



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E ENGENHARIAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**  
**CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE MARABÁ**

JAILES DE SANTANA MOURA

**DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE CINZA DE  
OLARIA, REFRAATÁRIO DOLOMÍTICO *POST-MORTEM* E  
METACAULIM**

Marabá-PA

2014

JAILES DE SANTANA MOURA

**DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE CINZA DE  
OLARIA, REFRAATÁRIO DOLOMÍTICO *POST-MORTEM* E  
METACAULIM**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Faculdade de Engenharia  
de Materiais da Universidade Federal do  
Sul e Sudeste do Pará – UNIFESSPA,  
em cumprimento às exigências para  
obtenção do grau de Bacharel em  
Engenharia de Materiais. Orientador:  
Prof. Dr. Elias Fagury Neto.

Marabá-PA

2014

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**  
**Biblioteca II da UNIFESSPA. CAMAR, Marabá, PA**

Moura, Jailes de Santana

Desenvolvimento de geopolímero a partir de cinza de olaria, refratário dolomítico *post-mortem* e metacaulim / Jailes de Santana Moura; Orientador: Prof. Dr. Elias Fagury Neto. – Marabá, 2014.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Campus Universitário de Marabá, Instituto de Geociências e Engenharias, Faculdade de Engenharia de Materiais, Curso de Engenharia de Materiais, Marabá, 2014

1. Cimento – Indústria. 2. Geopolímero. 3. Aquecimento global. I. Fagury Neto, Elias, orient. II. Título.

CDD: 22. ed.: 620.11

JAILES DE SANTANA MOURA

**DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE CINZA DE  
OLARIA, REFRAATÁRIO DOLOMÍTICO *POST-MORTEM* E  
METACAULIM**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Faculdade de Engenharia  
de Materiais da Universidade Federal do  
Sul e Sudeste do Pará – UNIFESSPA,  
em cumprimento às exigências para  
obtenção do grau de Bacharel em  
Engenharia de Materiais. Orientador:  
Prof. Dr. Elias Fagury Neto.

Data de aprovação: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Conceito: \_\_\_\_\_

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Elias Fagury Neto - Orientador  
Faculdade de Engenharia de Materiais – UNIFESSPA

---

Prof. Esp. Márcio Paulo de Araújo Mafra - Membro  
Faculdade de Engenharia de Materiais – UNIFESSPA

---

Prof<sup>a</sup>. Eng. Carlos Vinicius de Paes Souza – Membro  
Faculdade de Engenharia de Materiais– UNIFESSPA

Para minha Mãe, meu coração, meu Pai, minha  
consciência, meu Irmão, minha força e a todos da minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por todas as oportunidades.

A minha família, por sua compreensão e dedicação perante a mim, e pelos seus carinhos e amor. E um agradecimento especial para minha tia, que acreditou em mim, Sônia de Moura.

Obrigado a todos os meus amigos, por me aguentarem, Igor, Lucas, Neto, Walter, Matheus Fernando, André, Ítalo, Rita, José, Raylison, Charles e Bruno. Para meus bons e velhos amigos de Fortaleza, Henrique, Adriano, Daniel, Prudêncio, Carlos e a todos do meu 1º ano do ensino médio, sala C, o melhor de todos, imensas saudades. A todos da sala de Engenharia de Materiais 2010, Fernanda, Camila, Renan, Amanda, Kaline, Nayara, bombeira do mal, Sorato, Jhemison, Guilherme, Rogério.

Minha namorada, que me ajuda e me compreende mesmo quando estou errado, por ser minha companheira, amiga, amante, por ser a lua da minha vida.

Ao meu orientador, Elias Fagury, por ser um exemplo de professor. Um especial para o melhor professor, Mafra, e também para o Professor Adriano e a todos do curso de Engenharia de Materiais, professores e alunos.

À todos que me ajudaram direta ou indiretamente!

“Arrancará os dentes do dragão e cairás aos  
pés os leões.”

(Alexandre Dumas)

## RESUMO

O presente trabalho concentrou-se no estudo e desenvolvimento de um material com propriedades cimentícias. Trata-se de um polímero inorgânico, formado pela ativação de aluminossilicatos ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) amorfos, que reagem em um meio fortemente alcalino, chamado geopolímero. Resíduos vêm sendo amplamente empregados no desenvolvimento de geopolímeros. Neste sentido as matérias-primas utilizadas foram cinzas de olaria (COL) e o refratário dolomítico *post-mortem* (RDPM), como fonte de sílica e cálcio; respectivamente, e o meio alcalino foi hidróxido de sódio (NaOH), utilizado como ativador. Para aumentar as propriedades reativas da cinza de olaria junto com o RDPM foi adicionado metacaulim, obtido através da calcinação do caulim *flint* de Paragominas a  $550^\circ\text{C}$ . As matérias-primas e as amostras geopoliméricas passaram por caracterização e, as principais análises envolvidas no processo, foram: fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e a análise térmica diferencial (ATD). Também foram realizados ensaios de densidade aparente, apresentando densidades de acordo com dados encontrados na literatura, e o ensaio de resistência à compressão, para avaliar o grau de polimerização, uma vez que, quanto mais polimerizada estiver a estrutura, maior será a resistência. Com 3 dias de cura as pastas geopoliméricas atingiram resistências à compressão de até 11 megapascais (MPa) e, com 28 dias de cura, aproximadamente, 25 MPa. Os melhores resultados foram obtidos através da Formulação II, com razão Si/Al de 6:1. Os resultados obtidos através das análises de caracterização das amostras foram satisfatórios e demonstraram que as matérias-primas, COL, RDPM e metacaulim, quando ativados com hidróxido de sódio, são uma alternativa viável para a produção de materiais geopoliméricos.

Palavras chaves: ativação alcalina, cinza de olaria, refratário dolomítico *post-mortem*, geopolímero.



## ABSTRACT

This work focused on studying and developing a material with cementitious properties. This is an inorganic polymer formed by the activation of aluminosilicate ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ) amorphous, which react in a strongly alkaline medium, called geopolymer. Waste have been widely used in the development of geopolymers. In this sense the raw materials used were pottery ash (COL) and dolomite refractory *post-mortem* (RDPM) as a source of silica and calcium; respectively and the alkaline medium is sodium hydroxide (NaOH) used as an activator. To increase the reactive properties of pottery ash along with RDPM was added metakaolin, obtained by calcination of *flint* kaolin Paragominas at  $550^\circ\text{C}$ . The raw materials, and samples geopolymeric undergone characterization and the main analysis involved in the process were: X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG) and differential thermal analysis (DTA). Also apparent density tests were performed, with densities according to literature data, and the compressive strength tests to evaluate the degree of polymerization, since the more the structure is polymerized, the greater the resistance. With 3 days of curing the geopolymeric folders reached compressive strength of up to 11 megapascals (MPa) and with 28 days of curing approximately 24 MPa. The best results were obtained by formulation II, with a Si/Al ratio of 6:1. The characterization results obtained from the analyzes of the samples were satisfactory and showed that the raw materials, COL, metakaolin and RDPM, when activated with sodium hydroxide, are a viable alternative for the production of geopolymeric materials.

