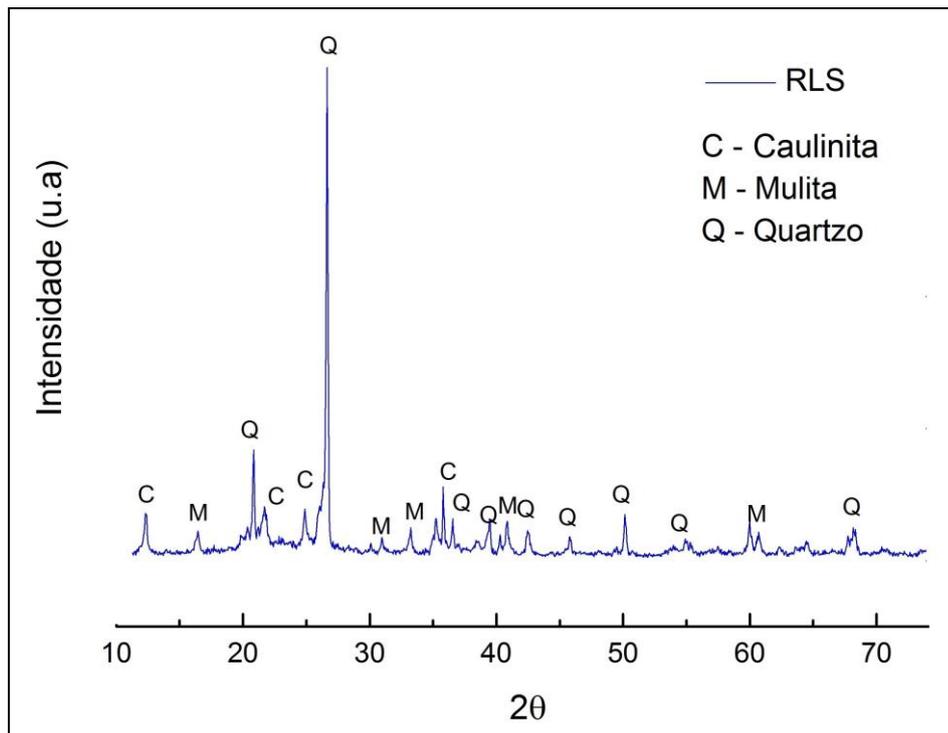
Tabela 7: Composição química qualitativa RLS

Elemento Majoritário (>50%)	Elemento Minoritário (5% < x < 50%)	Elementos Traços (> 5%)
Si	Al	Fe, K, Ti, Ca, Mg

Fonte: Autor (2022)

A composição mineralógica apresentada no difratograma do RLS (Figura 20), denotou um pico característico de quartzo a 26,6°. Além dos picos de quartzo (SiO<sub>2</sub>; PDF # 01-078-1252), foram identificados picos de caulinita (Al<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(OH)<sub>4</sub>; PDF # 01-083-0971) e mulita (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>; PDF # 01-079-1454). Os picos de mulita e caulinita indicam que o mineral foi obtido através de uma sintetização de materiais ricos em sílica e alumina, em especial o caulim utilizado como matéria-prima do resíduo, e submetidos a altas temperaturas. (SANTOS *et al.*, 2016; SILVA, 2018). Outras pesquisas (Reig *et al.*(2018) e Lavat el al (2009)) destacaram a presença de compostos de argila amorfos na faixa entre 15°-30° de 2θ, atribuindo a presença dessas fases desordenadas ao processo de sinterização de louças sanitárias.

Figura 20: Difratoograma do Agregado RLS

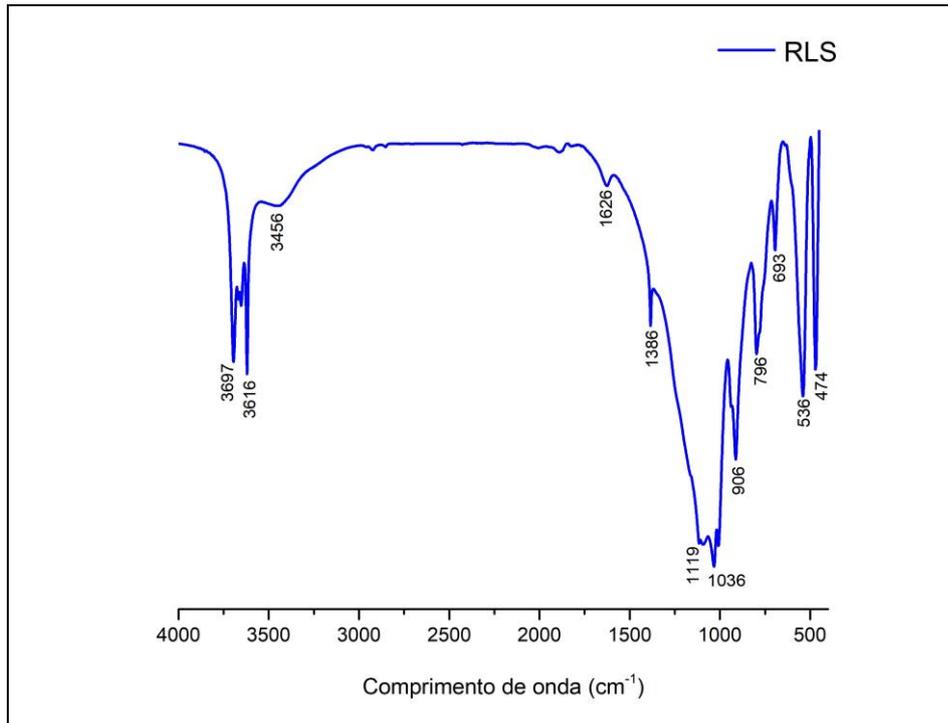


Fonte: Autor (2022)

O padrão espectral apresentado pelo agregado RLS na análise de FTIR é apresentado na Figura 21. Com base nestes resultados de FTIR, pode-se observar que as bandas observadas em 536, 796 e 1386  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a presença de mulita na amostra (CRIADO *et al.*, 2007; LAVAT *et al.*, 2009).

A presença de quartzo pode ser associada as bandas em 1119, 906, 693 e 474  $\text{cm}^{-1}$ . A banda principal centrada em 1036 é associada as fases amorfas do material e equivalente a deformação axial em Al-OH. (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ E PALOMO, 2005). A região compreendida entre 3456 - 3697  $\text{cm}^{-1}$  corresponde as mudanças no agrupamento OH (SILVA, 2012).

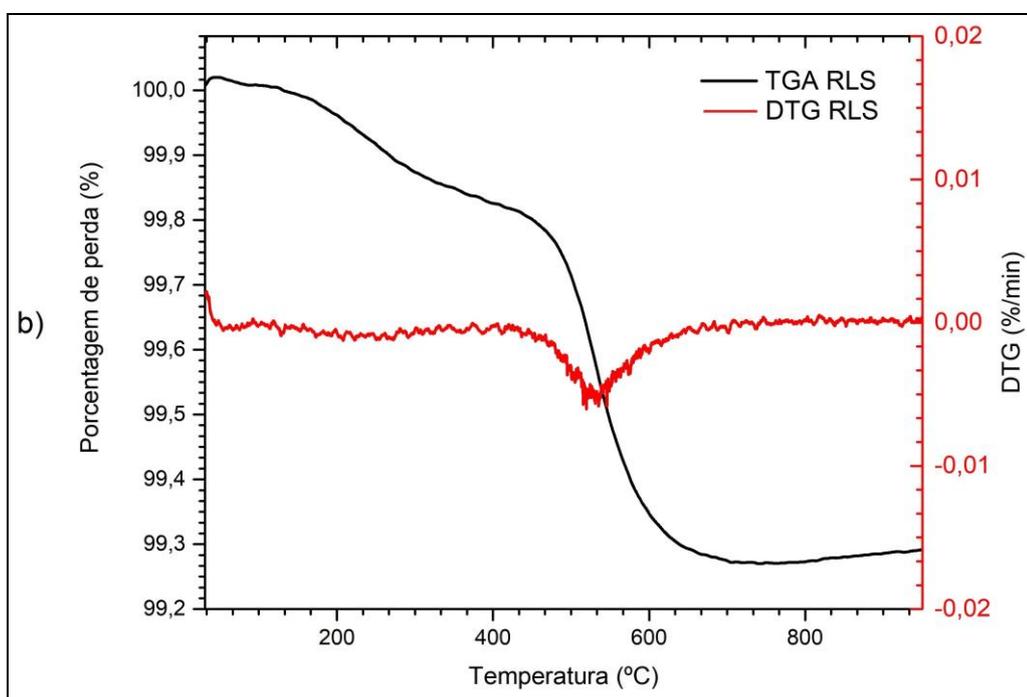
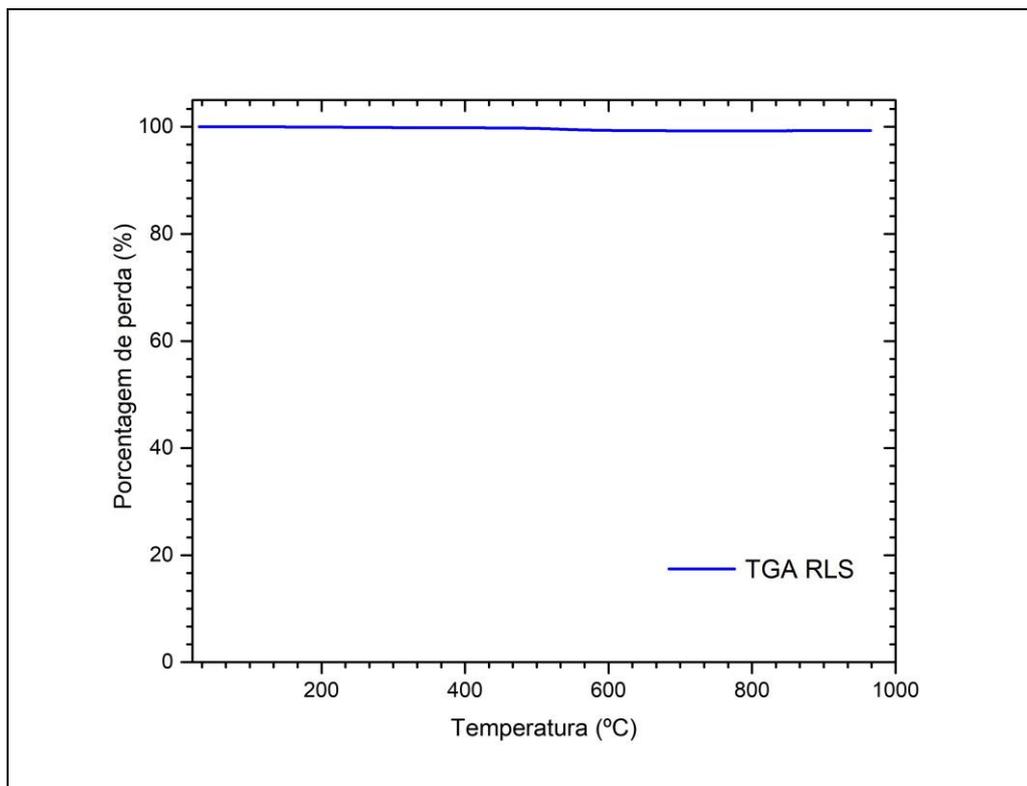
Figura 21: FTIR do material agregado - resíduo de louça sanitária (RLS)



Fonte: Autor (2022)

A análise termogravimétrica do agregado RLS, disposta na Figura 22, apresentou no intervalo de temperatura de 400 a 650°C, um evento de decomposição térmica que pode ser atribuído a perda de água estrutural (SANTOS *et al.*, 2016; SILVA, 2018). Os resultados demonstram que o RLS é um material termicamente estável, sofrendo poucas transformações térmicas e uma perda total de massa inferior a 1%.

Figura 22: Análise termogravimétrica do agregado RLS.



Fonte: Autor (2022)

a) TGA do RLS com perda total de massa; b) TGA e DTG do RLS com perda parcial de massa

## 5.2 PROPRIEDADES DAS AMOSTRAS NO ESTADO FRESCO

### 5.2.1. Determinação do tempo de pega por Vicat e resistividade elétrica

#### 5.2.1.1 Determinação do tempo de pega por Vicat

Os resultados obtidos para o ensaio de tempo de pega com a utilização do aparelho de Vicat são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Ensaio de tempo de pega pelo método de Vicat

	Unidade	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
Ti Vicat	minutos	150	160	155
Tf Vicat	minutos	240	240	235

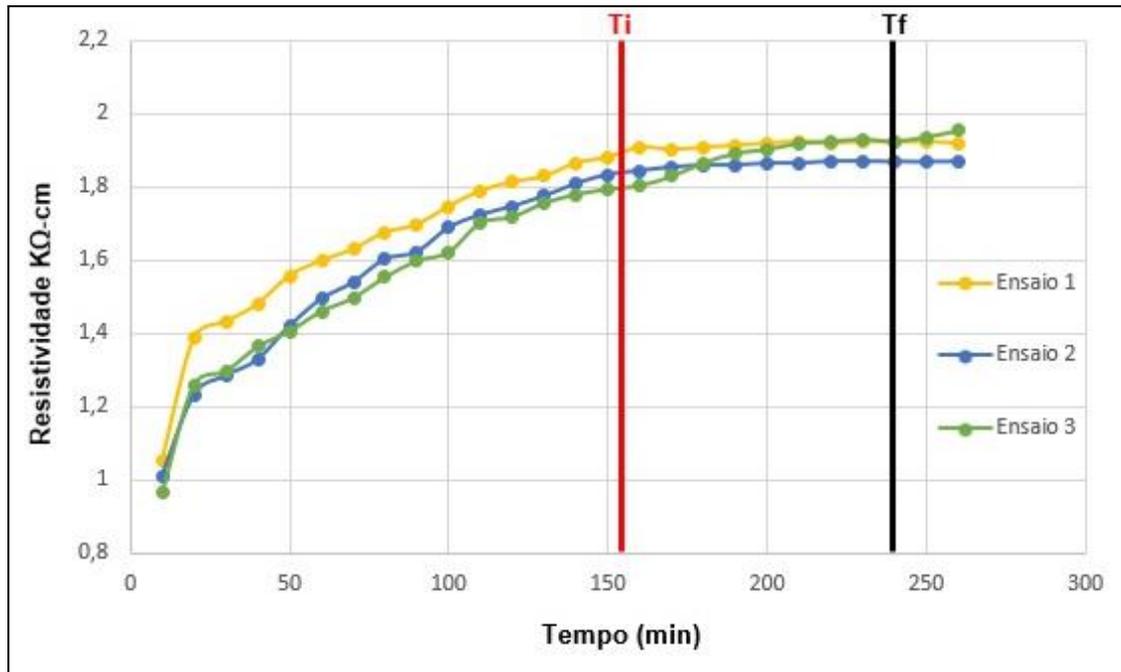
Fonte: Autor (2022)

O tempo de pega inicial (Ti) médio apresentado pelas pastas geopoliméricas foi de 155 minutos após início da mistura e o tempo de pega final (Tf) foi de 238 minutos. Com base nestes valores é possível observar que o tempo de trabalhabilidade, onde a pasta apresenta as mesmas condições do estado fresco, é superior a 2,5 horas. Esse dado é de crucial importância, por ser a base de comparação para determinar a necessidade de se utilizar aditivos para retardar ou acelerar o tempo de início de pega do material de acordo com a sua aplicação. Estudos semelhantes realizados por Zongjin (2007), Calado (2014) e Ranjbar (2020) demonstraram padrões de tempo de início de pega de materiais geopoliméricos aproximadamente 90 minutos e endurecimento total em cerca de 4 horas da mistura, sendo esse tempo variável e dependendo da matéria-prima inicial e condições de processamento.

#### 5.2.1.2 Determinação do tempo de pega por resistividade elétrica

Na Figura 23 são expostos os valores obtidos no ensaio de resistividade elétrica das pastas geopoliméricas para determinação tempos de pega. Para associar os tempos obtidos em ambos os ensaios, foram adicionadas linhas verticais (vermelha e preta) que representam os tempos de pega inicial (Ti) e tempo de pega final (Tf) médios, obtidos com as pastas geopoliméricos no ensaio de Vicat.

Figura 23: Determinação do tempo de pega pelo método da resistividade elétrica



Fonte: Autor (2022)

Com a análise dos dados obtidos no gráfico da Figura 23 nota-se que a resistividade elétrica das pastas cresce de forma gradativa durante a execução do ensaio. Após 220 minutos de análise a resistividade das pastas apresentou estabilização, o que caracteriza o tempo de fim de pega das amostras.