Keywords: alkaline activation, ash pottery, dolomite refractory *post-mortem*, geopolymer.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática dos polissialatos. ....	21
Figura 2 - Esquema do mecanismo de geopolimerização.....	23
Figura 3 - mistura manual da pasta geopolimérica.....	33
Figura 4 - Moldagem das amostras e identificação.....	34
Figura 5 - Aferição de medidas após a cura em diferentes idades.....	35
Figura 6 - ATD/TG do caulim.....	39
Figura 7 - ATD/TG do RDPM. ....	40
Figura 8 - ATD/TG da cinza de olaria.....	41
Figura 9 - Difratoograma de raios-X do metacaulim.....	42
Figura 10 - Difratoograma de raios-X do RDPM. C - calcita; Mt - magnetita; Pe – periclásio; L - CaO; B - brucita; Q - quartzo. ....	42
Figura 11 – Difratoograma de raios-X da COL. Q – quartzo; Cr – cristobalita; H – hematita; C – cal. ....	43
Figura 12 - Difratoograma de raios-X da Formulação I. Q - Quartzo; B - Brucita; Tr - Trona; SSH - silicato de sódio hidratado; CSH - Silicato de cálcio hidratado. ....	44
Figura 13 - Difratoograma de raios-X da Formulação II. Q - Quartzo; F - Faujasita-Na; Y - Silicato de cálcio e alumínio hidratado; X - Silicato de sódio e alumínio hidratado. ....	44
Figura 14 - Difratoograma de raios-X da Formulação III. Q - Quartzo; F - Faujasita-Na; X - Silicato de cálcio e alumínio hidratado; Y - Silicato de sódio e alumínio hidratado; SC - Carbonato de sódio. ....	45
Figura 15 - Difratoograma de raios-X da Formulação III. Q - Quartzo; Z - Hidróxido de silicato de alumínio; W - Silicato de sódio e alumínio hidratado; SC - Carbonato de cálcio. ....	45
Figura 16 - Curvas ATD/TG do geopolímero I.....	48
Figura 17 - Curvas ATD/TG do geopolímero II.....	49
Figura 18 - Curvas ATD/TG do geopolímero III.....	49
Figura 19 - Curvas ATD/TG do geopolímero IV. ....	50
Figura 20 - Resultados das resistências à compressão em relação com o tempo de cura de 3, 7 e 28 dias.....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações de materiais geopoliméricos com base da proporção atômica de sílica para alumina. ....	25
Tabela 2 - Materiais utilizados no sistema geopolimérico e as respectivas procedências. ....	30
Tabela 3 - Composição dos geopolímeros sintetizados. ....	33
Tabela 4 - Razões molares dos geopolímeros sintetizados. ....	34
Tabela 5 - Composição química do metacaulim, refratário dolomítico post-mortem e cinza de olaria. ....	38
Tabela 6 - Densidade aparente dos geopolímeros sintetizados. ....	51

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ATD	Análise Térmica Diferencial
ASTM	American Society for Testing and Materials
COL	Cinza de Olaria
CPC	Cimento Portland comum
DRX	Difração de Raios-X
FRX	Fluorescência de Raios-X
FEA	Forno Elétrico a Arco
FP	Forno Panela
LC	Lingotamento Contínuo
MPa	Megapascal
MRC	Módulo de Ruptura à Compressão
RDPM	Refratário Dolomítico <i>Post-Mortem</i>
SINOBRAS	Siderúrgica Norte Brasil
TG	Análise Termogravimétrica
$\mu\text{m}$	micrômetro
$\text{g}/\text{cm}^3$	grama por centímetro cúbico
$\alpha$	Alpha
$\beta$	Beta
NaOH	Hidróxido de sódio
KOH	Hidróxido de potássio
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Brucita
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Portlandita

$\text{CaCO}_3$	Calcita
$\text{MgCO}_3$	Magnetita
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono
Si	Silício
Al	Alumínio
M	Molar
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Hematita
MnO	Óxido de manganês
$\text{Na}_2\text{O}$	Óxido de sódio
CaO	Óxido de cálcio
MgO	Óxido de magnésio
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Alumina
$\text{SiO}_2$	Quartzo ou óxido de silício
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
Si-O-Al	Polissialato (PS)
Si-O-Al-O-Si-O	Polissialato-siloxo (PSS)
Si-O-Al-O-Si-O-Si-O	Polissialato-disiloxo (PSDS)
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Caulim
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Metacaulim

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	16
<b>2. OBJETIVOS</b>	18
2.1. Objetivo geral	18
2.2. Objetivo específico	18
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	19
<b>3.1. Geopolímeros</b>	19
3.1.1. <i>Estrutura dos Geopolímeros e Geopolimerização</i>	20
3.1.2. <i>Geopolímeros contendo cálcio</i>	23
3.1.3. <i>Aplicações dos geopolímeros</i>	24
<b>3.2. Refratário dolomítico <i>post-mortem</i> (RDPM)</b>	26
<b>3.3. Cinza de olaria (COL)</b>	27
<b>3.4. Metacaulim</b>	28
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	30
<b>4.1. Matérias primas</b>	30
4.1.1. <i>Metacaulim</i>	30
4.1.2. <i>Refratário dolomítico <i>post-mortem</i> (RDPM)</i>	30
4.1.3. <i>Cinza de olaria (COL)</i>	31
4.1.4. <i>Solução alcalina</i>	31
<b>4.2. Equipamentos e vidrarias</b>	31
<b>4.3. Métodos experimentais</b>	31
4.3.1. <i>Calcinação das fontes aluminossilicato e cálcio</i>	31
4.3.2. <i>Síntese das pastas de cimento geopolimérico</i>	32
<b>4.4. Caracterização do geopolímero</b>	35
4.4.1. <i>Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X</i>	35
4.4.2. <i>Análises Térmicas</i>	36
4.4.3. <i>Difratometria de raios-X</i>	36
4.4.4. <i>Densidade aparente</i>	37
4.4.5. <i>Módulo de Ruptura à Compressão</i>	37
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	38
<b>5.1. Caracterização das matérias-primas</b>	38
5.1.1. <i>Análise química</i>	38
5.1.2. <i>Análise térmica diferencial-termogravimétrica (ATD/TG)</i>	39