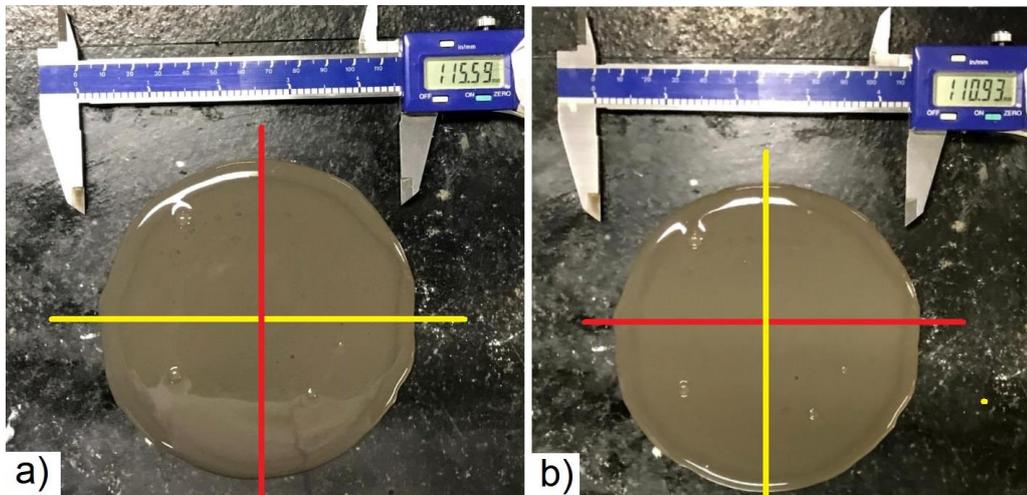
Trabalhos semelhantes foram realizados por Calado *et al.* (2019) e Duxson *et al.* (2006) em materiais cimentícios, em suas pesquisas foi demonstrado que a resistividade elétrica variava de acordo com a temperatura dos corpos de prova cimentícios. Segundo estes autores, após a fase de hidratação do cimento, ocorre a diminuição da temperatura e é possível observar um pico de resistividade, que corresponde ao tempo de início de pega do material.

Como o processo de geopolimerização é diferente do processo de endurecimento do cimento Portland, constata-se assim que o ensaio não apresentou uma variação significativa na resistividade elétrica para caracterizar o início da pega.

### 5.2.2 Ensaio de trabalhabilidade por espalhamento

Para avaliação da trabalhabilidade das pastas geopoliméricas foi empregado o ensaio de mini-slump, os resultados são expostos na Figura 24.

Figura 24: Avaliação da trabalhabilidade da pasta pelo ensaio de mini-slump, diâmetro referente ao espalhamento da pasta em duas direções perpendiculares (a) e (b)



Fonte: Autor (2022)

O ensaio foi aplicado logo após a produção das pastas geopoliméricas. O diâmetro médio de espalhamento obtido foi de 113 mm. Esse valor se encontra dentro dos padrões estabelecidos pela literatura (SIMÕES *et al.*, 2012; LIEW *et al.*, 2016) demonstrando assim que a pasta possui consistência e plasticidade adequadas ao processo de execução em que será empregada. Collins e Sanjavan (1999) ressaltam ainda que a trabalhabilidade das pastas é sensível a relação silício/alumínio, a composição e finura do precursor e teor de água.

Xu e Van Deventer (2000) realizaram estudos comparativos para a trabalhabilidade de pastas geopoliméricas a base de potássio (K) e sódio (Na) e constaram que as pastas à base de Na obtiveram melhor trabalhabilidade, porém as pastas contendo K proporcionaram melhor resistência à compressão. Isso pode ser atribuído aos íons de Na<sup>+</sup>, por apresentarem uma camada de hidratação mais estável, devido ao seu menor tamanho, que os íons de K<sup>+</sup>, isso significa que sódio é mais suscetível de atrair as moléculas de água do que o potássio (DREGREVE *et al.* 1996; VAN JAARSVELD *et al.*, 2002).

### 5.2.3 Definição dos parâmetros adequados para moldagem dos corpos de prova

Para análise da quantidade adequada de água a ser utilizada na preparação das argamassas geopoliméricas (AG) foram avaliadas 3 formulações diferentes, aumentando-se gradativamente as quantidades introduzidas nas misturas e avaliando os efeitos dessas adições na consistência das argamassas e posteriormente nas propriedades físicas dos corpos de prova.

Para a avaliação da consistência das argamassas, aplicou-se o ensaio flow table, a Tabela 9 apresenta os resultados obtidos. Esse ensaio forneceu informações cruciais para garantir a trabalhabilidade e moldagens dos corpos de provas de argamassa geopolimérica.

Tabela 9: Ensaio de consistência (Flow Table) das argamassas geopoliméricas

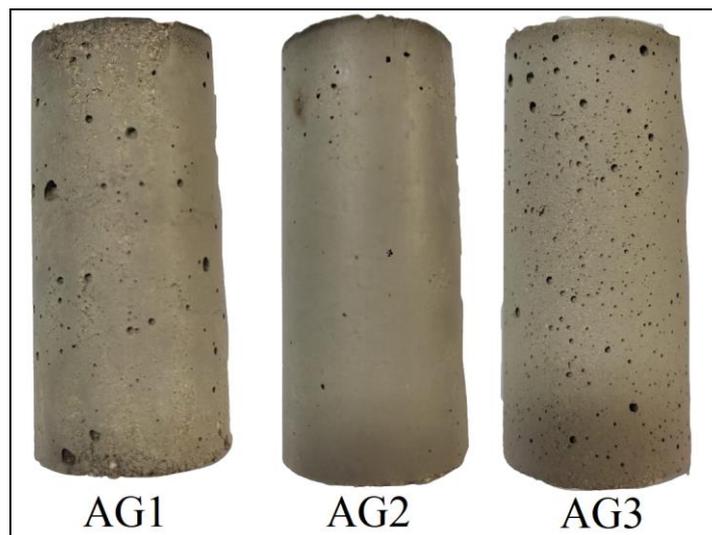
Mistura	Relação água/precursor (g/g)	Relação água/agregado (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	Consistência (mm)
AG1	0,53	0,17	200mm ±5
AG2	0,66	0,22	236mm ±5
AG3	0,80	0,26	258mm ±5

Fonte: Autor (2022)

Pode-se inferir pelos resultados apresentados que o aumento da quantidade de água nas misturas afetou a consistência das pastas, devido à diminuição do atrito interno entre as partículas, o que resultou em maior fluidez das amostras (ZHANG *et al.*, 2021).

Após o ensaio flow table, realizou-se a moldagem dos corpos de prova. Após 24 horas as amostras foram desmoldadas e deixadas à temperatura ambiente ( $24 \pm 1^\circ\text{C}$ ) por 7 dias, posteriormente os corpos de prova foram submetidos à análise da porosidade aparente e resistência à compressão. As amostras representativas das misturas são expostas na Figura 25.

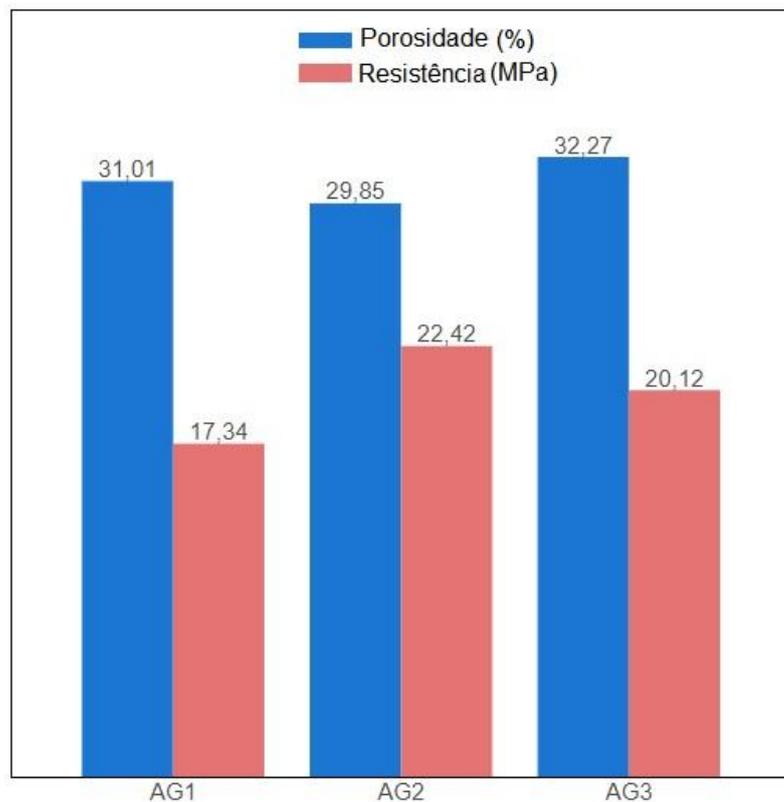
Figura 25: Corpos de provas moldados após o ensaio de consistência



Fonte: Autor (2022)

A Figura 26 apresenta os resultados do ensaio de porosidade aparente e resistência à compressão para cada uma das formulações propostas.

Figura 26: Representação gráfica dos dados de porosidade aparente e resistência à compressão das argamassas AG1, AG2 e AG3



Fonte: Autor (2022)

Analisando os resultados do gráfico apresentado na Figura 26, fica claro que a resistência mecânica das misturas foi afetada pela variação na quantidade de água. Quanto à trabalhabilidade das pastas frescas observou-se um aumento de sua rigidez à medida que as relações água/precursor diminuíam. A mistura AG1, que continha a menor quantidade de água, apresentou um aumento de 3,88% em sua porosidade e uma redução de 22,65% na resistência quando comparada a mistura AG2. Além dessas variações nas propriedades físicas a mistura AG1 demonstrou possuir reduzida trabalhabilidade, dificuldade de adensamento e defeitos na moldagem e desmoldagens das peças, aderindo em algumas partes ao molde.

Apesar de possuir uma relação água/precursor maior, o que conferiu uma maior trabalhabilidade inicial, a mistura AG3 não demonstrou os melhores resultados físicos, exibindo uma porosidade cerca de 8% maior e uma diminuição de 10,25% na resistência à compressão quando comparada com a mistura AG2. Segundo Lizcano *et al.* (2012) e Kuenzel *et al.* (2012) mesmo que um maior teor de água adicionado inicialmente nas misturas facilite a dissolução do precursor e a hidrólise de aluminatos dissolvidos, ela irá posteriormente impedir ou atrasar a gelificação e consolidação da matriz geopolimérica. Um menor consumo

de água durante as reações iniciais de geopolimerização resultará em maior quantidade de água que não foi consumida, liberada na fase de policondensação, acarretando no aumento da porosidade da mistura (SHI *et al.*, 2011; DUXSON *et al.*, 2007a; WHITE *et al.*, 2010).

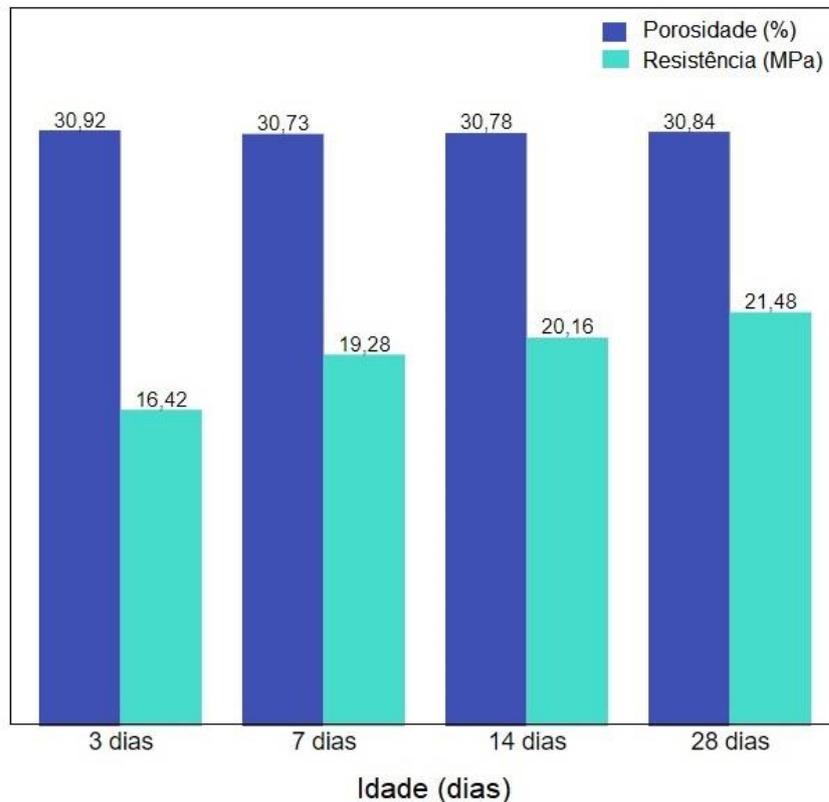
Os dados demonstrados na Tabela 9 refletem nas características apresentadas na Figura 25, destacando que a formulação AG2 alcançou a menor porosidade entre as misturas e maior resistência mecânica, sendo assim definida a relação água/precursor, referente a composição AG2 como a proporção a ser aplicada nas dosagens das argamassas geopoliméricas deste trabalho.

### 5.3 PROPRIEDADE NO ESTADO ENDURECIDO

#### 5.3.1 Propriedades Físicas

A fim de aprimorar e avaliar o processo de cura e endurecimento das argamassas geopoliméricas aplicadas nesta pesquisa, propôs-se analisar a variação das propriedades físicas e da resistência à compressão das amostras após 3, 7, 14 e 28 dias. A Figura 27 apresenta uma correlação dos valores obtidos para porosidade e resistência à compressão.

Figura 27: Variação da porosidade e resistência à compressão das argamassas geopoliméricas em função do tempo



Fonte: Autor (2022)

Defere-se pelos resultados que a porosidade aparente das amostras não apresentou variação significativa com o tempo, demonstrando assim que a estrutura porosa é definida pelas matérias primas e características iniciais aplicadas em sua formulação.

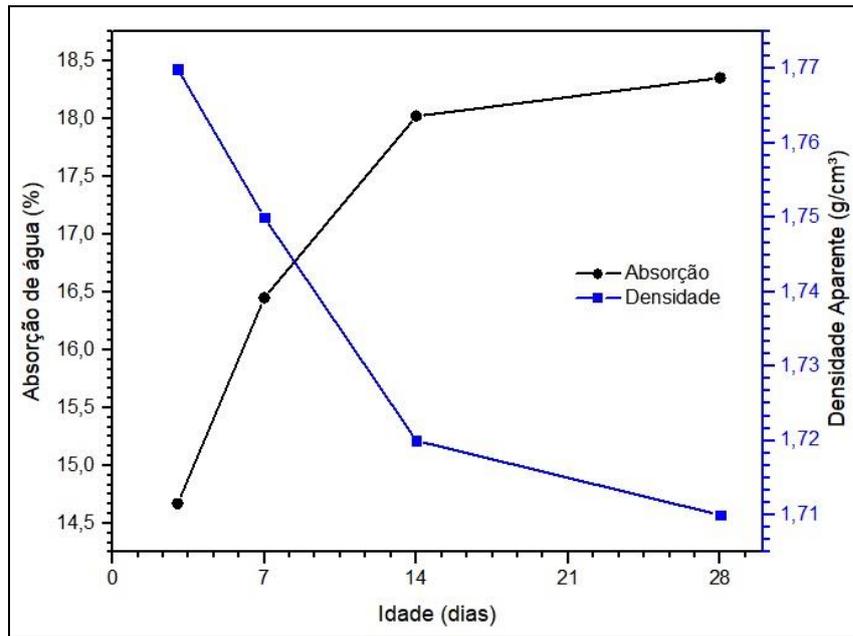
Quanto a resistência à compressão Duxson *et al.* (2005) afirma que a porosidade, incluindo o volume e distribuição dos poros, afeta a microestrutura dos geopolímeros e é um dos fatores responsáveis por determinar suas propriedades mecânicas.

Estudos apontam que a estrutura porosa dos geopolímeros depende fortemente da reatividade dos precursores brutos, sendo possível uma diminuição da taxa de porosidade (entre 20 e 30%) quando aplicados materiais precursores de alta reatividade, induzindo um maior grau de densificação da microestrutura (GHARZOUNI *et al.*, 2016).

Os resultados do ensaio de compressão apresentados no Gráfico 3 expressam um acréscimo na resistência com a idade, porém após 7 dias as amostras já atingiram aproximadamente 90% da resistência adquirida após 28 dias, o que confirma que os materiais geopoliméricos possuem altas resistências iniciais.

Os resultados do ensaio de absorção de água e densidade aparente nos diferentes períodos de cura são exibidos na Figura 28.