5.1.3. <i>Análise mineralógica por difração de raios-X</i> .....	41
<b>5.2. Caracterização do geopolímero obtido</b> .....	<b>43</b>
5.2.1. <i>Análise mineralógica</i> .....	43
5.2.2. <i>Análises térmicas diferencial-termogravimétrica (ATD/TG)</i> .....	47
5.2.3. <i>Ensaio densidade aparente</i> .....	50
5.2.4. <i>Caracterização mecânica</i> . .....	51
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>54</b>
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>56</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A mudança climática devido ao aquecimento global e proteção do meio ambiente tornou-se grandes preocupações. O aquecimento global é causado pela emissão de gases de efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), para a atmosfera pelas atividades humanas. Entre os gases de efeito estufa, o CO<sub>2</sub> contribui com cerca de 65% do aquecimento mundial. (RANGAN, 2014).

Segundo Davidovits (2002a), devido ao uso exponencial do concreto, a produção de cimento aumentou a uma velocidade muito mais elevada do que concentração atmosférica de CO<sub>2</sub>, ou seja, que todas as grandes emissões de CO<sub>2</sub> causadas por atividades humanas, tais como energia e transporte. Vários esforços estão em curso para abordar esta questão. Estes incluem a utilização de materiais complementares de cimentação, como cinzas volantes, sílica ativa, escória de alto-forno, a cinza de casca de arroz e metacaulim, e o desenvolvimento de ligantes alternativos ao cimento Portland. (RANGAN, 2014).

O cimento geopolimérico é um material inovador e uma verdadeira alternativa ao Cimento Portland Comum (CPC) para uso em infraestrutura de transporte, construção e outras aplicações. Ele se baseia em materiais naturais ou minimamente processados industrialmente, além de ser muito resistente para muitos dos problemas de durabilidade que podem assolar concretos convencionais. (DAVIDOVITS, 2013).

Riessen (2013) afirma que polímeros inorgânicos ou geopolímeros aluminossilicatos são materiais amorfos que têm o potencial para substituir o Cimento Portland Comum (CPC) como ligantes cimentícios. Vantagens que os geopolímeros têm sobre o CPC incluem; sua elevada resistência à flexão e a compressão, resistência a alta temperatura, e impressionante resistência a ácido. Eles foram considerados como um substituto para CPC em aplicações tais como estradas, calçadas, aterros, vigas de ferrovia, canos de esgoto e muros de contenção de terras.

A produção de uma tonelada de cimento geopolimérico gera 0,180 tonelada de CO<sub>2</sub>, em comparação com uma tonelada de CO<sub>2</sub> para uma tonelada de cimento Portland produzido. Cimento geopolimérico gera quase seis vezes menos CO<sub>2</sub> durante a fabricação do que o cimento Portland. Isto significa simplesmente que, nos



países de industrialização recente, seis vezes mais cimento para aplicações de infraestrutura e construção pode ser fabricado, para a mesma emissão de CO<sub>2</sub> do gás do efeito estufa. (DAVIDOVITS, 2002a).

Segundo Severo (2013) os geopolímeros podem ser produzidos a partir de um vasto número de materiais aluminossilicosos e vários tipos de ativadores alcalinos. No entanto, a produção de argamassas geopoliméricas incorporando resíduos industriais vem se destacando nos últimos anos como uma maneira de produzir materiais para a construção civil com menores custos, mas também como uma excelente alternativa para o reaproveitamento de resíduos de forma economicamente viável.

Dentre esses vários materiais a cinza de olaria proveniente da queima de madeiras em fornos de olarias para o cozimento e a produção de cerâmica vermelha (tijolos e telhas), possui um grande potencial para ser adicionada nas pastas geopoliméricas, por apresentar uma estrutura predominante amorfa e uma composição química com grande quantidade de sílica (superior a 60%), apresentando requisitos necessários para que ocorra a reação de geopolimerização. Para aumentar a quantidade de material amorfo na cinza de olaria (COL) e, conseqüentemente, o poder reativo, foram adicionadas proporções de metacaulim, sintetizado a partir da calcinação do caulim *flint* de Paragominas-PA, caulim *in natura*. O refratário dolomítico *post-mortem* (RDPM) por ser uma matéria-prima rica em cálcio, pode ser incluído no material de origem, a fim de acelerar, definir tempo e alterar o regime adotado para a cura da mistura geopolimérica. (RANGAN, 2014; MELO, 2012; SANTA, 2012).

A busca de materiais alternativos tem por objetivo baratear os custos de um processo industrial e reduzir o impacto ambiental. Neste contexto, este trabalho realizou uma pesquisa inovadora de obtenção de um geopolímero utilizando como matérias-primas a COL, metacaulim e o RDPM. Foi avaliado o comportamento físico-químico, microestrutural e mecânico do geopolímero obtido.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

O presente trabalho teve como objetivo principal produzir materiais geopoliméricos a partir de matérias-primas naturais e resíduos industriais.

### **2.2. Objetivo específico**

- ✓ Caracterizar a cinza de olaria, metacaulim e refratário dolomítico *post-mortem*, para avaliar o potencial de ambos para a produção de materiais cimentícios, denominados geopolímeros;
- ✓ Utilizar resíduos industriais, entre eles a COL e o RDPM, para sintetizar novos materiais;
- ✓ Estudar as melhores proporções entre as matérias-primas disponíveis;
- ✓ Caracterizar as amostras geopoliméricas obtidas quanto às suas propriedades físicas e mecânicas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Geopolímeros

De acordo com Pinto (2006) os geopolímeros são polímeros inorgânicos cuja obtenção se dá pela polimerização de matérias-primas naturais de origem geológica contendo aluminossilicatos. Davidovits propôs que um líquido alcalino poderia ser utilizado para reagir com o silício (Si) e o alumínio (Al) em uma fonte de material de origem geológica ou materiais de subproduto, tais como cinzas volantes, escória de alto forno, e cinza de casca de arroz para produzir ligantes. O fato da reação química que ocorre neste caso ser um processo de polimerização, o autor cunhou o termo 'geopolímero' para representar estes produtos. (RANGAN, 2014).

Na década de 50, o pesquisador Vitor Glukhovsky, da Ucrânia, propôs através de seus estudos realizados em amostras de construções antigas um novo ligante desenvolvido por processos alcalinamente ativados. Sendo o primeiro pesquisador a enfatizar que, a partir de transformações geológicas de determinadas rochas vulcânicas em zeólitas, ocorre a formação de rochas sedimentadas em baixa pressão e temperatura. (KOMNITSAS et al. 2007 apud SANTA, 2012). O mesmo pesquisador caracterizou amostras de cimentos antigos através de difratometria de raios-X, microscopia ótica e eletrônica, entre outras técnicas; resultando na detecção de fases cristalinas de géis de silicatos de cálcio semelhantes às fases dos cimentos modernos do tipo Portland. (SANTA, 2012).

A partir de suas descobertas Glukhovsky sintetizou um material com propriedades cimentícias. "Solo Cimento" foi o nome que o cientista atribuiu ao novo ligante produzido; "solo" por sua semelhança com rochas naturais e "cimento" por possuir propriedades ligantes. Os primeiros "solos-cimentos" obtidos por Glukhovsky eram sintetizados utilizando resíduos industriais com quantidades atrativas de álcalis e aluminossilicatos moídos. (TORGAL et al., 2008 apud SANTA, 2012). Segundo Pinto (2004), os "solos-cimentos" são compostos ricos em cálcio em conjunto com fontes de aluminossilicatos, com significativa quantidade de álcalis principalmente provindos

de óxido de sódio e potássio e sua composição química pode ser descrita pela fórmula:  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .

Em meados da década de 1970, o cientista Joseph Davidovits, devido a vários incêndios catastróficos na França, que envolveu plástico orgânico comum, teve a iniciativa de formular materiais resistentes ao fogo, assim iniciando as suas pesquisas sobre materiais inorgânicos. Estudou alguns fragmentos de Pirâmides do Egito, bem como algumas amostras de Jericó que foram datadas de 7000 a.C., devido apresentarem pouco desgaste e alterações químicas, mesmo sendo expostos a ambientes físicos e agressivos por longos períodos de tempo. Suas pesquisas identificaram concretos elaborados a partir de calcários caulínicos com hidróxido de sódio. Após passarem por análises químicas e mineralógicas, Davidovits constatou que, nas microestruturas dos materiais analisados, existia material amorfo composto de aluminossilicatos. (DAVIDOVITS, 2002b).

Em 1978, o novo material foi formulado e composto por uma fonte de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfos e uma solução alcalina ativadora. Foi então denominado “geopolímero” conforme acima citado, “geo” para simbolizar a semelhança com materiais geológicos e “polímero” baseado na química dos sílico-aluminatos, sendo que, através destes, surgiram os polissialatos, abreviatura de silício-oxo-aluminato (Si-O-Al). (RIESSEN, 2013; SANTA, 2012).

### *3.1.1. Estrutura dos Geopolímeros e Geopolimerização*

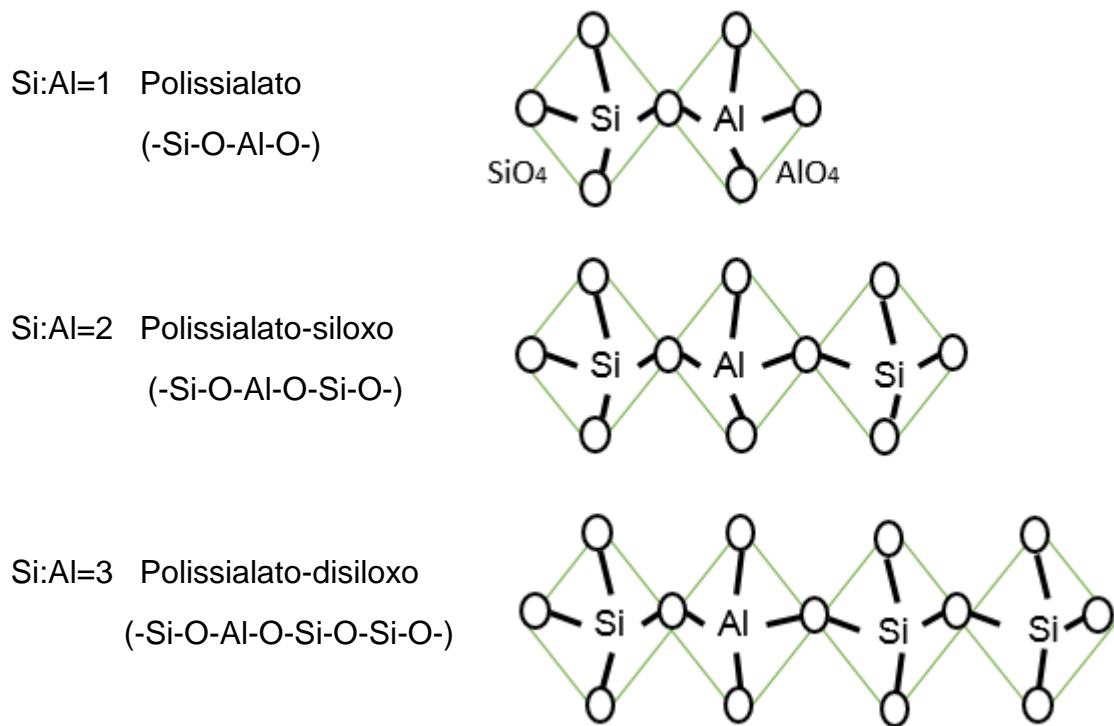
Os geopolímeros podem ser definidos como polímeros inorgânicos em que tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4-}$  e  $\text{AlO}_4^{5-}$  formam uma rede tridimensional ao se ligarem pelo compartilhamento de todos os seus átomos de oxigênio, devendo essa rede ser estabilizada pela presença de cátions monovalentes tais como  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ . Sua síntese se dá a partir das reações entre fontes de sílico-aluminatos em um meio aquoso e alcalino, sendo que a estrutura do sólido obtido varia entre completamente amorfa a semicristalina. (BITENCOURT, 2007).

Davidovits (1994 apud VASSALO, 2013) afirma que a estrutura dos polissialatos representa polímeros naturais resultantes da reação chamada de

geosíntese - ciência para produção de rocha artificial à temperatura abaixo de 100°C com o objetivo de obter características naturais como dureza, durabilidade e estabilidade térmica. A reação de geosíntese induz o alumínio por ativação alcalina em uma estrutura de matriz silicosa. Segundo Pinto (2007) a reação da geosíntese, manifesta-se em abundância na natureza.