Figura 281: Densidade aparente e absorção de água após diferentes períodos de endurecimento(cura)



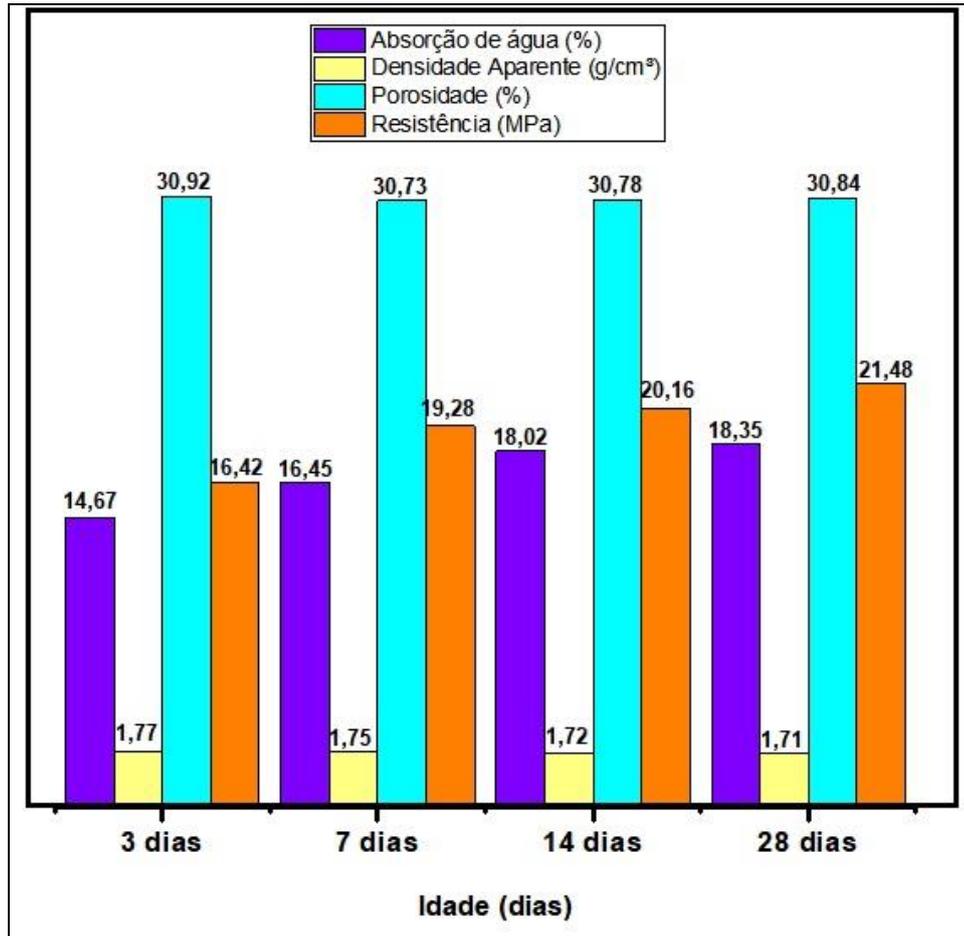
Fonte: Autor (2022)

Pode-se verificar que existe uma relação inversamente proporcional entre absorção de água e densidade aparente, ou seja, quanto maior a absorção, menor a densidade aparente. O aumento da absorção de água, com pequena variação na porosidade aparente leva a diminuição da densidade aparente do material, que está relacionado com a redução da resistência a compressão. Isso pode ser atribuído a uma redução nas ligações entre os materiais, pois quanto mais poros, menor é a quantidade de pasta geopolimérica, o que aumenta a probabilidade de ruptura sob a aplicação de carga (SILVA, 2019).

Os resultados de porosidade aparente e absorção de água seguem uma tendência diretamente proporcional com idade como esperado, uma vez que o aumento da porosidade reflete um aumento no número de vazios das amostras, acarretando assim em uma absorção elevada. Os valores comumente indicados na literatura para densidade aparente de argamassas geopoliméricas encontram-se entre 1,3 e 2,2 g/cm<sup>3</sup>, variando em concordância aos materiais agregados utilizados (SKAF, 2008; WANG E CHENG, 2003).

A Figura 29 apresenta os resultados das propriedades físicas das argamassas no estado endurecido. É possível perceber uma consolidação dos valores após 7 dias de cura, com poucas variações nas propriedades físicas com o aumento da idade das amostras. Desta maneira, define-se como 7 dias o tempo mínimo de cura para a realização do tratamento térmico nas argamassas geopoliméricas.

Figura 29: Resultados obtidos nos ensaios de propriedades físicas das amostras no estado endurecido



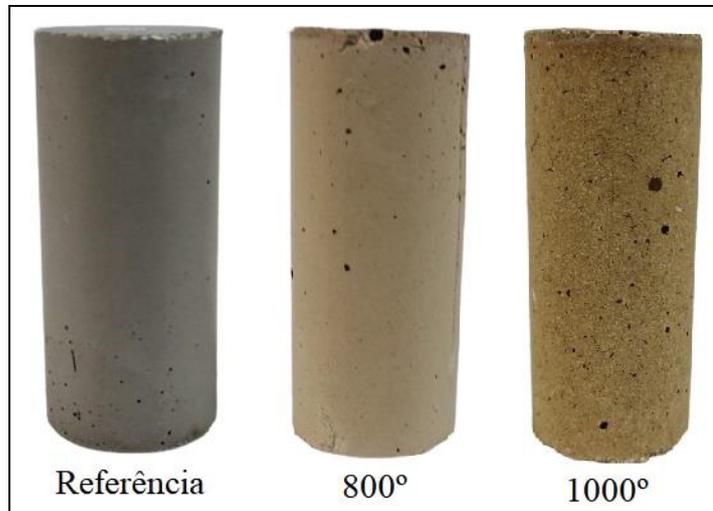
Fonte: Autor (2022)

### 5.3.2 Caracterização das argamassas geopolimérica submetidas à ciclos de alta temperatura

Para investigar a correlação entre o comportamento mecânico e a resistência à altas temperaturas das argamassas geopoliméricas, esta pesquisa propôs a aplicação de uma exposição cíclica à elevadas temperaturas de forno com duas temperaturas 800° e 1000°C. Foram usados 5 corpos de prova para cada ciclo de temperatura e as amostras de referência, isto é, não expostas a altas temperaturas, foram deixadas sem perturbações à temperatura ambiente.

Após cada ciclo de temperatura uma amostra foi retirada do forno para realização de ensaios de perda de massa, porosidade e resistência à compressão residual. Para avaliar as alterações na microestrutura das argamassas, análises de DRX, MEV e microtomografia também foram aplicadas nas amostras. A Figura 30 apresenta as amostras características de referência e após exposição à 800° e 1000°.

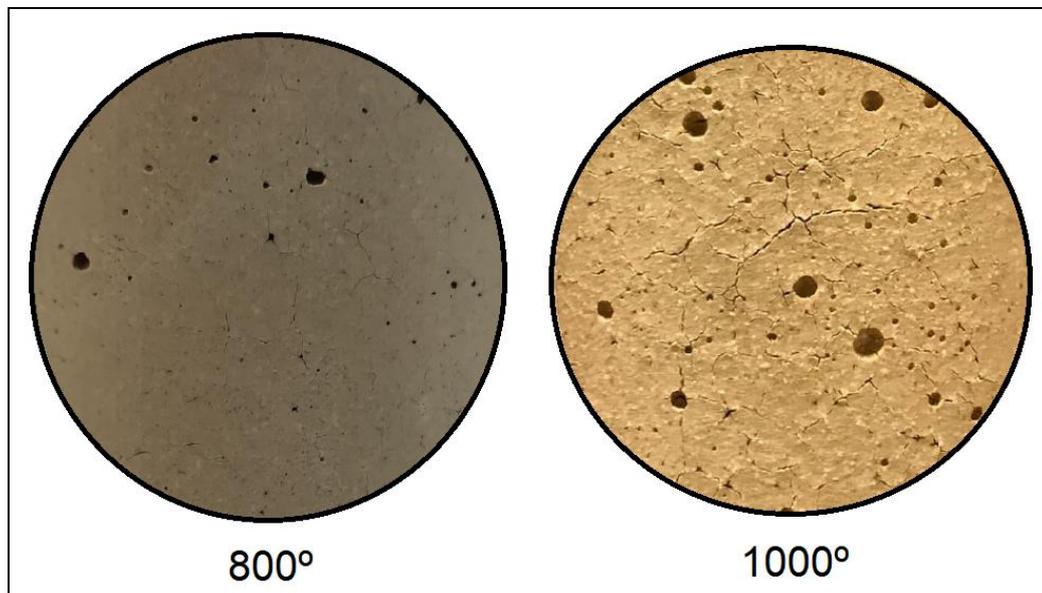
Figura 30: Corpos de prova de argamassa geopolimérica antes e após exposição cíclica nas temperaturas de 800° e 1000°



Fonte: Autor (2021)

Com base na inspeção visual dos corpos de provas, nota-se que as argamassas sofreram alterações em sua coloração como resultado da exposição aos ciclos de temperatura. Segundo Short *et al.* (2001) a mudança na cor é atribuída à perda de água e transformação de fase do geopolímero. A presença de coloração vermelha após exposição a alta temperatura é atribuída à oxidação dos constituintes minerais (HAGER, 2014; RICKARD *et al.*, 2010). A Figura 31 evidencia com maior precisão as mudanças ocorridas na superfície dos corpos de prova com os ciclos de temperatura.

Figura 31: Superfície das amostras de argamassas geopolimérica após exposição aos ciclos de alta temperatura



Fonte: Autor (2021)

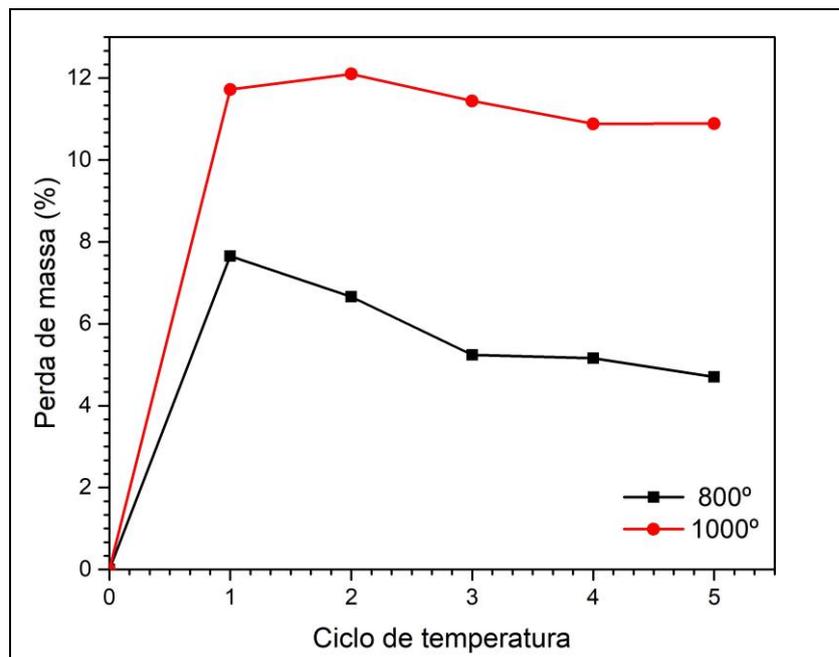
Como pode ser visto na Figura 31 ocorre o surgimento de microfissuras, sendo mais expressivas após a exposição aos ciclos de 1000°. Esse microfissuramento é resultado do gradiente de estresse que ocorre durante a desidratação das amostras, onde a água livre é extraída por forças capilares pelos poros da estrutura. Zhang *et al.* (2020) demonstraram em sua pesquisa com argamassas geopoliméricas à base de cinza volantes expostas a variações de temperatura entre 100 e 1000° que a partir de 600° os espécimes apresentaram deterioração da estrutura microscópica com surgimento de microfissuras.

Khan e Sarker (2020) em seus estudos compararam a utilização de diferentes agregados nas composições geopoliméricas quando submetidas a temperaturas elevadas. Seus resultados demonstraram que a substituição da areia fina por resíduos de vidros resultou em menor volumes de poros e melhor desempenho mecânico. Quando comparados os espécimes fabricados com areia desenvolveram fissuras longitudinais e transversais nas superfícies após 800°.

Para minimizar o surgimento de microfissuras, a adição de uma fase de reforço tem comprovado que inibe esse processo destrutivo de desidratação eliminando as rachaduras à medida que elas se desenvolvem e também fornecendo caminhos para uma desidratação harmoniosa. Shaikh e Haque (2018) sugeriram o uso de fibras de carbono e fibra de basalto. Sua pesquisa revelou que até 800° as amostras reforçadas com 1% em peso de fibra de carbono obtiveram fissuração mínima.

Outro parâmetro importante a ser observado durante a exposição a elevadas temperaturas é a perda de massa das amostras, essa mudança pode afetar significativamente a geometria da seção causando perda de resistência mecânica. Para quantificar as perdas de massa ocorridas nos corpos de prova, as amostras foram pesadas antes e após a exposição aos ciclos de temperatura. Pelo menos três amostras foram testadas para cada condição de exposição. Os resultados obtidos neste ensaio estão dispostos na Figura 32.

2: Gráfico de perdas de massa x ciclos de temperaturas das argamassas



Fonte: Autor (2022)

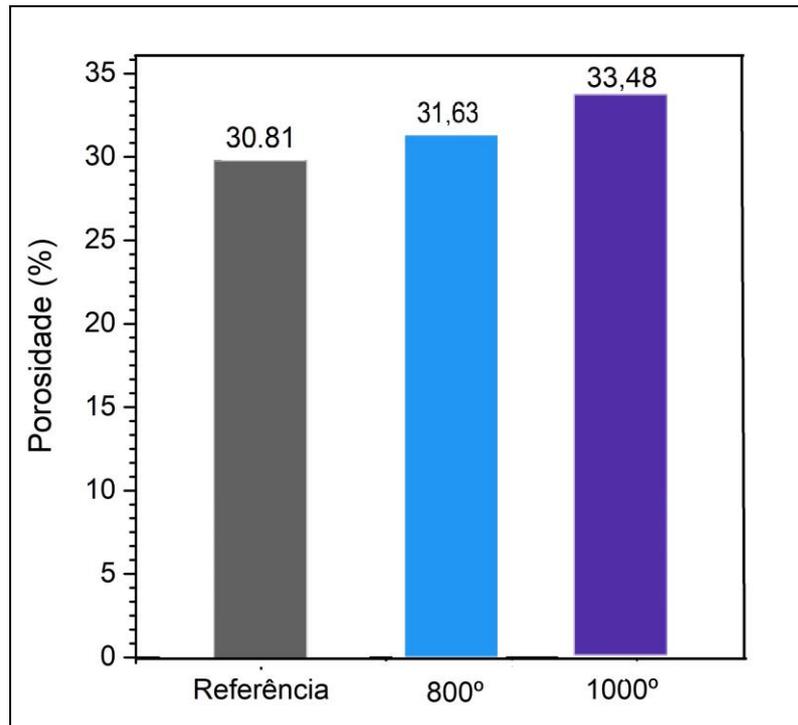
Percebe-se que a exposição aos ciclos de temperatura afetou o peso das amostras. Com a repetição do processo de aquecimento e resfriamento dos espécimes, ocorreram danos internos na estrutura e conseqüente perda de massa. Três tipos de água estão presentes no material geopolimérico no estado endurecido, seu comportamento frente a elevação da temperatura será responsável pelas perdas de massa do material. Até a temperatura de 100° ocorre a eliminação da água livre e aumento da pressão de vapor nos poros. Entre 100° e 600° a água química ligada presente na estrutura é evaporada seguida pela desidroxilação dos grupos hidroxilas e colapso dos poros. Acima de 600° qualquer água remanescente será evaporada e pode ocorrer a decomposição da matriz geopolimérica (ABDULKAREEM *et al.*, 2014; HAJIMOHAMMADI *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017; AYGÖRMEZ *et al.*, 2020; JIANG *et al.*, 2020).

Para tornar a pasta geopolimérica mais coesa, diminuindo a incidência da presença de água no interior das amostras endurecidas, estudos têm sugerido aumentar as concentrações molares para valores entre 2,5 e 3,5 para os principais óxidos da mistura criando assim um ambiente mais favorável e acelerando para as reações de geopolimerização, resultando em porosidades reduzidas, menor formação de poros interligados e maior resistência mecânica (BAI; COLOMBO, 2018; RAPHAËLLE *et al.*, 2019).

Cabe ressaltar que nos cimentos álcali ativados a adição da água na mistura não participa do processo de geopolimerização, não interferindo assim na reação química responsável pela formação do gel, diferindo-se assim dos cimentos tipo Portland que necessitam de água para a formação dos hidratos. Desta forma o excesso de água adicionado às misturas implica no enfraquecimento do material (RAPHAËLLE *et al.*, 2019).