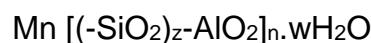
Essa transformação baseia-se na organização e arranjo tridimensional em que os átomos de silício (Si) alternam com os de alumínio em coordenação tetraédrica, compartilhando os oxigênios. (VASSALO, 2013). Através da razão Si/Al os arranjos são formados, tais arranjos são representados na Figura 1 abaixo:

Figura 1 - Representação esquemática dos polissialatos.



Fonte: Davidovits, J. (2002).

A fórmula empírica dos polissialatos é dado por:

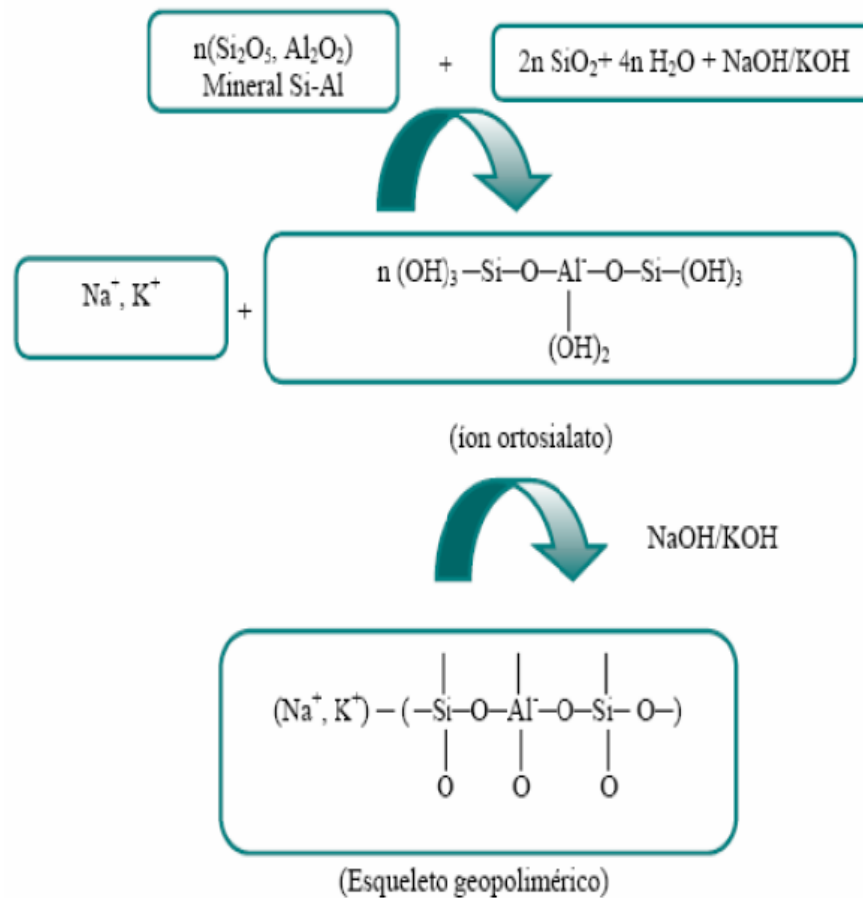


Onde M é um cátion ( $Na^+$ ,  $K^+$  ou  $Ca^+$ ), elemento alcalino e n é o grau de polimerização. O símbolo (-) indica a presença de uma ligação, z é 1,2 ou 3 e w é o grau de hidratação. Quando z é igual a 1 o nome é polissialato (PS), z igual a 2, polissialato-siloxo (PSS), e z igual a 3, polissialato-disiloxo (PSDS). (BARROSO, 2009).

Descrita por diversos pesquisadores (JAARSVELD et al.,1997 e PINTO, 2004 apud VASSALO, 2013), o mecanismo de reação do geopolímero ou geopolimerização (Figura 2) trata-se de um processo exotérmico, devido à policondensação. O mecanismo envolve a dissolução de Al e Si no meio alcalino, onde não só hidrolisa a superfície do material, como também dissolve a pequena quantidade de Al e Si, seguido por uma policondensação, através da reação de condensação, formando um gel que é transformado numa rede tridimensional de estrutura silico-aluminato, a fase gel é altamente reativa e provavelmente produzida pela copolimerização de alumina e sílica individuais dissolvidas pelo hidróxido alcalino das fontes de sílica e alumina. Santa (2012) ainda afirma que a estrutura amorfa dos geopolímeros adquirida devido ao rápido endurecimento da matriz é uma das principais diferenças entre os geopolímeros e a estrutura cristalina das zeólitas.

As soluções alcalinas, são geralmente de sódio ou de potássio. Os mais comuns utilizados na geopolimerização é uma combinação de hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) e silicato de sódio ou silicato de potássio. (RANGAN, 2014).

Figura 2 - Esquema do mecanismo de geopolimerização.



Fonte: Marinho apud Pinto, 2007.

Os geopolímeros são polímeros no sentido específico do termo e, portanto, transformam-se, policondensam e adotam forma, endurecendo rapidamente a baixa temperatura. (PINTO, 2006).

### 3.1.2. Geopolímeros contendo cálcio

Alguns autores defendem que a presença do cálcio aumenta a resistência à compressão devido à formação de uma estrutura compacta, com menor porosidade, se for praticada a baixas temperaturas. (SANTA, 2012).

As escórias pertencem ao grupo dos aluminossilicatos, além da sílica e alumina, são ricas em óxidos de metais alcalino-terrosos (cálcio e magnésio). As escórias básicas, em que a razão  $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$  é superior a 1, são as que

apresentam melhor potencial de reação. Narang e Chopra mostraram que se a razão acima alcançar o valor 1,38 se obtém resistências mecânicas três vezes maiores das que se obtém com a razão igual a 1. Desta forma se compreende a importância da presença de cálcio (e em geral dos óxidos alcalino-terrosos) nestes materiais. (PINTO, 2006).

A fim de acelerar o tempo de pega de um cimento geopolimérico fresco e facilitar a cura à temperatura ambiente, uma proporção pequena de material de fonte rica em cálcio pode ser adicionada à mistura, e também fornece endurecimento e aumento da resistência mecânica. (DAVIDOVITS, 2013).

De acordo com Melo (2011), a presença de cálcio nos geopolímeros resulta no produto cimento geopolimérico. Este material apresenta a mesma aplicação que o cimento Portland, material utilizado pela construção civil mundialmente. Pode assim o substituir, com as vantagens de emitir menos CO<sub>2</sub> em sua fabricação e utilizar matéria-prima abundante e resíduos industriais.

A escolha dos materiais de origem para fazer geopolímeros depende de fatores tais como disponibilidade, custo, tipo de aplicação, e demanda específica dos materiais. (RANGAN, 2014).

### *3.1.3. Aplicações dos geopolímeros*

São materiais que tem uma gama de aplicações ampla e muito variáveis. Tendo em atenção propriedades tão significativas como a resistência mecânica, o baixo módulo elástico ou o excelente comportamento à ação das altas temperaturas. Diversos investigadores têm proposto os mais variados campos de aplicação, como a fabricação de concretos de elevado desempenho, compósitos para revestimentos anti-fogo em aeronaves, restauro de pedras em monumentos, melhoramento de solos, proteção de estruturas degradadas, balística, fabricação de moldes e outros. (PINTO, 2006).

De acordo com Davidovits, materiais geopoliméricos têm uma ampla gama de aplicações no campo da indústria como no automóvel e aeroespacial, fundições e



metalurgia, engenharia civil e plástico indústrias. O tipo de aplicação de materiais geopolimérico é determinada pela estrutura química em termos da proporção atômica Si/Al na polissialato. Davidovits classificou o tipo de aplicação de acordo com a razão Si/Al, tal como apresentado na Tabela 1. Uma baixa relação de Si/Al igual a 1, 2 ou 3, inicia uma rede 3D que é muito rígida, enquanto a proporção Si/Al for superior a 15 fornece um caráter polimérico para o material geopolimérico. Para muitas aplicações no campo de engenharia civil, uma baixa razão Si/Al é apropriado (Tabela 1). (RANGAN, 2014).

Tabela 1 - Aplicações de materiais geopoliméricos com base da proporção atômica de sílica para alumina.

<b>Razão Si/Al</b>	<b>Aplicações</b>
<b>1</b>	- Tijolos; - Cerâmica; - Proteção contra incêndio;
<b>2</b>	- Cimentos e concretos de baixo CO <sub>2</sub> ; - Encapsulamento dos resíduos radioativos e tóxicos;
<b>3</b>	- Compósito de fibra de vidro para proteção contra incêndios; - Equipamentos de fundição; - Compósitos resistentes ao calor, 200°C a 1000°C; - Ferramentas para a aeronáutica processo de titânio;
<b>&gt;3</b>	- Selantes para a indústria, 200°C a 600°C; - Ferramentas para a aeronáutica SPF alumínio;
<b>20 - 35</b>	- Resistentes contra fogo e compósitos de fibras resistentes ao calor.

Fonte: J. Davidovits.

Os avanços nas pesquisas envolvendo materiais poliméricos inorgânicos demonstram algumas das iniciativas da comunidade científica, motivadas pelo interesse em criar novos materiais para serem produzidos de maneira sustentável. (SANTA, 2012).

### 3.2. Refratário dolomítico *post-mortem* (RDPM)

Um breve resumo sobre Aciaria para uma melhor compreensão. O processo de uma aciaria começa no Forno Elétrico a Arco (FEA), no qual é responsável pela fusão da carga metálica sólida (sucata) e da sua junção com o gusa líquido para em seguida promover a descarburização por elevação da temperatura do banho metálico. Tal processo é conhecido como Refino Primário, e em seguida o FEA vaza o metal líquido para a Panela de Aço, também conhecida como Forno Panela (FP), que é responsável pelo ajuste da composição química, ajuste da temperatura, além é claro da adição de elementos de liga, quando necessário, esse processo todo é conhecido como Refino Secundário. E por último a panela de aço é levada para vazar no Lingotamento Contínuo (LC), que consiste em um processo de conformação mecânica, no qual o metal líquido é transformado, via solidificação, em um produto sólido semiacabado.

Segundo Andrade (2009), o revestimento refratário de uma panela de aço é constituído de duas partes: o permanente, constituído por material refratário e isolante, e o de trabalho (ou de desgaste), correspondente à face quente da panela, em contato direto com o aço, constituídos de tijolos que irão variar de acordo com o tipo de aço produzido.

O material usado para a composição da parte de trabalho (ou de desgaste) da panela de aço da maioria das siderúrgicas é o refratário dolomítico. Assim no fim do ciclo de vida de cada panela, esta é levada para a demolição, para remoção dos refratários dolomíticos desgastados (*post-mortem*).

Os materiais refratários devem ser utilizados quando metais não conseguem competir em processos a quente, operacionalmente e economicamente. Sendo sua classe correspondendo ao grupo de materiais cerâmicos que suportam altas temperaturas sem fundir ou deformar e se manter inerte em ambientes severos. (SILVA, 2011).

Segundo os estudos de Silva (2011) os refratários dolomíticos têm como base a doloma de alta pureza, resultado da queima à morte do mineral dolomita. São uma mistura de óxidos CaO e MgO, sendo que sua alta refratariedade é explicada pelo fato do óxido duplo apresentar temperatura de fusão acima de 2300 °C, mas quando

exposto ao ambiente é um material de fácil hidratação. A doloma hidrata devido ao fato de quando é submetida a temperaturas inferiores a 600°C a energia livre do material hidratado  $[MgO.Ca(OH)_2]$  é menor do que a energia livre da doloma, ou seja, a doloma hidratada é mais estável.

Devido sua alta hidratação os tijolos refratários dolomíticos são de difícil reciclagem, poucos estudos abordam essa temática. O presente trabalho possibilita uma alternativa nova para a sua reutilização.

### **3.3. Cinza de olaria (COL)**

Lucena (2007) afirma que as cinzas são os resíduos da combustão de um combustível sólido. Uma grande parcela desses resíduos é produzida pela indústria cerâmica e geralmente são descartadas em terreno, aterros não preparados e lixões provocando a poluição de rios, poluindo os solos e, até mesmo, o ar, prejudicando a qualidade de vida das populações que vivem próximos a estes locais, comprometendo a qualidade do ar e acarretando problemas de saúde pública.

Nos Estados Unidos, cerca de 70% da cinza residual de lenha são depositadas em aterros, 20% está sendo usada como complemento de solos, e os 10% restantes está sendo utilizada em diversas aplicações. (NAIK et al., 2001 apud MELO, 2012).

Segundo Fiern (2002 apud LUCENA, 2007) no Brasil, em torno de 40% da lenha é transformada em carvão vegetal. Tem sua maior utilização no setor residencial com 29%, e depois vem o setor industrial em torno de 23% de consumo nas indústrias alimentícias, bebidas, cerâmicas, papel e celulose.