Nota-se que as amostras apresentaram uma maior perda de massa nos primeiros 2 ciclos, com variações de 7,65% e 6,66% respectivamente para a temperatura de 800° e 11,72% e 12,10% para 1000°, que pode ser atribuída as transformações sofridas pela água durante a exposição à temperatura elevada, a partir do 3° ciclo a perda de massa se tornou constante, com variações na faixa de 5% para 800°C e de 10% para 1000°C não apresentando mudanças expressivas, e demonstrando a estabilidade térmica das argamassas. Além da perda de massa a porosidade das argamassas também foi afetada pela exposição térmica elevada como pode ser visto na Figura 33.

Figura 32: Gráfico da variação da porosidade com os ciclos de temperatura



Fonte: Autor (2022)

Após análise dos dados da Figura 33 fica aparente que os diferentes ciclos de temperatura impactaram de forma progressiva na porosidade aparente da amostra. O aumento apresentado pelas amostras foi de 2,66% e 8,66% após os ciclos de 800° e 1000° respectivamente. Os dados apresentados amparam os resultados obtidos na perda massa, visto que os diferentes tipos de desidratação ocorridos na estrutura argamassa durante os ciclos de temperatura levaram ao surgimento de microfissuras, colapso e interligação dos poros.

No que tange a resistência à compressão de materiais geopoliméricos após exposição a altas temperaturas, diversos fatores internos e externos podem afetar sua capacidade de suporte. Entre os fatores internos ressaltam-se: tipo e proporção da fonte de alumínio silicato, molaridade da solução alcalina, razão entre o peso do precursor e ativador e finalmente o tipo e quantidade de agregado. Quanto aos fatores externos destacam-se: temperatura de cura, tempo de exposição á elevadas temperaturas, taxa de aquecimento e tipo de resfriamento súbito ou lento (TURKEY *et al.*, 2021).

Recentes pesquisas têm destacado a relação entre porosidade e resistência mecânica (BAI; COLOMBO, 2018; NGUYEN *et al.*, 2019; SILVA, 2019; TURKEY *et al.*, 2021). De acordo com Nguyen *et al.* (2019) a resistência à compressão dos geopolímeros está diretamente associada com a densidade e a porosidade. O aumento do volume de poros,

diminui a densidade do material e provoca uma redução nas ligações internas ocasionada pela menor quantidade de pasta, aumentando a possibilidade de ruptura sob aplicação de esforços externos.

A Tabela 10 exhibe uma comparação entre os resultados de resistência média à compressão das argamassas antes e após os ciclos de tratamento térmico. Para cada resultado foi determinado o desvio padrão (DESVPAD) e o coeficiente de variação (CV), que demonstra a relação entre desvio padrão e a resistência média, seu valor foi dado em %.

Tabela 10: Valores médios e desvios padrões das propriedades mecânicas sob compressão das argamassas geopoliméricas antes e após ciclos de temperatura

Temperatura (°C)	Ciclo	Resistência Média (MPa)	CV (%)
Ambiente	NA	22,45±1,08	4,81
800	1	222,455,02±0,62	2,47
	2	23,04±1,03	4,47
	3	21,46±0,76	3,54
	4	20,15±0,15	0,74
	5	19,23±0,10	0,52
1000	1	23,85±1,76	7,38
	2	21,74±0,51	2,35
	3	19,63±1,37	6,98
	4	17,52±1,88	10,73
	5	16,89±1,92	11,37

Fonte: Autor (2022)

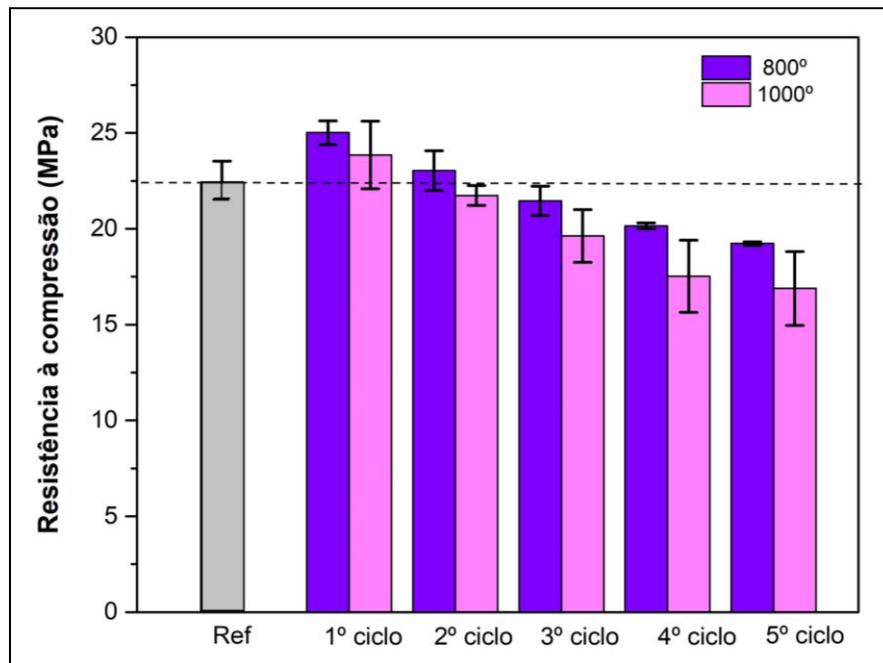
Para as duas temperaturas estudadas, houve um aumento da resistência à compressão após o primeiro ciclo. Esse acréscimo pode ser atribuído a continuação do processo de geopolimerização, uma vez que os corpos de provas são curados à temperatura ambiente, as reações entre o precursor e a solução alcalina são potencializadas após o aquecimento, favorecendo a reação das parcelas ainda não reagidas de metacaulim e promovendo o aumento da resistência das amostras (HASSAN *et al.*, 2020).

Yuan *et al.* (2016) em sua pesquisa apontou que temperaturas de cura na faixa de 50 a 90°C, apresentam resultados benéficos nas propriedades mecânicas dos geopolímeros, como maior densificação e menor porosidade. A elevação apropriada da temperatura no processo de cura facilita a dissolução das fases amorfas dos materiais precursores, promovendo uma aceleração da geopolimerização, incluindo a desidroxilação e rearranjo estrutural, contribuindo assim para o aumento da resistência mecânica (TURKER *et al.*, 2016; YUAN *et al.*, 2016).

Após o segundo ciclo todas as amostras assinalam decréscimos graduais na resistência, comportamento este esperado devido as alterações sofridas na microestrutura com o aumento cumulativo no volume dos poros, que é uma das razões para a diminuição da resistência.

A Figura 34 apresenta a variação da resistência à compressão das argamassas após ciclos de temperatura, em comparação à amostra de referência sem exposição.

Figura 33: Comparação da perda de resistência a compressão das argamassas posterior aplicação dos ciclos de temperatura com a amostra sem exposição



Fonte: Autor (2022)

Nota-se a correlação entre os resultados dos ensaios físicos e mecânicos, onde as amostras submetidas aos ciclos de 1000°C apresentaram maior perda de massa, porosidade máxima e menores resistência mecânica residual. Ressalta-se que mesmo após os ciclos de exposições, de 800°C e 1000°C, as amostras apresentaram respectivamente cerca de 85% e 75% da sua resistência inicial, comprovando sua estabilidade térmica.

Investigações anteriores sobre o comportamento térmico de argamassas e concretos geopoliméricos indicaram que o tipo de ativador alcalino, o agregado e a temperatura de cura estão entre os principais fatores que influenciam a resistência mecânica final das misturas. Em estudos anteriores Pan *et al.* (2014) e Kong e Sanjayan (2008a) demonstraram que os diferentes coeficientes de expansão térmica presentes nos materiais utilizados como agregados e nos precursores, responsáveis pela formação da argamassa geopolimérica,

resultam em uma redução na resistência à compressão devido à formação de fissuras de incompatibilidade térmica.

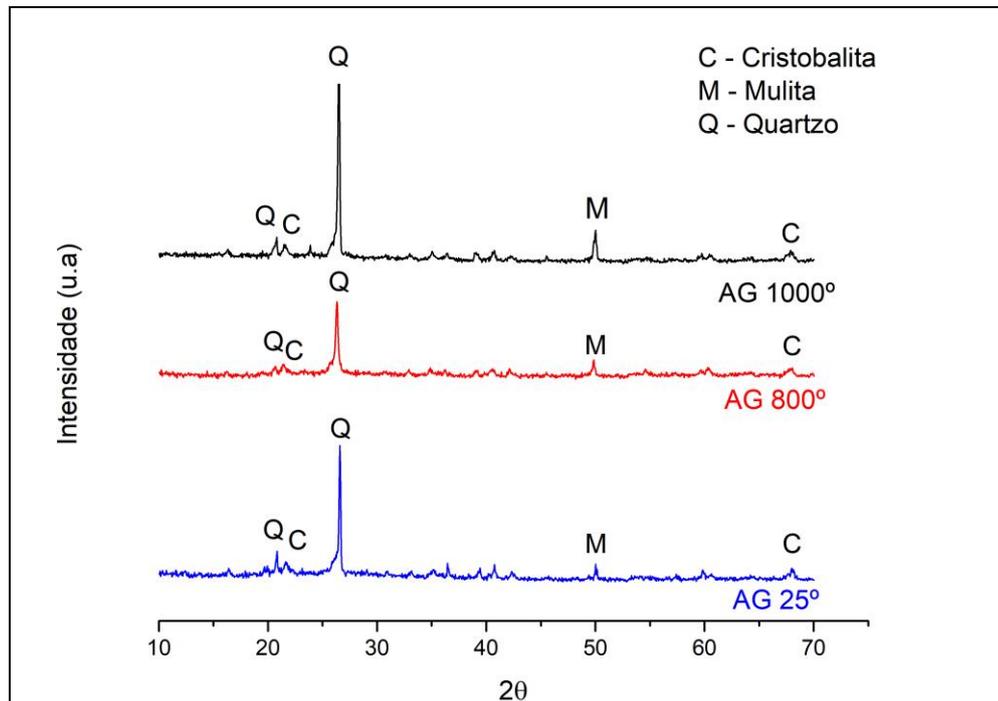
Para melhorar as propriedades relacionadas com a estabilidade térmica das argamassas e concretos geopoliméricos, vários autores promoveram a utilização de agregados mais resistentes à elevação de temperatura como porcelana, alumina, esferas de cerâmica, partículas de tijolo refratário moídas, partículas de calcita ou dolomita e fibras de aço (Bernal *et al.* 2012; YIP *et al.* 2008; Caballero 2017). A escolha do agregado deve levar em conta sua reatividade com a pasta geopolimérica, assim ele deve ser quimicamente resistente as altas concentrações alcalinas das misturas, não afetando as etapas de geopolimerização ou o processo de cura (BERNAL *et al.*, 2012).

O emprego de ativadores à base de potássio (hidróxido ou silicato) vem demonstrando melhor desempenho, quando solicitações térmicas são necessárias, nos materiais geopoliméricos quando comparados aos ativadores baseados em sódio (KONG *et al.*, 2008). Seu melhor desempenho frente a elevação de temperatura pode ser justificado devido a sua estabilidade química até 1000°C, a partir desta temperatura pode ocorrer variação na estrutura do geopolímero, como a cristalização em leucita cúbica (XIE *et al.*, 2010; BARBOSA *et al.*, 2003; BELL *et al.* 2009; KRIVEN *et al.*, 2006).

#### 5.4 FASES CRISTALINAS ANTES E APÓS SOLICITAÇÃO TÉRMICA

A Figura 35 apresenta os espectros obtidos pela técnica de difração de Raios - X das argamassas geopoliméricas antes e após serem submetidas a diferentes ciclos de temperatura.

Figura 34: Difratogramas obtidos mediante as análises por DRX para as argamassas geopoliméricas antes e após exposição aos ciclos de temperatura



Fonte: Autor (2022)

Com a análise dos difratogramas das argamassas é possível identificar os picos característicos de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ; PDF # 01-078-1252), sendo este a principal fase cristalina encontrada, e pequenas quantidades de mulita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ; PDF # 01-079-1454) e cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ; PDF # 01-089-3435). Essas mesmas fases cristalinas podem ser encontradas nas matérias primas utilizadas na produção das argamassas, o que sugere que essas fases se encontram em quantidades predominantes. A ausência de perfis amorfos nos difratogramas indica que o processo de geopolimerização foi efetivo, destacando que apenas as fases amorfas, presentes nas matérias primas, são reativas e estão envolvidas nas reações de geopolimerização estando de acordo com o que foi relatado por outros autores (ZHANG, HE, e GAMBRELL, 2010; ZHANG, GONG, e LU, 2004).

Segundo Fernández-Jiménez *et al.*, (2005) quando comparamos os difratogramas das matérias primas utilizadas para a ativação alcalina com os difratogramas do material endurecido, é possível identificar as fases que não participaram do processo de criação do gel aluminossilicato, pois o processo de geopolimerização não afeta as fases cristalinas, contudo pode alterar a intensidade em que aparecem.

Mendonça (2007) ressalta que as mudanças observadas nas linhas de base dos difratogramas dos materiais geopoliméricos são ocasionadas pelos cátions alcalinos presentes

no ativador, que são responsáveis por dissolver e destruir a estrutura original do material precursor, transformando-a em gel aluminossilicato.

Em estudo publicado por Wang *et al.* (2005) difratogramas de geopolímeros elaborados com metacaulim, silicato de sódio ( $\text{NaO}_{2.3,2}\text{SiO}_2$ ) e diversas concentrações de hidróxido de sódio (NaOH) foram comparados. Nesta pesquisa os autores constataram que as fases cristalinas de quartzo e mulita, que são minerais presentes no metacaulim, não foram eliminadas e permaneceram em todos os produtos após a reação de geopolimerização

Provis *et al.* (2005) ressalta que a característica mais marcante dos difratogramas dos materiais geopoliméricos é a presença de um pico intenso entre  $27^\circ$  e  $29^\circ$  aproximadamente, indicando a presença do quartzo. Esse pico pode ser encontrado em quase todos geopolímeros, dissociado do precursor, da solução ativadora e das condições de cura. Sendo considerado como característica distintiva, durante estudo do difratograma, para a identificação da microestrutura do geopolímero.

## 5.5 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA ANTES E APÓS EXPOSIÇÃO A CICLOS TÉRMICOS

### 5.5.1 Caracterização por Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para uma melhor compreensão da microestrutura das argamassas geopoliméricas após exposição aos ciclos de temperatura, foram realizadas análises por MEV das superfícies polidas e das regiões fraturadas.

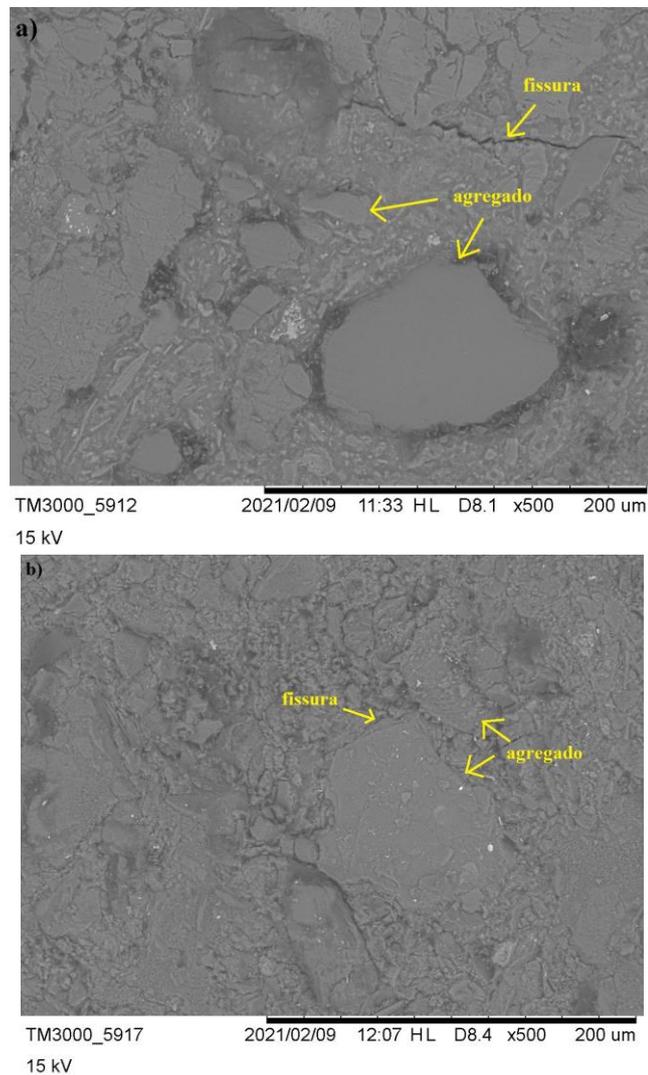
#### 5.5.1.1 Análise da superfície

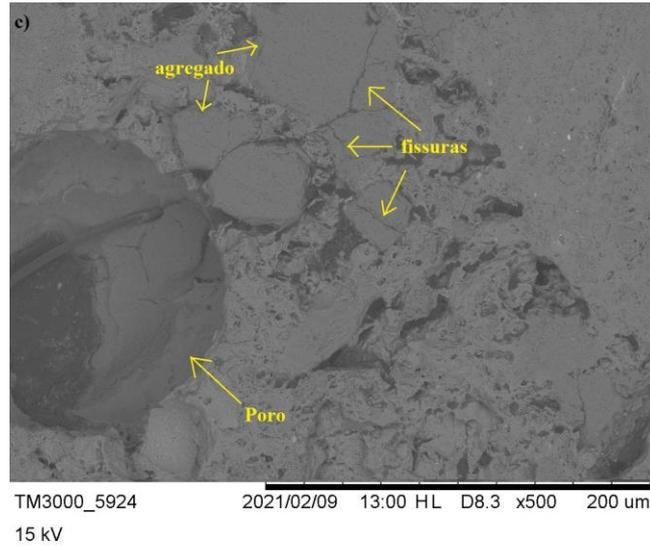
As amostras polidas foram analisadas com MEV e por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) para análise da microestrutura e identificação dos principais elementos químicos presentes nas argamassas geopoliméricas antes e após a exposição a altas temperaturas.