De acordo com o Ministério de Minas e Energia (Balanço Energético Nacional, 2005) o combustível mais utilizado na indústria cerâmica no ano de 2012 foi a lenha, com 50,1%, seguido do gás natural (23,9%), do óleo combustível (9,2%) e da eletricidade (8,7%). (LUCENA, 2007).

Nas olarias a cinza residual de lenha não possui aplicação alguma, sendo apenas depositada em valas cavadas dentro do terreno da olaria ou deixada ao ar

livre, gerando poluição atmosférica quando seus finos são carregados pelo vento. (MELO, 2012).

Entretanto, Melo (2012) explica que a cinza residual de lenha apresenta potencial para ser aplicada como material pozolânico, indicando-a para concretos de média a baixa resistência, para produtos de alvenaria (como as argamassas e na fabricação de cerâmicas), para materiais de base ou para pavimentos de concreto compactados com rolo e para cimentos misturados.

KNEISS et al. (2003 apud LUCENA, 2007), estudaram a influência da adição de cinzas de carvão mineral nas propriedades físicas e mecânicas de materiais cerâmicos usados em revestimentos. Estes pesquisadores observaram que adições de até 15% não promoveram variações significativas nas propriedades do material cerâmico e que teores mais elevados até favorecem o desempenho mecânico dos materiais estudados.

### **3.4. Metacaulim**

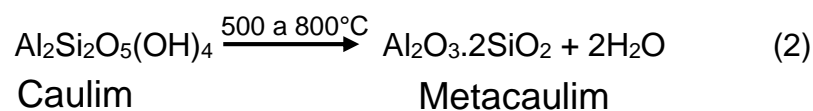
Metacaulim, precede do termo “meta”, que significa mudança e “caulim”, originado do termo chinês “Kauling”, ou “colina alta” que se refere a uma colina de Jauchau Fu, onde o material obtido é formado pela caulinita, apresentando cor branca ou quase branca devido ao baixo teor de ferro. (VASSALO, 2013).

Segundo Rocha (2005 apud D'AGUIAR, 2012), o Metacaulim é um material predominantemente amorfo, ou seja, apresenta pouca ou nenhuma organização cristalina, e provém da desidroxilação do caulim. Considerado um material pozolânico, seu uso tornou-se bastante frequente na indústria cimenteira.

A caulinita, o mineral de argila que é o principal constituinte do caulim, é estruturalmente caracterizada pela justaposição de duas lâminas T-O (tetraédrica de silício e octaédrica de alumínio e/ou magnésio). Na lâmina octaédrica, o alumínio está em coordenação com 2 átomos de oxigênio e 4 hidroxilos OH e apresenta um comportamento estável. (PINTO, 2006). Para que a argila caulínica possa desenvolver a atividade pozolânica existe a necessidade que a mesma sofra um

processo de calcinação, em temperaturas entre 500°C e 800°C, e posteriormente a moagem, visando a diminuição da sua granulometria. Quando o processo de moagem reduz o tamanho das partículas a valores inferiores a 5µm, constata-se uma excelente atividade pozolânica, sendo denominado por alguns autores como metacaulim de alta reatividade. Esta capacidade pozolânica faz com que este material possa substituir parte do cimento no concreto com o objetivo de aumentar a sua durabilidade e a sua resistência. (PINTO, 2007).

O processo de desidroxilação do caulim passando a metacaulim pode ser descrito pela reação 2.



NITA (2006 apud SANTA, 2012) afirma que o metacaulim possui em sua composição elementos essenciais para produção de geopolímeros, entre eles SiO<sub>2</sub>, cerca de 52%, e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com aproximadamente 40%. Os outros 8% são considerados impurezas, e os elementos que as compõem são quartzo e outros argilominerais como o feldspato, a mica, gipsita, ferro e materiais orgânicos.

Uma pesquisa feita com 16 diferentes fontes de aluminossilicato para produção de geopolímeros revelou a necessidade de adicionar metacaulinita para formar gel e observaram que existe boa sinergia entre diferentes fontes de aluminossilicato. A adição de caulinita é necessária para aumentar a taxa de dissolução da alumina e melhorar a polimerização, porém em quantidades não muito elevadas, para não provocar maciez na estrutura, o que inviabiliza seu uso para aplicações em construção (XU e VAN DEVENTER 2002 apud SANTA, 2012).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais e procedimentos experimentais adotados no decorrer deste trabalho.

### 4.1. Matérias primas

Para preparar as pastas geopoliméricas deste trabalho, foram utilizados os materiais descritos na Tabela 2:

Tabela 2 - Materiais utilizados no sistema geopolimérico e as respectivas procedências.

<b>MATERIAL</b>	<b>PROCEDÊNCIA</b>
<b>Metacaulim</b>	Calcinação do caulim <i>flint</i> (Paragominas-PA)
<b>Refratário dolomíticos <i>post-mortem</i></b>	SINOBRAS
<b>Cinza de olaria</b>	Olarias do município de Marabá
<b>Hidróxido de sódio</b>	Comercial

Fonte: Autor.

#### 4.1.1. Metacaulim

Como fonte de Al-Si padrão, foi utilizado um metacaulim, produzido pela calcinação do caulim *flint*, a 550°C, fornecido pela Empresa Vale (Paragominas-PA).

#### 4.1.2. Refratário dolomítico *post-mortem* (RDPM)

Foi usado o RDPM como fonte de cálcio para síntese do cimento geopolimérico.

#### 4.1.3. Cinza de olaria (COL)

Como fonte alternativa de sílica foi utilizado a COL, devido ao seu grande acúmulo e quase nenhuma destinação, o presente trabalho propôs a sua incorporação na pasta geopolimérica.

#### 4.1.4. Solução alcalina

Para garantir o pH alcalino na geopolimerização, foi utilizado hidróxido de sódio (NaOH) comercial, fabricado pela empresa SOL, com concentração de 96-99%.

### 4.2. Equipamentos e vidrarias

- ✓ Estufa da marca Nova Ética;
- ✓ Agitador mecânica da marca HERZOG;
- ✓ Mufla da marca MARCONI modelo MA 385/3;
- ✓ Balança Marca MARTE e modelo UX8200S;
- ✓ Peneira (# 100 mesh) da marca BERTEL;
- ✓ Backeres, bastão de vidro, cadinhos, pipetas, espátula e cilindros plásticos.

### 4.3. Métodos experimentais

#### 4.3.1. Calcinação das fontes aluminossilicato e cálcio

A calcinação teve como finalidade ativar o caulim, aumentando sua reatividade química e possibilidade de desenvolver atividade pozolânica. Essa transformação consiste numa mudança do estado cristalino para o estado amorfo, e permitindo

reatividade sob ataque alcalino. Esse processo, denominado desidroxilação, consiste na remoção dos grupos  $\text{OH}^-$  da folha octaédrica dos filossilicatos em forma de água. (MELO, 2011).