As Figuras 36a - 36c ilustram as micrografias das argamassas geopoliméricas antes e após exposição térmica com um aumento de 500x. É possível observar que as argamassas apresentam uma microestrutura homogênea e compacta com quantidade reduzida de poros, sem formação de fases visualmente distintas. A análise das micrografias revela ainda uma ampla faixa de distribuição granulométrica do material RLS usado como agregado. As

microfissuras presentes na amostra sem exposição à temperatura (Figura 21a) podem ser atribuídas a três principais fatores: baixo teor de álcalis durante a geopolimerização, baixo grau de geopolimerização devido a rápida formação de gel aluminossilicato e muitas partículas de material não ativado (YUAN *et al.*, 2016). Já as microfissuras presentes nas Figuras 36b e 36c estão associadas aos ciclos de temperatura empregados, apresentando uma incompatibilidade térmica, diferente coeficiente de expansão térmica entre a matriz geopolimérica e o agregado.

Figura 35: Micrografias das argamassas geopoliméricas antes e após exposição térmica



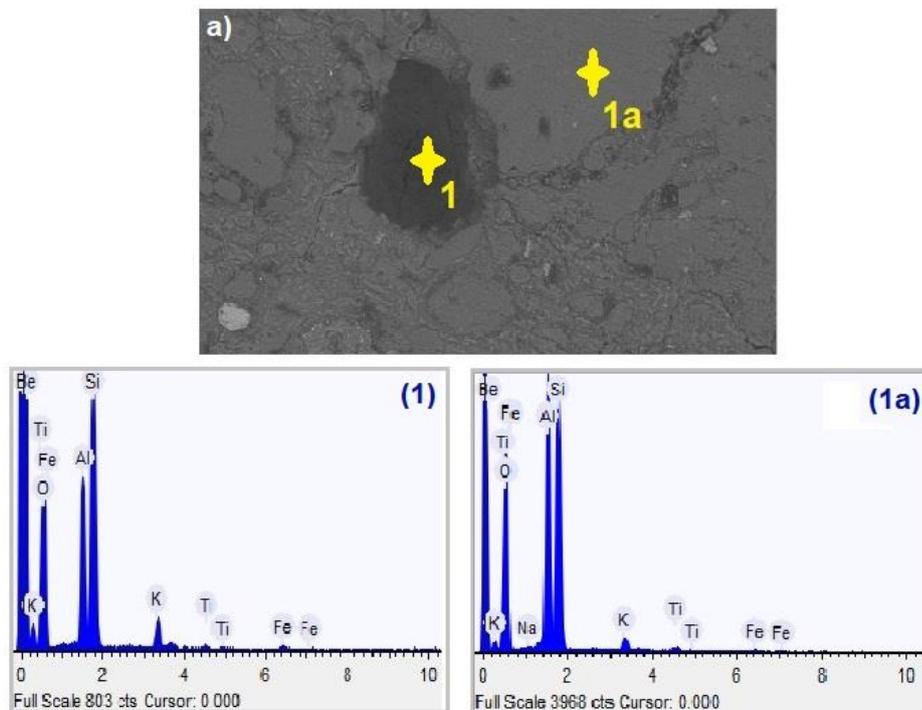


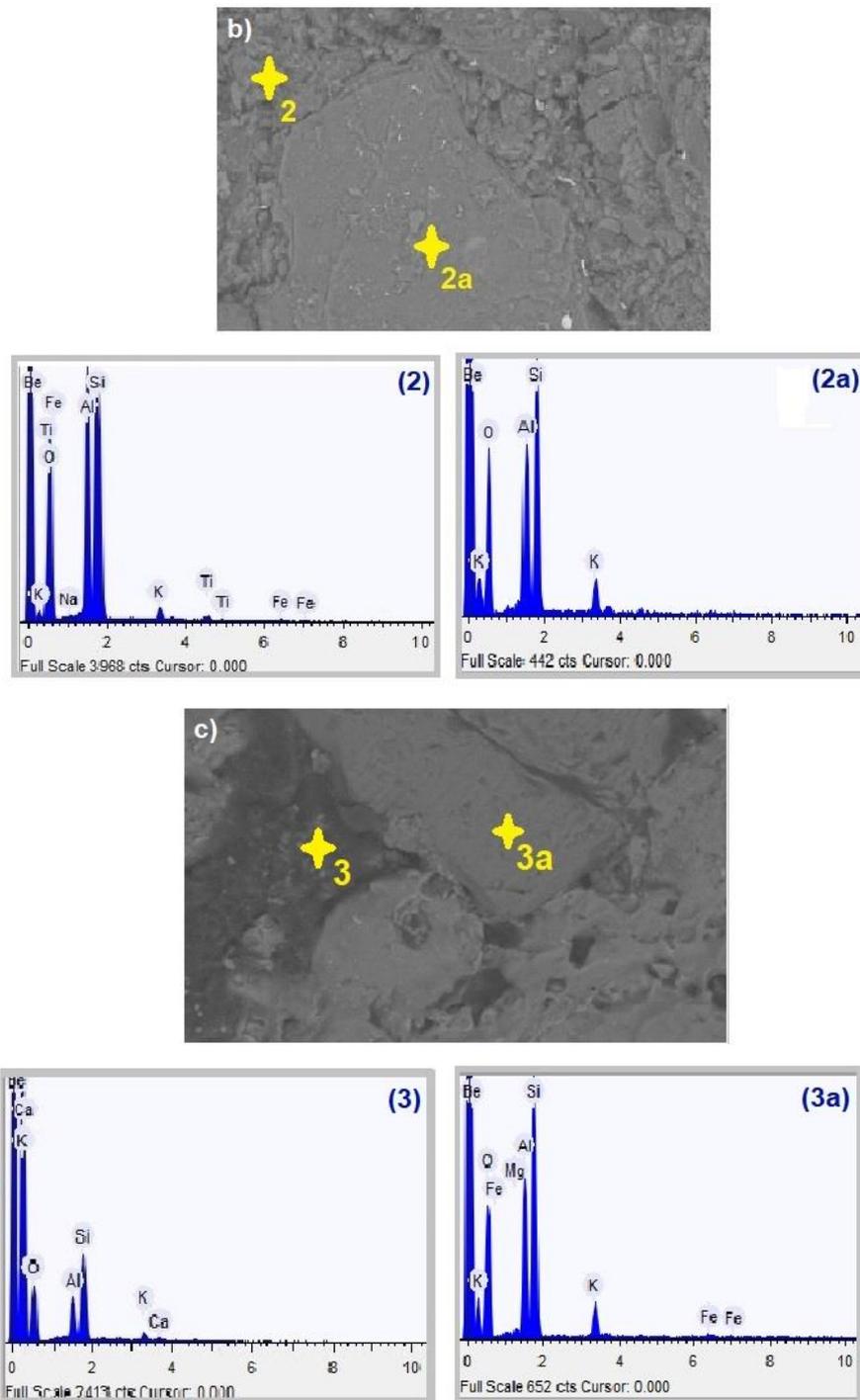
Fonte: Autor (2022)

a) temperatura ambiente b) ciclos de 800°C c) ciclos de 1000°C

A Figura 37 expõe os resultados da análise complementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) realizados nas amostras. É possível identificar a composição elementar em pontos específicos das argamassas antes e após os ciclos de temperatura.

Figura 36: Ensaio de EDS das argamassas geopoliméricas





Fonte: Autor (2022)

a) temperatura ambiente b) 800°C c) 1000°C.

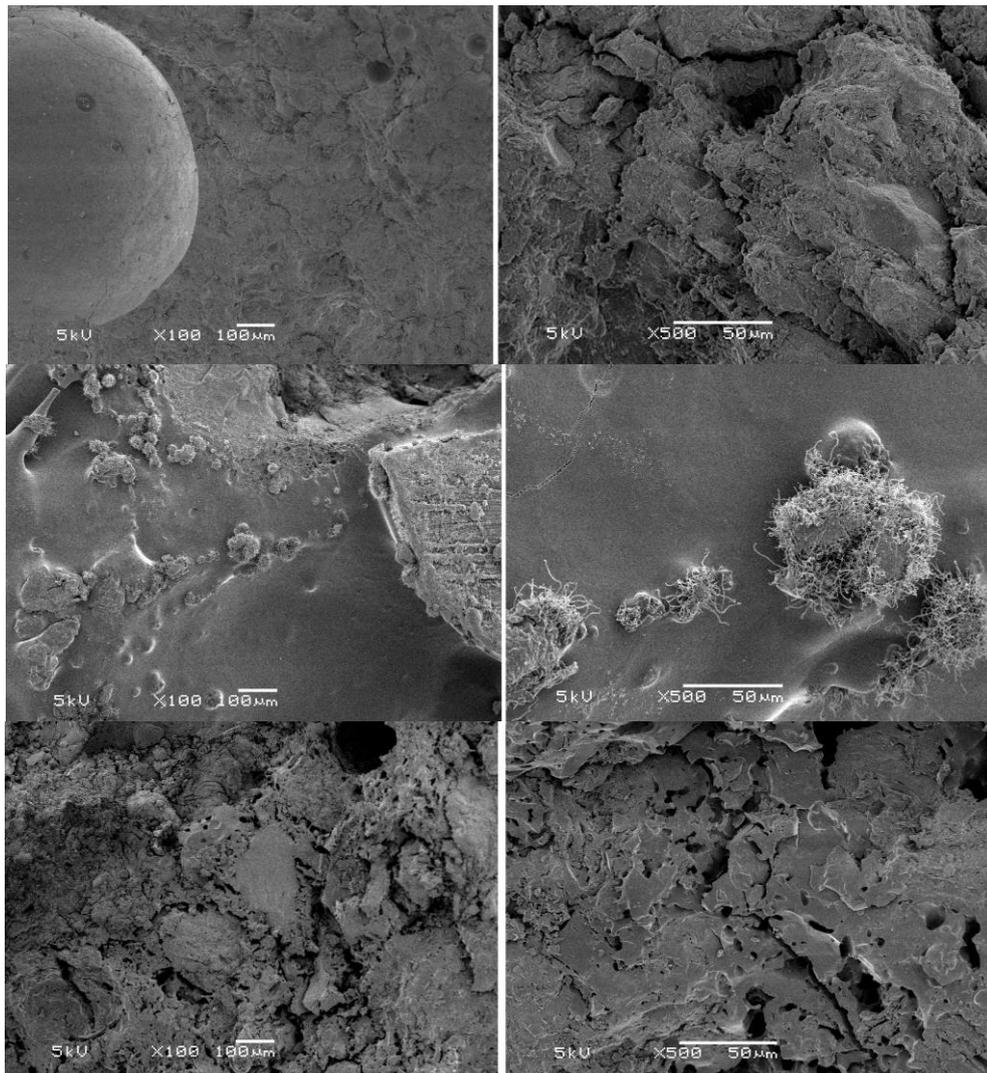
Entre os principais componentes químicos encontram-se Si e Al, sendo os principais constituintes da pasta geopolimérica, apresentando picos de maior intensidade. Os elementos

Ca, K, Fe e Ti apresentam-se em pequenas quantidades. A presença de picos de potássio (K) pode ser associada ao ativador alcalino utilizado.

### 5.5.1.2 Análise da região fraturada

As micrografias obtidas no ensaio de MEV da região de fratura são exibidas na Figura 38.

Figura 37: Ensaio MEV das argamassas geopoliméricas na região de fratura



Fonte: Autor (2022)

a) sem exposição (100x) b) sem exposição (500x) c) 800°C (100x) d) 800°C (500x) e) 1000°C (100x) f) 1000°C (500x)

Nas amostras que não foram expostas aos ciclos de temperatura é possível observar uma microestrutura homogênea, com a presença de poros, que podem ser atribuídos a bolhas de ar que ficam aprisionadas na estrutura durante o processo de cura; e de microfissuras.

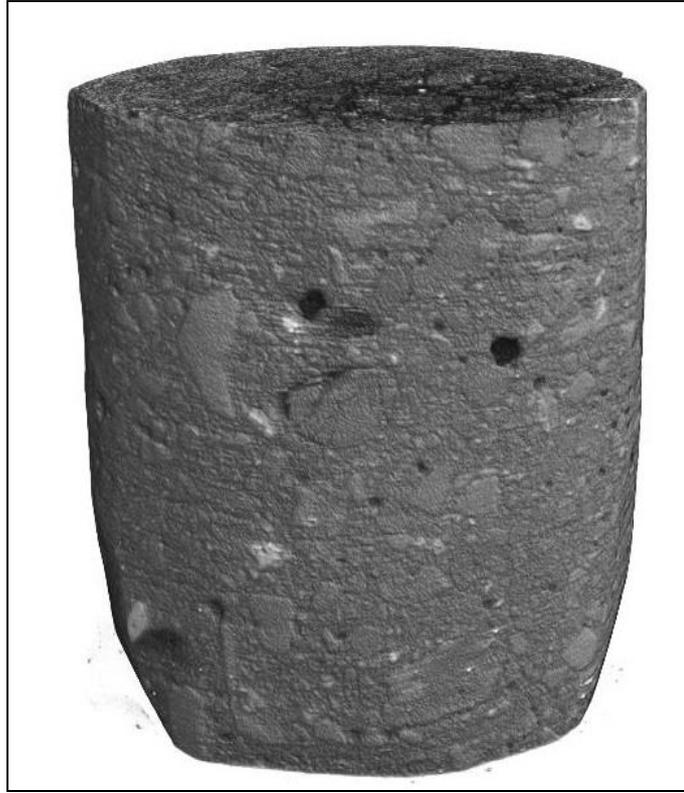
Nas argamassas submetidas aos ciclos de 800° nota-se a presença de partículas de matérias primas não reagidas no processo de geopolimerização devido ao grande volume de sólidos nas argamassas. A presença de elementos não reagidos em materiais geopoliméricos é habitual por conta das inúmeras variáveis que afetam a formação do gel aluminossilicato durante a geopolimerização. Zhang *et al.* (2014) comparou matrizes de geopolímeros produzidas com cinzas volantes e metacaulim e constatou que os materiais sintetizados com cinzas continham um número maior de partículas não reagidas e também mais poros em sua estrutura. Em estudo similar conduzido por Provis (2006) com geopolímeros à base de metacaulim, foi encontrada uma microestrutura homogênea contendo pequena quantidade original de material não reagido.

Já a microestrutura das argamassas que foram submetidas aos ciclos de temperatura de 1000°C demonstram heterogeneidade em sua estrutura com poros aumentados e maior número de microfissuras, causa provável da diminuição da resistência mecânica do material. Segundo Salehi (2017) o aspecto morfológico mais denso e uniforme confere maior desempenho mecânico aos geopolímeros caracterizando maior avanço de reação de geopolimerização.

### **5.5.2 Caracterização por microtomografia**

Os materiais geopoliméricos inevitavelmente irão conter poros, e essa rede de poros é responsável pela maior parte das manifestações patológicas ligadas a degradação do material. Portanto, compreender as características microestruturais e a quantificação da estrutura de poros é de fundamental importância para a viabilidade da produção em escala comercial de geopolímeros (LEE *et al.*, 2014; VAN DEVENTER *et al.*, 2010). O ensaio de Microtomografia de raios X ( $\mu$ CT) possibilitou a caracterização tridimensional (3D) da amostra de argamassa geopolimérica conforme a Figura 39.

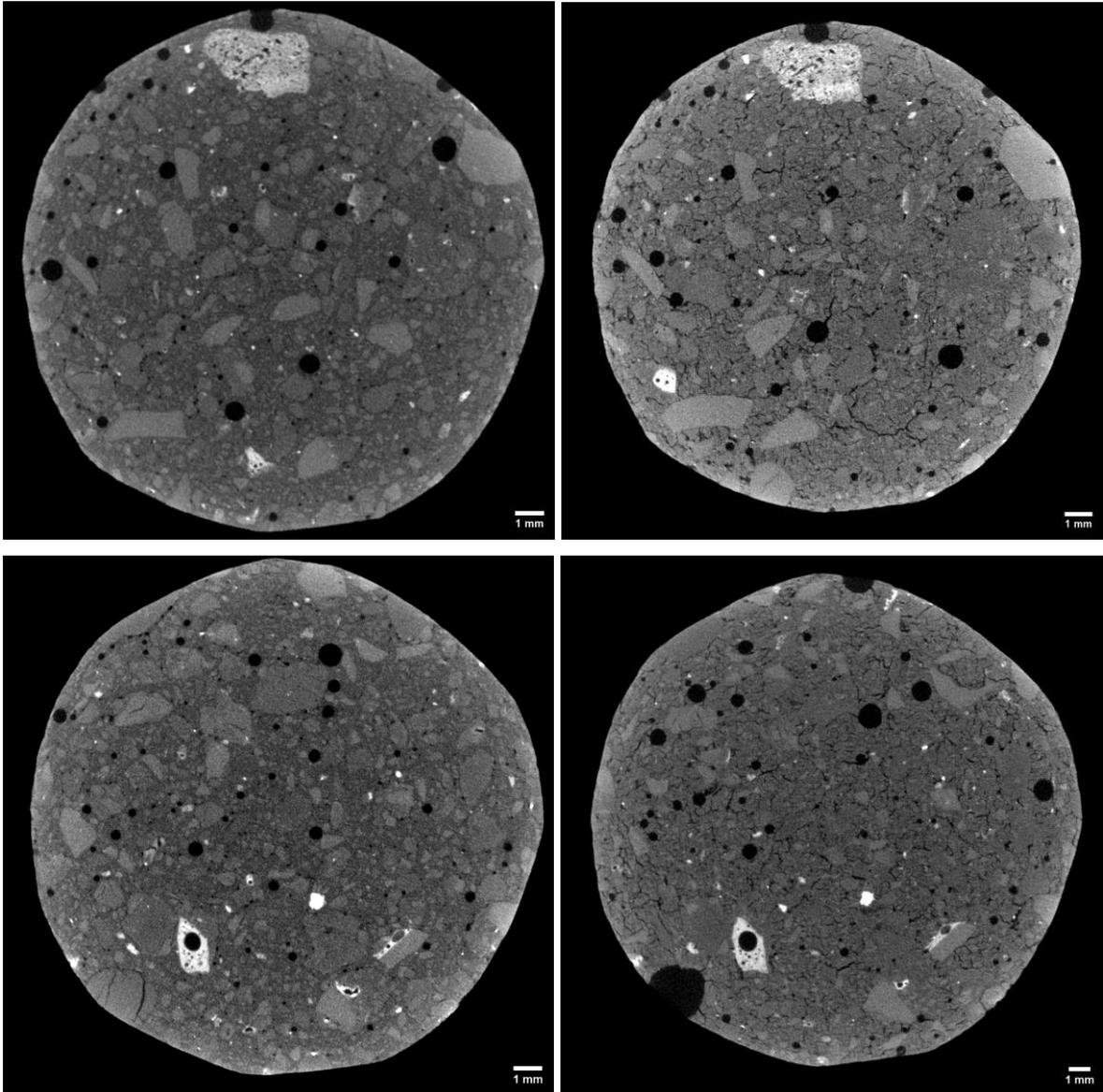
Figura 38: Imagem 3D obtida no ensaio por Microtomografia da argamassa geopolimérica antes de tratamento térmico.



Fonte: Autor (2022)

Esta técnica pode fornecer medições geometricamente significativas da porosidade e da microestrutura do material. O foco desta análise foi identificar a evolução da rede de poros e das fissuras da amostra antes e depois da exposição à temperatura de 1000°C. As imagens obtidas com o ensaio de  $\mu$ CT são expostas na Figura 40.

Figura 39: Microtomografia das argamassas geopoliméricas

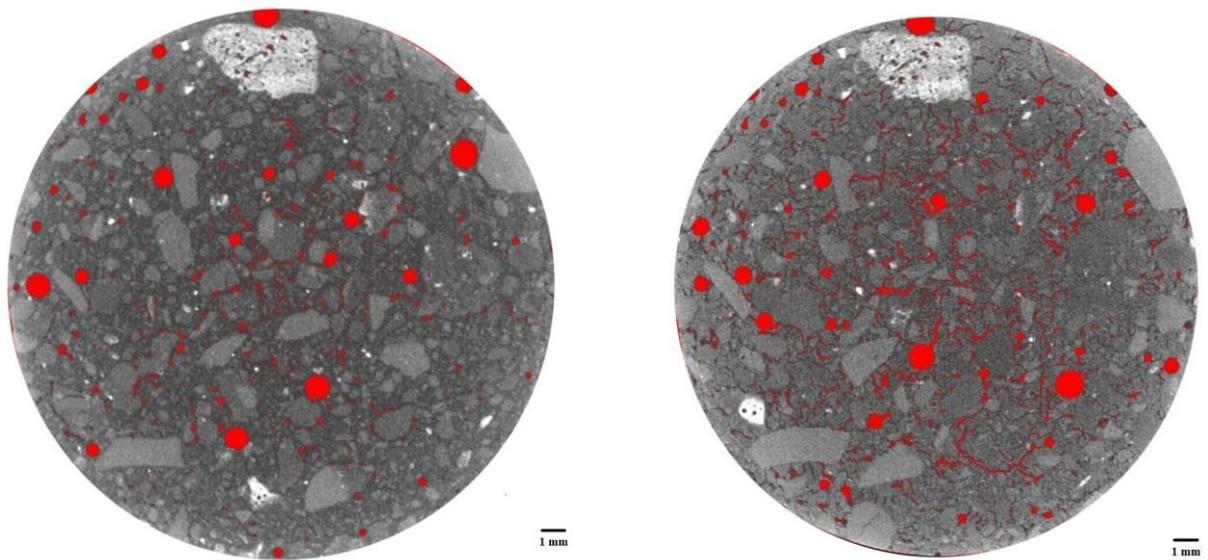


Fonte: Autor (2022)

a) e b) sem ciclo de temperatura c) e d) após exposição à temperatura de 1000°C

Para uma maior compreensão dos efeitos dos ciclos de temperatura na porosidade das amostras, as imagens obtidas no ensaio de  $\mu$ CT foram processadas utilizando o software ImageJ (Figura 41). O ImageJ é um software de domínio público capaz de realizar tratamentos nas imagens através de uma binarização, ou seja, converter uma imagem com diferentes níveis de cinza para uma imagem com representação binária. Com esse processo é possível fazer medições de tamanho de grão, fissuras e porosidade.

Figura 40: Localização dos poros identificados pela coloração vermelha



Fonte: Autor (2022)

Observa-se nas microtomografias das amostras que não foram submetidas ao ensaio térmico a maioria dos poros não estava conectado e nota-se também a ocorrência de algumas fissuras internas, localizadas principalmente entre a matriz e os materiais usados como agregado. Após aplicação de temperatura as imagens mostram um aumento na porosidade do material, isso se deve ao fato de que a alta temperatura faz com que os microporos adjacentes entrem em colapso formando assim poros maiores, com tamanhos de até 1,6mm.

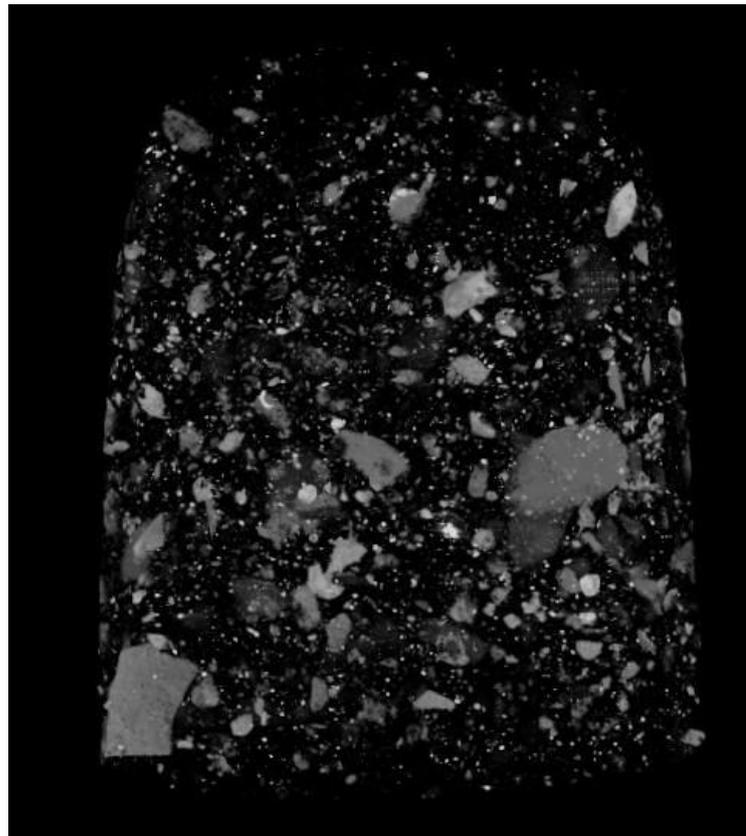
Segundo Provis *et al.* (2012) as configurações morfológicas das fissuras presentes nos materiais álcali ativados também podem ser atribuídas a presença de ar aprisionado nos poros, uma vez que o desenvolvimento das microfissuras ocorre principalmente pelo aumento da pressão interna no poro.

De acordo com estudos anteriores (Kuenzel *et al.* 2013; Kamseu *et al.* 2010) o aumento da porosidade após elevação da temperatura pode ser atribuído a presença de água livre na matriz que ocasiona um aumento de pressão nas paredes dos poros, resultando em expansão dos poros e desenvolvimento de fissuras. Os autores sugerem que uma secagem prévia da amostra pode limitar o teor de água livre e consequentemente diminuir essas ocorrências.

A maior propagação das fissuras e sua interconexão juntamente com aumento no volume cumulativo dos poros, resultaram ainda no desprendimento do material agregado. Este

fato é consistente com os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão, onde foi observada uma diminuição da resistência das argamassas geopoliméricas após os ciclos de alta temperatura. Outro fator que pode afetar a resistência à compressão, é a distribuição interna do agregado, por apresentar uma granulometria variada, pode favorecer a formação de espaços vazios na pasta durante o processo de moldagem. A Figura 42 ilustra a distribuição granulométrica da argamassa geopolimérica.

Figura 41: Microtomografia da argamassa geopolimérica com sua distribuição granulométrica.



Fonte: Autor (2022)

Nota-se uma maior concentração de agregado próximo ao fundo do corpo de prova, essa segregação está relacionada com as diferentes densidades dos materiais (pasta e agregado) e com a vibração aplicada aos corpos de prova durante o processo de moldagem. O objetivo da vibração durante a confecção dos corpos de prova é diminuir a quantidade de ar incorporada as amostras, e assim a porosidade aparente. Porém como o material agregado possui uma densidade maior, existe uma tendencia deste material decantar e se acumular mais próximo a base do corpo de prova.

Apesar da micrografia apresentar uma resolução limitada quanto ao tamanho de poros na faixa de 100 - 400 nm, é a única técnica capaz de fornecer o conhecimento e a

caracterização da estrutura tridimensional da argamassa geopolimérica. Esse ensaio auxilia na melhoria das propriedades mecânicas destes materiais, a partir dos resultados obtidos é possível identificar a rede de poros e o comportamento interno das fissuras, sendo possível assim aumentar a eficiência dos processos de fabricação para cada aplicação dos geopolímeros (Provis *et al.* 2012).

## 6 CONCLUSÕES

A influência de ciclos térmicos sobre as propriedades mecânicas e microestruturais de argamassas geopoliméricas foi avaliada neste trabalho. O metacaulim foi utilizado como material precursor, silicato de potássio como ativador e o resíduo de louça sanitária como agregado.

Após avaliação da consistência e propriedades das argamassas com diferentes teores de água, formulações AG1, AG2 e AG3, foi possível concluir que a argamassa AG2 apresentou a menor porosidade e maior resistência mecânica. Portanto, a relação água/precursor de 0,66g/g foi selecionada como a mais adequada para a obtenção das argamassas geopoliméricas deste trabalho.

A porosidade aparente das argamassas não apresentou variação significativa com a idade, mantendo valores aproximados de 30% com 3,7,14 e 28 dias. Todavia os ensaios de resistência a compressão apontaram que com 7 dias as argamassas alcançavam cerca de 90% da sua resistência final. Portanto, todas amostras foram ensaiadas após 7 dias de cura.

Pela técnica de difração de raios -X realizada nas argamassas, antes e após exposição térmica, foram identificadas fases cristalinas remanescentes das matérias primas originais como quartzo, cristobalita e mulita. Esses materiais cristalinos não participam do processo de geopolimerização, apenas as fases amorfas são reativas e formam o gel aluminossilicato.

De modo geral as imagens obtidas por MEV mostraram que as argamassas geopoliméricas apresentam uma microestrutura homogênea e compacta com a presença de poros e microfissuras, mas sem formação de novas fases de acordo com caracterização por DRX. Em alguns casos foi constatada a presença de aglomerados de partículas não reagidas oriundas do processo de formação do gel aluminossilicato. Por outro lado, pela análise realizada no ensaio de microtomografia foi possível visualizar a distribuição dos agregados e poros na matriz em um arranjo tridimensional. Sendo confirmado o aumento da porosidade após solitação térmica a 1000°C devido a interconexão de poros e a propagação de microfissuras.

O ensaio de resistência à compressão demonstrou que o comportamento mecânico residual das argamassas geopoliméricas foi influenciado pelas mudanças na microestrutura. Após exposição a ciclos térmicos de 800°C as amostras perderam cerca de 15% da sua resistência inicial, atingindo valores de aproximadamente 19Mpa. No entanto, as argamassas expostas a temperatura de 1000°C, apresentaram valores próximos de 16Mpa, correspondendo

a aproximadamente 75% da sua resistência inicial. Cabe ressaltar que a correlação entre os resultados físicos e mecânicos, onde as argamassas que apresentaram maiores perdas de massa e porosidade também favoreceram a obtenção de menores valores de resistência residual.

De um modo geral, embora a resistência a compressão das argamassas geopoliméricas obtidas após ciclos térmicos tenda a reduzir devido a presença de microfissuras e poros, os valores obtidos permanecem acima dos esperados, e atingem 75% da sua resistência inicial.

Portanto, pode-se concluir que as argamassas geopoliméricas, contendo resíduos refratários, avaliadas neste trabalho apresentam potencial de aplicação para obter produtos que devem suportar altas temperaturas (1000°C) e ciclos térmicos, tais como placas refratárias, suportes para fornos e revestimento interno de fornos.

## 6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os itens a seguir são sugestões de temas para as futuras pesquisas na área de geopolímeros resistentes à altas temperaturas:

- a) Avaliar a estabilidade térmica argamassas mediante ensaios de resistência ao fogo e choque térmico;
- b) Avaliar a estabilidade térmica após ciclos térmicos em função do tempo de exposição;
- c) Determinar o coeficiente de expansão térmico antes e após submissão a tratamentos térmicos;
- d) Testar diferentes materiais precursores (fontes de Si e Al) e ativadores alcalinos alternativos para fabricação das argamassas e comparação dos resultados;
- e) Estudar o desempenho mecânico das argamassas em ensaios de tração e flexão;
- f) Realizar estudos mais abrangentes utilizando variações na razão e nas temperaturas de cura das argamassas;
- g) Efetuar ensaios de ressonância magnética nuclear (RMN) para investigar possíveis mudanças nas ligações químicas das argamassas quando expostas à altas temperaturas.

## REFERÊNCIAS

- ABDULKAREEM, O. A. *et al.* Effects of elevated temperatures on the thermal behavior and mechanical performance of fly ash geopolymer paste, mortar and lightweight concrete. **Construction and building materials**, v. 50, p. 377-387, 2014.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE - ACI. **ACI 116R**: Cement and concrete terminology. Farmington Hills, USA: American Concrete Institute, 2000.
- ARAGÃO, L. E.; SILVA JUNIOR, C. H.; ANDERSON, L. O. **O desafio do Brasil para conter o desmatamento e as queimadas na Amazônia durante a pandemia por COVID-19 em 2020: implicações ambientais, sociais e sua governança**. São José dos Campos, 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND - ABCP. Disponível em: <https://abcp.org.br/vendas-de-cimento-crescem-11-em-2020/> Acesso em: 20 nov. 2021.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 13276: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos-Determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2p, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 15894-1: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta: Requisitos. Rio de Janeiro, 8p, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 16607: Cimento Portland-Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 4p, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 7215: cimento Portland: determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 12p, 2019.
- ASTUTININGSIH, S.; LIU, Y. Geopolymerisation of Australian slag with effective dissolution by the alkali. *In*: PROCEEDINGS OF THE WORLD CONGRESS GEOPOLYMER. 2005. **Proceedings ...** Saint Quentin, France, 2005. p. 69-73.
- AYGÖRMEZ, Y. *et al.* Elevated temperature, freezing-thawing and wetting-drying effects on polypropylene fiber reinforced metakaolin based geopolymer composites. **Construction and Building Materials**, v. 235, p. 117502, 2020.
- BAI, C.; COLOMBO, P. Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: A review. **Ceramics International**, v. p. 2018,
- BARBOSA, V. F.; MACKENZIE, K. J. Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers. **Materials Letters**, v. 57, n. 9-10, p. 1477-1482, 2003.
- BELL, J. L.; DRIEMEYER, P. E.; KRIVEN, W. M. Formation of ceramics from metakaolin-based geopolymers. Part II: K-based geopolymer. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 3, p. 607-615, 2009.
- BELL, J. L.; KRIVEN, W. M. Nanoporosity in aluminosilicate, geopolymeric cements. **Microscopy and Microanalysis**, v. 10, n. S02, p. 590-591, 2004.
- BERNAL, S. A. *et al.* Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends. **Journal of materials science**, v. 46, n. 16, p. 5477-5486, 2011.
- BERNAL, S. A. *et al.* Performance of refractory aluminosilicate particle/fiber-reinforced geopolymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 4, p. 1919-1928, 2012.
- BOCA SANTA, R. A. *et al.* **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

- BORGES, P. H. *et al.* Estudo comparativo da análise de ciclo de vida de concretos geopoliméricos e de concretos à base de cimento Portland composto (CP II). **Ambiente Construído**, v. 14, n. 2, p. 153-168, 2014.
- BURCIAGA DÍAZ, O.; GARCÍA, J. I.; RIVERA, R. X. Compressive strength and microstructural evolution of metakaolin geopolymers exposed to high temperature. **Revista ALCONPAT**, v. 5, n. 1, p. 58-72, 2015.
- CABALLERO, L. R. **Comportamento físico-mecânico de matrizes geopoliméricas à base de metacaulim reforçadas com fibras de aço**. -UFRJ/COPPE, 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.
- CALADO, C. *et al.* **Desenvolvimento de aparato para medição de resistividade elétrica em pastas de concreto**. 2019.
- CALADO, C. *et al.* **Estudo de viabilidade e durabilidade de concreto auto-adensável em canteiro de obra**. Caso da Arena Pernambuco. 2015.
- CAMÕES, A. Influência da presença de adições minerais no comportamento do betão fresco em composições com incorporação de superplastificantes. **Revista de Engenharia Civil-Universidade do Minho**, n. 23, p. 19-30, 2005.
- 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 of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 5, p. 1919-1927, 2017.
- CATAURO, M. *et al.* Geopolymer/PEG hybrid materials synthesis and investigation of the polymer influence on microstructure and mechanical behavior. **Materials Research**, v. 18, p. 698-705, 2015.
- CHINDAPRASIRT, P.; CHAREERAT, T.; SIRIVIVATNANON, V. Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer. **Cement and concrete composites**, v. 29, n. 3, p. 224-229, 2007.
- CHO, Y. K. *et al.* Effect of Na<sub>2</sub>O content, SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O molar ratio, and curing conditions on the compressive strength of FA-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 145, p. 253-260, 2017.
- COLLINS, F. G.; SANJAYAN, J. G. Workability and mechanical properties of alkali activated slag concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 3, p. 455-458, 1999.
- CRÍADO, 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 and Mesoporous Materials**, v. 106, n. 1-3, p. 180-191, 2007.
- CUNHA, M. F.; FORTI, B. A.; SILVA B. I. Tendências da normalização de metacaulim para utilização em concreto de alto desempenho. In: REUNIÃO ANUAL DO IBRANCON. 52., Novas Tecnologias do Concreto para o Crescimento Sustentável, 2010, Ceará. **Anais... IBRANCON**, 2010, p46.
- DANNER, T., NORDEN, G., JUSTNES, H. Characterisation of calcined raw clays suitable as supplementary cementitious materials. **Applied Clay Science**, v. 162, p. 391-402, 2018.
- DAVIDOVITS J. (2002) 30 Years of successes and failures in geopolymer applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. In: CONFERENCE ON GEOPOLYMER. Melbourne, Australia, 2002. **Proceedings ... Melbourne, 2002**. Disponível em: [http://www.geopolymer.org/fichiers\\_pdf/30YearsGEOP.pdf](http://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/30YearsGEOP.pdf). Acesso em: 2 fev. 2021.
- DAVIDOVITS, J. (Ed.). **Geopolymer, green chemistry and sustainable development solutions**: proceedings of the world congress geopolymer. Geopolymer Institute, 2005.
- DAVIDOVITS, J. **Chemistry of geopolymeric systems, terminology**. Geopolymer, 1999.
- DAVIDOVITS, J. **Geopolymer: Chemistry and applications**. 2. ed. St-Quentin: Institut Geopolymere, 2008.
- DAVIDOVITS, J. **Geopolymer: Chemistry and applications**. 3. ed. St-Quentin: Institut Geopolymere, 2011.

- DAVIDOVITS, J. **Geopolymeric reactions in archaeological cements and in modern blended cements.** *Concr Int*, v. 9, p. 23-29, 1987.
- DAVIDOVITS, J. **Geopolymers of the first generation: SILIFACE-Process.** Geopolymer, 1988.
- DAVIDOVITS, J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 37, n. 8, p. 1633-1656, 1991.
- DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements, alkaline cements and concretes. Kiev, Ukraine: **Editora**, 1994.
- DEGRÈVE, L.; VECHI, S. M.; QUINTALE JUNIOR, C. The hydration structure of the Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> ions and the selectivity of their ionic channels. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics**, v. 1274, n. 3, p. 149-156, 1996.
- DIAZ-LOYA, E. I.; ALLOUCHE, E. N.; VAIDYA, S. Mechanical properties of fly-ash-based geopolymer concrete. **ACI Materials Journal**, v. 108, n. 3, p. 300-306, May/June 2011.
- DUXSON, P. *et al.* Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2917-2933, 2007b.
- DUXSON, P. *et al.* The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 292, n. 1, p. 8-20, 2006.
- DUXSON, P. *et al.* The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 12, p. 1590-1597, 2007a.
- DUXSON, P. *et al.* Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, n. 1-3, p. 47-58, 2005.
- DUXSON, P.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1-Physical evolution. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 52-54, p. 5541-5555, 2006.
- DUXSON, P.; PROVIS, J. L. Designing precursors for geopolymer cements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 12, p. 3864-3869, 2008
- ERDOGAN, S. T. Properties of ground perlite geopolymer mortars. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 7, p. 04014210, 2015.
- FERNANDES, J. S. *et al.* Determination of the Representative Elementary volume for the study of sandstones and siltstones by X-Ray microtomography. **Materials Research**, v. 15, p. 662-670, 2012.
- FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. *et al.* Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity. **Fuel**, v. 85, n. 5, p. 625-634, 2006
- FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. **Fuel**, v. 82, p. 2259- 2265, 2003.
- FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 86, n. 1-3, p. 207-214, 2005.
- FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIADO, M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 6, p. 1204-1209, 2005.
- FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; REVUELTA, D. Alkali activation of industrial by-products to develop new earthfriendly cements. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NONCONVENTIONAL MATERIALS AND TECHNOLOGIES (NOMAT)*. 11., Bath, UK, 2009. **Proceedings ...** Bath, UK: 2009.

- FRANÇA, F. C. **Avaliação da aderência e resistência à flexão de vigas de concreto armado reparadas com argamassa geopolimérica**. 2017. 228f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, 2017.
- GARCIA, C. I. **Síntesis de geopolímeros empleando activación alcalina de aluminosilicatos minerales**. 2013. Tese (Doutorado) – Centro de investigación en materiales avanzados, Chihuahua, 2013.
- GARDOLINSKI, J.; MARTINS FILHO, H.; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 30-35, 2003.
- GARTNER, E. Industrially interesting approaches to “low-CO<sub>2</sub>” cements. **Cement and Concrete Research**, v 34, n. 9, p. 1489-1498, 2004.
- GARTNER, E. M.; MACPHEE, D. E. A physico-chemical basis for novel cementitious binders. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 736-749, 2011.
- GAVRONSKI, J. D. **Mineral coal and renewable energies in Brazil**. Porto Alegre: Federal University of Rio Grande do Sul, 2007.
- GERALDO, R. H.; FERNANDES, L. F.; CAMARINI, G. Water treatment sludge geopolymer by DOE approach. **Construction and Building Materials**, v. 36, p. 251-258, 2012
- GHARZOUNI, A. *et al.* Predictive tools to control the structure and the properties of metakaolin based geopolymer materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 511, p. 212-221, 2016.
- GIANCASPRO, J.; BALAGURU, P. N.; LYON, R. E. Use of inorganic polymer to improve the fire response of balsa sandwich structures. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 18, n. 3, p. 390-397, 2006.
- GLUKHOVSKY, V. D. Soil silicates. **Gosstroyizdat**. Kiev, v. 154, 1959.
- HAGER, I. Colour change in heated concrete. **Fire Technology**, v. 50, n. 4, p. 945-958, 2014.
- HAJIMOHAMMADI, A., TUAN, N. T., MENDISA, P., NGUYENA, T., KASHANIA, A., VAN DEVENTER, J. S. Pore characteristics in one-part mix geopolymers foamed by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: The impact of mix design. **Materials & Design**, v. 130, p. 381-391, 2017.
- HARDJITO, B.; RANGAN, B. V. **Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete**. Research Report GC1. Faculty of Engineering, Curtin University of Technology, Perth, Australia, 2005.
- HARDJITO, D. *et al.* On the development of fly ash-based geopolymer concrete. **Materials Journal**, v. 101, n. 6, p. 467-472, 2004.
- HASSAN, A.; ARIF, M.; SHARIQ, M. Mechanical behaviour and microstructural investigation of geopolymer concrete after exposure to elevated temperatures. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 45, n. 5, p. 3843-3861, 2020.
- HEMMINGS, R. T. *et al.* Evaluation of acid-leached fly ash as a pozzolan. **MRS Online Proceedings Library (OPL)**, v. 136, 1988.
- HOSAN, A.; HAQUE, S.; SHAIKH, F. Compressive behaviour of sodium and potassium activators synthesized fly ash geopolymer at elevated temperatures: a comparative study. **Journal of Building Engineering**, v. 8, p. 123-130, 2016.
- JIANG, X. *et al.* A comparative study on geopolymers synthesized by different classes of fly ash after exposure to elevated temperatures. **Journal of Cleaner Production**, v. 270, p. 122500, 2020.
- JOHN, V. M. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. São Paulo: Escola Politécnica; Universidade de São Paulo, 1995.
- KAMSEU, E. *et al.* Enhanced thermal stability in K<sub>2</sub>O-metakaolin-based geopolymer concretes by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> fillers addition. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 7, p. 1715-1724, 2010.

- KANTRO, D. L. Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste—a miniature slump test. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 2, n. 2, p. 95-102, 1980.
- KHALE, D.; CHAUDHARY, R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 3, p. 729-746, 2007.
- KHAN, M. N.; SARKER, P. K. Effect of waste glass fine aggregate on the strength, durability and high temperature resistance of alkali-activated fly ash and GGBFS blended mortar. **Construction and Building Materials**, v. 263, p. 120177, 2020.
- KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: A review and prospects for minerals industry. **Minerals Engineering**, v. 20, n. 14, p. 1261-1277, 2007.
- KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D.; PERDIKATSI, V. Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2-3, p. 760-768, 2009.
- KONG, D. L.; SANJAYAN, J. G. Damage behavior of geopolymer composites exposed to elevated temperatures. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 10, p. 986-991, 2008b.
- KONG, D. L.; SANJAYAN, J. G. Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 2, p. 334-339, 2010.
- KONG, D. L.; 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, n. 12, p. 1583-1589, 2007.
- KONG, D. L.; SANJAYAN, J. G.; SAGOE-CRENTSIL, K. Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 3, p. 824-831, 2008a.
- KRIVEN, W. M. *et al.* Geopolymers: More than just cements. *In: GEOPOLYMER, GREEN CHEMISTRY AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT SOLUTIONS. World Congress Geopolymer*. Geopolymer Institute, St. Quentin, France, 2005.
- KRIVEN, W. M.; BELL, J. L.; GORDON, M. Microstructure and nanoporosity of as-set geopolymers. *Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics II. Ceramic Engineering and Science Proceedings*, v. 27, p. 491-503, 2006.
- KUENZEL, C. *et al.* Ambient temperature drying shrinkage and cracking in metakaolin-based geopolymers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 10, p. 3270-3277, 2012.
- KUENZEL, C. *et al.* Production of nepheline/quartz ceramics from geopolymer mortars. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 2, p. 251-258, 2013.
- KWASNY, J.; SOUTSOS, M. N.; MCINTOSH, J. A.; CLELAND, D. J. Comparison of the effect of mix proportion parameters on behaviour of geopolymer and Portland cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 187, p. 635-651, 2018.
- LAVAT, A. E.; TREZZA, M. A.; POGGI, M. Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture. **Waste Management**, v. 29, n. 5, p. 1666-1674, 2009.
- LEE, S. *et al.* Three-dimensional quantification of pore structure in coal ash-based geopolymer using conventional electron tomography. **Construction and Building Materials**, v. 52, p. 221-226, 2014.
- LI, Z.; XIAO, L.; WEI, X.. Determination of concrete setting time using electrical resistivity measurement. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 19, n. 5, p. 423-427, 2007.
- LIEW, Y-M.; HEAH, C-H.; MOHD, M. A. B.; KAMARUDIN, H. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. **Progress in Materials Science**, v. 83, p. 595-629, 2016.
- LIU, Y., LEI, S., LIN M., LI, Y. YE, Z., FAN, Y. Assessment of pozzolanic activity of calcined coal-series kaolin. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 159-167, 2017

- LIVI, C. N. *et al.* **Desenvolvimento de pasta de geopolímeros a base de cinza volante e hidróxido de sódio.** 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- LIZCANO, Ma. *et al.* Effects of water content and chemical composition on structural properties of alkaline activated metakaolin-based geopolymers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 7, p. 2169-2177, 2012.
- LONGHI, M. A. **Álcali-ativação do lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- LUNA, Y. *et al.* Immobilization of a metallurgical waste using fly ash-based geopolymers. *In: 2007 WORLD OF COAL ASH.* Covington, KY, USA, 2007. **Proceedings...** Covington, KY, USA, 2007. p. 7-10.
- LUUKKONEN, T. ABDOLLAHNEJAD, Z.; YLINIEMI, J.; KINNUNEN, P.; ILLIKAINEN, M. One-part alkali-activated materials: A review. **Cement and Concrete Research**, v. 103, p. 21-34, 2018.
- LYON, R. E. *et al.* Fire-resistant aluminosilicate composites. **Fire and Materials**, v. 21, n. 2, p. 67-73, 1997.
- MA, Y.; HU, J.; YE, G. The pore structure and permeability of alkali activated fly ash. **Fuel**, v. 104, p. 771-780, 2013.
- MACHADO, A. C.; LIMA, I.; LOPES, R. T. Effect of 3D computed microtomography resolution on reservoir rocks. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 95, p. 405-407, 2014.
- MANE, S.; JADHAV, H. Investigation of geopolymer mortar and concrete under high temperature. **Magnesium**, v. 1, n. 5, p. 384-390, 2012.
- MARTINS, N. P.; **Microestrutura e propriedades mecânicas de argamassas contendo escória de alto forno in natura.** João Pessoa: UFPB, 2016.
- MAZZA, S. C.; PENTEADO, D. D.; SILVOSO, M. M. **Estudo das propriedades mecânicas e da aderência do sistema argamassa de reparo com cimento geopolimérico/substrato de concreto com cimento Portland.** UFBA: MEAU, 2010.
- MEDINA, E. A. **Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e Hidróxido de Cálcio.** 2011. 151p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil e Urbana) - Faculdade de Engenharia, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2011.
- MEFTAH, M. *et al.* Intrinsic parameters involved in the synthesis of metakaolin based geopolymer: Microstructure analysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, p. 946-956, 2016.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. **Concreto: Microestrutura, propriedades e materiais.** 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2014.
- MELO, J. P. **Incorporação de cal em misturas cimentícias com elevados teores de adições minerais.** 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Minho, Braga, 2012.
- MENDONÇA, C. M. **Activação alcalina e inertização de resíduos industriais.** Aveiro, Portugal: Universidade de Aveiro, 2007.
- MOREIRA, C. C. Características e desempenho da escória de alto forno como agregado para utilização em camadas granulares de pavimentos. *In: REUNIÃO ANUAL DE PAVIMENTAÇÃO. 37.; ENCONTRO NACIONAL DE CONSERVAÇÃO RODOVIÁRIA.* 11, Belo Horizonte, MG, 2006. **Proceedings ...** Belo Horizonte: [s. n.], 2006.
- MUÑIZ-VILLARREAL, M. S. *et al.* The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. **Materials Letters**, v. 65, n. 6, p. 995-998, 2011.

- MUSIL, S. S.; KUTYLA, G. P.; KRIVEN, W. M. The effect of basalt chopped fiber reinforcement on the mechanical properties of potassium based geopolymer. **ICeram. Eng. Sci. Proc**, v. 33, p. 31-42, 2012
- NATH, P.; SARKER, P. K. **Effect of GGBFS on setting, workability and early strength properties of fly ash geopolymer concrete cured in ambient condition.** *Construction and Building materials*, v. 66, p. 163-171, 2014.
- NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto.** 2. ed. São Paulo: Pini, 1997.
- NGUYEN, T. T. *et al.* A micromechanical investigation for the effects of pore size and its distribution on geopolymer foam concrete under uniaxial compression. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 209, p. 228-244, 2019.
- NITA, C.. **Utilização de pozolanas em compósitos de cimento reforçados com fibra de celulose e PVA.** 2006. 128f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 2006.
- ASTM. ASTM C20-00 (2015), Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015.
- OSÓRIO, P. D. **Concepção de um saferoom anti-tornado em betão geopolimérico.** 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade do Minho, Braga, 2007.
- OZER, I.; SOYER-UZUN, S. Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 10192-10198, 2015.
- PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Investigations about the effect of aggregates on strength and microstructure of geopolymeric mine waste mud binders. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 6, p. 933-941, 2007.
- PACHECO-TORGAL, F.; GOMES, J. P.; JALALI, Said. **Ligantes geopoliméricos: uma alternativa ambiental ao cimento Portland no contexto da economia do carbono.** Cidade: Associação Portuguesa das Empresas de Betão Pronto - APEB, 2005.
- PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S. Influence of sodium carbonate addition on the thermal reactivity of tungsten mine waste mud based binders. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 1, p. 56-60, 2010.
- PAIVA, M. D. **Otimização e análise mecânica de pastas geopoliméricas para uso em poços sujeitos à injeção cíclica de vapor.** 2008. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.
- PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 8, p. 1323-1329, 1999.
- PAN, Z.; SANJAYAN, J. G.; COLLINS, F. Effect of transient creep on compressive strength of geopolymer concrete for elevated temperature exposure. **Cement and Concrete Research**, v. 56, p. 182-189, 2014.
- PART, W. K.; RAMLI, M.; CHEAH, C.. An overview on the influence of various factors on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by-products. **Construction and Building Materials**, v. 77, p. 370-395, 2015.
- PERERA, D. S. *et al.* Influence of curing schedule on the integrity of geopolymers. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 3099-3106, 2007.
- PINTO, A. T. **Introdução ao estudo dos geopolímeros.** Trás-Os-Montes E Alto Douro: Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 2006.
- PINTO, A. T. **Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metacaolino.** Cidade: Editora, 2004.
- PODE, R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass powerplant. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1468-1485, 2016

- PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 40-48, 2018.
- PROVIS, J. L. *et al.* X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 6, p. 855-864, 2012.
- PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 12, p. 3075-3085, 2005.
- PROVIS, J. L.; BERNAL, S. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, n. 1, p. 140205180727009, 2014.
- PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. (Ed.). Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications. **Elsevier**, 2009.
- PRUDDHOMME, E.; AMBROISE, J. Impact of alkaline solution and curing temperature on microstructure and mechanical properties of alkali-activated blast furnace slag. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED CERAMICS AND COMPOSITES*. 39., Hoboken, NJ, 2015. **Proceedings ... Developments in strategic ceramic materials: A collection of papers** Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2015. P. 61-75.
- PTÁČEK, P. *et al.* The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique. **Nome da Revista**, v. 208, p. 20-25, 2011.
- QURESHI, M. N.; GHOSH, S. Workability and setting time of alkali activated blast furnace slag paste. **Advances in Civil Engineering Materials**, v. 2, n. 1, p. 62-77, 2013.
- RAMOS, G. A. **Cimento Geopolimérico contendo resíduo do polimento de placas cerâmicas**. 2017. 166f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2017.
- RANGEL, G. P. **Estudo da viabilidade tecnológica de argamassas ativadas por NaOH ou KOH**. Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, p. 1-109, 2017.
- RANJBAR, N.; ZHANG, M. Fiber-reinforced geopolymer composites: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 107, p. 103498, 2020.
- RAPHAËLLE, P.; MARTIN, C.; RAPHAËL, B. Influence of the initial water content in flash calcined metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 201, p. 421-429. 2019.
- REIG, L. *et al.* Influence of calcium additions on the compressive strength and microstructure of alkali-activated ceramic sanitary-ware. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 7, p. 3094-3104, 2018.
- REIG, L. *et al.* Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 98-106, 2013.
- REPETTE, W. L. Cimentos especiais de base mineral. *In: ISAIA, G. C. Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais*. 2. ed. São Paulo: IBRACON. v. 2, p.825-862, 2010.
- RICKARD, W.; RIESSEN, A.; WALLS, P. Thermal character of geopolymers synthesized from class F fly ash containing high concentrations of iron and  $\alpha$ -quartz. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 7, n. 1, p. 81-88, 2010.
- ROCHA, T. S. **Argamassas geopoliméricas com diferentes ativadores alcalinos e seus comportamentos frente à elevação de temperatura**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, 2017.
- RODGERS, L. Climate change: The massive CO2 emitter you may not know about. **BBC NEWS Scienci**, 17 dez. 2018. Disponível em: <https://www.bbc.com/news/science-environment-46455844>. Acesso em: 20 nov. 2021.

- ROMAGNOLI, M.; LEONELLI, C.; KAMSE, E.; GUALTIERI, M. L. Rheology of morphology and shear bond strength analysis of geopolymers: Implications for oil and gas well cementing applications. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 38, p. 323-332, 2017.
- ROVNANÍK, P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 7, p. 1176-1183, 2010.
- ROY, D. M. Alkali-activated cements opportunities and challenges. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 2, p. 249-254, 1999.
- SALEHI, S.; KHATTAK, M. J.; BWALA, A. H.; KARBALAEI, F. S. Characterization, and rice husk ash to sustainable geopolymer production. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 146 - 155, 2017.
- SANTA, R. A. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da industrial de papel**. 2012. 135 f. Dissertação (Mestrado em XXXXXX) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- SANTA, R. A.; BERNARDIN, A. M.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C. Geopolymer synthesized from bottom coal ash and calcined paper. **Journal of Cleaner Production**, p. 302- 307, 2013.
- SANTOS, K. C. *et al.* Formação de mulita a partir de composições de alumina com diferentes tamanhos de partículas e caulim. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 3, 2016.
- SANTOS, P. S.; TOLEDO, S. P.; SANTOS, H. S. Caulins Haloisíticos das regiões sudeste e sul do Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 1, p. 14-20, 2009.
- SARKAR, M.; DANA, K.; DAS, S. Microstructural and phase evolution in metakaolin geopolymers with different activators and added aluminosilicate fillers. **Journal of Molecular Structure**, v. 1098, p. 110-118, 2015.
- SCHWITZKY JUNIOR, V. *et al.* **Desenvolvimento de geopolímeros leves reforçados com fibras de vidro**. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências Mecânicas) - Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2022.
- SHAIKH, F.; HAQUE, S. Behaviour of carbon and basalt fibres reinforced fly ash geopolymer at elevated temperatures. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 12, n. 1, p. 1-12, 2018.
- SHARP, J. H.; GARTNER, E. M.; MACPHEE, D. E. Novel cement systems (sustainability). Session 2 of the fred glasser cement science symposium. **Advances in Cement Research**, v. 22, n. 4, p. 195-202, 2010.
- SHI, C.; JIMÉNEZ, A. F.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 750-763, 2011.
- SHORT, N. R.; PURKISS, J. A.; GUISE, S. E. Assessment of fire damaged concrete using colour image analysis. **Construction and Building Materials**, v. 15, n. 1, p. 9-15, 2001.
- SILVA, J. V. **Síntese e caracterização de geopolímeros macroporosos com uso de peróxido de hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.
- SILVA, R. H. **Incorporação de matérias primas alternativas em Massas cerâmicas para grés sanitário**. 2018. 101f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2018.
- SILVA, R. H. **Incorporação de resíduo pós-sinterização da indústria de cerâmica hidrosanitária a sua própria formulação**. 2012. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2012

- SILVERSTRIM, T.; ROSTAMI, H.; LARRALDE, J.; SAMADI, A. Fly ash ementitious material and method of making a product. **US Patent 5.601.643**, 11 fev. 1997.
- SIMÕES, A. *et al.* **Ciência e engenharia de materiais de construção**. São Paulo: IST Press, 2012.
- SIQUEIRA, H. C. *et al.* **Penetração de cloretos em concretos compostos com cimento Portland branco e escória de alto forno, ativados quimicamente**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de XXXXXXXX, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.
- SKAF, T. B. **Influência de matérias-primas na microestrutura e resistência de compósitos geopoliméricos**. 2008. 118f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia – IME, Cidade, 2008.
- SONAFRANK, C. Investigating 21st century cement production in interior Alaska using Alaskan resources. **Cold Climate Housing Research Center**, v. 12409, 2010.
- SOUZA, M. T. **Substituição parcial de metacaulim por resíduo de cerâmica hidrossanitária para produção de geopolímeros**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2021.
- STEINEROVA, M. Mechanical properties of geopolymer mortars in relation to their porous structure. **Ceramics-Silikáty**, v. 55, n. 4, p. 362-372, 2011.
- STEINS, P. **Influence des paramètres de formulation sur la texturation et la structuration des géopolymères**. 2014. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade de Limoges, Limoges, 2014.
- TALLING, B. **Geopolymers give fie safety to cruise ships**. Geopolymers. Melbourne, Australia: Turn Potential into Profi, 2002.
- TCHAKOUTÉ, H. K. *et al.* Synthesis of sodium waterglass from white rice husk ash as an activator to produce metakaolin-based geopolymer cements. **Journal of Building Engineering**, v. 6, p. 252-261, 2016.
- TORRES-CARRASCO, M.; PUERTAS, F. Waste glass in the geopolymer preparation. Mechanical and microstructural characterisation. **Journal of Cleaner Production**, v. 90, p. 397-408, 2015.
- TÜRKER, H. T. *et al.* Microstructural alteration of alkali activated slag mortars depend on exposed high temperature level. **Construction and Building Materials**, v. 104, p. 169-180, 2016.
- TURKEY, F. A. *et al.* A review-Behaviour of geopolymer concrete to high temperature. 2021. **Proceedings ...** Cidade: Editora, 2021.
- UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **Título do texto**. Ano. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/cement-statistics-and-information> . Acesso em: 20 nov. 2021.
- VALADARES, J. *et al.* **Síntese e caracterização de geopolímeros macroporosos com uso de peróxido de hidrogênio**. 2019. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.
- VALCKE, S. L. *et al.* FT-IR and <sup>29</sup>Si-NMR for evaluating aluminium-silicate precursors for geopolymers. **Materials and Structures**, v. 48, n. 3, p. 557-569, 2015.
- VAN DEVENTER, J. S. *et al.* Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 1, p. 145-155, 2010.
- VAN DEVENTER, J. S.; JOHN, L.; PROVIS; DUXSON, P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. **Minerals Engineering**, v. 29, p. 89-104, 2012.

- VAN JAARSVELD, J. G.; VAN DEVENTER, J. S.; LORENZEN, L. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications. **Minerals Engineering**, v. 10, p. 659-669, 1997.
- VAN JAARSVELD, J. G.; VAN DEVENTER, J. S.; LUKEY, G. C. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash-and kaolinite-based geopolymers. **Chemical Engineering Journal**, v. 89, n. 1-3, p. 63-73, 2002.
- VASSALO, E. A. **Obtenção de geopolímeros a partir de metacaulim ativado**. 2013. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
- VIAL, C. **Étude de l'activation du laitier de haut-fourneau pour le développement d'éco-matériaux de construction**. Insa de Lyon, Lyon: Editora, 2015.
- WALLAH, S.; RANGAN, B. V. **Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: long-term properties**. Cidade: Editora, 2006.
- WANG, H.; LI, H.; YAN, F. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 268, n. 1-3, p. 1-6, 2005.
- WANG, J. W.; CHENG, T. W. Production geopolymer materials by coal fly ash. *In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON EAST ASIAN RESOURCES RECYCLING TECHNOLOGY. 7.*, 2003. Cidade. **Proceedings ...** Cidade: Editora, 2003. p. 266.
- WAZIEN, A. Z. *et al.* Potential of geopolymer mortar as concrete repairing materials. Materials Science Forum. **Trans Tech Publications Ltd**, p. 382-387, 2016.
- WEIL, M.; DOMBROWSKI, K.; BUCHWALD, A. Development of geopolymers supported by systems analysis. *In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM. NON-TRADITIONAL CEMENT & CONCRETE. 2.*, 2005, Cidade. **Proceedings ...** Cidade: Editora, 2005. p. 25-31.
- WENG, L. *et al.* Effects of aluminates on the formation of geopolymers. **Materials Science and Engineering**, v. 117, n. 2, p. 163-168, 2005.
- WHITE, C. E. *et al.* The effects of temperature on the local structure of metakaolin-based geopolymer binder: A neutron pair distribution function investigation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 10, p. 3486-3492, 2010.
- XIE, N.; BELL, J. L.; KRIVEN, W. M. Fabrication of structural leucite glass-ceramics from potassium-based geopolymer precursors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 9, p. 2644-2649, 2010.
- XIE, Z.; XI, Y. Hardening mechanisms of an alkaline-activated class F fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 1245-1249, 2001.
- XU, H. **Geopolymerisation of aluminosilicate minerals**. (2002). Tese (PhD em Engenharia) - University of Melbourne, Melbourne, 2002.
- XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. Geopolymerisation of multiple minerals. **Minerals Engineering**, v. 15, n. 12, p. 1131-1139, 2002a.
- XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. **International Journal of Mineral Processing**, v. 59, n. 3, p. 247-266, 2000.
- YAO, X. *et al.* Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 493, n. 1-2, p. 49-54, 2009.
- YIP, C. K. *et al.* Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 10, p. 979-985, 2008.
- YODSUDJAI, W. *et al.* **Testing of geopolymer mortar properties for use as a repair material**. Cidade: American Ceramic Society, Inc., 2010.
- YUAN, J. *et al.* Effect of curing temperature and SiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O molar ratio on the performance of metakaolin-based geopolymers. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 16184-16190, 2016.

- ZHANG, G.; HE, J.; GAMBRELL, R. P. Synthesis, characterization, and mechanical properties of red mud-based geopolymers. **Transportation Research Record**, v. 2167, n. 1, p. 1-9, 2010.
- ZHANG, H. *et al.* Deterioration of ambient-cured and heat-cured fly ash geopolymer concrete by high temperature exposure and prediction of its residual compressive strength. **Construction and Building Materials**, v. 262, p. 120924, 2020.
- ZHANG, H. Y.; LIU, J. C.; WU, B. Mechanical properties and reaction mechanism of one-part geopolymer mortars. **Construction and Building Materials**, v. 273, p. 121973, 2021.
- ZHANG, P. *et al.* A review on properties of fresh and hardened geopolymer mortar. **Composites Part B: Engineering**, v. 152, p. 79-95, 2018.
- ZHANG, S.; GONG, K.; LU, J. Novel modification method for inorganic geopolymer by using water soluble organic polymers. **Materials Letters**, v. 58, n. 7-8, p. 1292-1296, 2004.
- ZHANG, Y. *et al.* Effects of activator types on degradation mechanisms of metakaolin geopolymer mortars exposed to high temperature. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 32, n. 12, p. 04020369, 2020a.
- ZHANG, Z. *et al.* Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence. **Cement and Concrete Research**, v. 64, p. 30-41, 2014.
- ZHANG, Z., WANG, H., PROVIS, PROVIS; J. L. Quantitative study of the reactivity of fly ash in geopolymerization by FTIR. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, v. 1, n. 4, p. 154-166, 2012a
- ZHANG, Z.; PROVIS, PROVIS; J. L.; REID, A.; WANG, H. Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction. **Construction and Building Materials**, v. 56, p.113-127, 2014
- ZHANG, Z.; WANG, H.; PROVIS, PROVIS; J. L.; BULLEN, F.; REID, A.; ZHU, Y. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. **Thermochimica Acta**, v. 539, p. 23- 33, 2012b.