Neste trabalho foi realizada a calcinação do caulim e do RDPM a  $550^\circ\text{C}$ , em um período de 4 horas. A calcinação foi executada em um forno mufla da marca MARCONI, modelo MA 385/3 com capacidade de aquecimento de até  $1300^\circ\text{C}$ .

#### *4.3.2. Síntese das pastas de cimento geopolimérico*

Primeiro, foi preparada uma solução alcalina. De acordo com a literatura a concentração da solução de hidróxido de sódio pode variar no intervalo entre 8 e 16 M; no entanto, a solução utilizada nas formulações das pastas geopoliméricas foi de 14 M, devido ao fato da maior concentração de NaOH possibilitar que a reação de geosíntese seja mais eficiente. A massa de sólidos numa solução de NaOH varia dependendo da concentração da solução. Por exemplo, em uma solução de hidróxido de sódio com concentração de 14 M, consiste de  $14 \times 40 = 560$  gramas de sólidos de NaOH por litro da solução, onde 40 é o peso molecular de NaOH. (RANGAN, 2014).

Em seguida, separadamente, foi realizada a mistura dos pós de metacaulim, RDPM e COL. A solução alcalina foi adicionada ao pó e misturada manualmente por cinco minutos, como mostrado na Figura 3.



Figura 3 - mistura manual da pasta geopolimérica.



Fonte: Autor.

As composições das fontes sólidas, ou seja, metacaulim, refratário dolomítico *post-mortem* e cinza de olaria, que foram utilizadas na síntese estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição dos geopolímeros sintetizados.

FORMULAÇÃO	PORCENTAGEM EM VOLUME (%)		
	Metacaulim	RDPM	COL
I	-	50	50
II	30	30	40
III	30	20	50
IV	60	10	30

Fonte: Autor

As razões molares dos geopolímeros sintetizados estão mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 - Razões molares dos geopolímeros sintetizados.

Formulação	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
I	135,9	1,37	186,9
II	6,28	1,05	6,62
III	7,14	0,92	6,54
IV	3,95	0,85	3,37

Fonte: Autor.

Os corpos de prova cilíndricos de 2,5 cm de diâmetro e 5,0 de altura foram moldados de forma manual e identificados (Figura 4), a utilização de luvas durante todo o processo é de extrema necessidade, pois a alcalinidade da pasta pode provocar queimaduras. Em seguida foram levados para a estufa da marca Nova Ética e curados a 50°C por 3, 7 e 28 dias. Para cada mistura geopolimérica e tempo de cura, foram confeccionados quatro corpos de prova. Durante o estágio da cura, a água, que é essencial a polimerização, foi retida no meio selando a parte superior do molde com um filme fino de polietileno. (BARBOSA et al., 2000 apud MELO, 2011).

Figura 4 - Moldagem das amostras e identificação.



Fonte: Autor.

Após a cura, as amostras foram desmoldadas e medidas (Figura 5). Os corpos de prova foram, então, submetidos a diferentes ensaios para avaliação e caracterização do produto obtido.

Figura 5 - Aferição de medidas após a cura em diferentes idades.



Fonte: Autor.

#### 4.4. Caracterização do geopolímero

##### 4.4.1. Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X

A espectroscopia por fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica analítica usada na determinação qualitativa ou semi-quantitativa de elementos que compõem uma amostra. (D'AGUIAR, 2012). Os ensaios de FRX para esta pesquisa foram realizados em um Espectrômetro da marca modelo *Epsilon3-XL* da marca PANalytical, no Laboratório de análises da SINOBRAS de Marabá-Pa.

O método de FRX foi utilizado para quantificar os elementos presentes no metacaulim, RDPM e a COL e após sintetização do geopolímero. Através dos resultados desta análise foi possível estimar a quantidade de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentes nas matérias primas que estão disponíveis para sofrerem ativação e, conseqüentemente, a formação da estrutura geopolimérica. Bem como avaliar o teor de  $\text{CaO}$  e outros elementos que se encontram na microestrutura dos materiais estudados.

#### 4.4.2. Análises Térmicas

Algumas substâncias quando aquecidas sofrem uma série de transformações que resultam em uma mudança de massa. (MELO, 2011). O método da análise da curva térmica diferencial, associado ao da curva térmica gravimétrica, consiste no aquecimento com taxa constante, da amostra, juntamente com uma substância termicamente inerte, registrando as diferenças de temperatura e de massa, entre amostra e o padrão inerte. (D'AGUIAR, 2012).

O equipamento utilizado foi um analisador térmico do Instituto de Geociências e Engenharias da Unifesspa, marca Shimadzu D60h. O intervalo de temperatura foi de 30°C até 1000°C, a taxa de aquecimento e vazão do fluxo utilizado foram 10°C min<sup>-1</sup> e 40 ml min<sup>-1</sup>, respectivamente, foi utilizada atmosfera de Nitrogênio.

#### 4.4.3. Difratometria de raios-X

Segundo Nunes Freire (2007) a difratometria de raios-X (DRX) determina qualitativamente os minerais argilosos e não argilosos presentes nas matérias-primas. Este ensaio auxiliou na caracterização física e mineralógica da pasta geopolimérica.

A DRX representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, constituindo feixe difratado (BARROSO, 2009).

Os dados de difração de raios-X foram obtidos utilizando-se um difratômetro modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios-X cerâmico de anodo de Cu ( $K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ ), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv. O detector utilizado foi do tipo RTMS, X'Celerator. A aquisição de dados foi feita com o software X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software X'PertHighScore versão 2.1b, também da PANalytical. O equipamento utilizado pertence ao Instituto de Geociências da UFPA.

#### 4.4.4. Densidade aparente

A densidade aparente consiste na relação entre a massa seca do corpo e o seu volume interior, o que inclui a porosidade aberta presente. A densidade aparente foi determinada através do método de Arquimedes, segundo a expressão 1. Os procedimentos seguiram a norma DNER –ME (1998).

$$D_{ap} = \frac{M_s}{M_h - L} \quad (1)$$

Onde  $D_{ap}$  corresponde a densidade aparente,  $M_s$  a massa seca,  $M_h$  a massa úmida e  $L$  é a massa imersa da amostra.

#### 4.4.5. Módulo de Ruptura à Compressão

A determinação do módulo de ruptura à compressão (MRC) expressa a resistência mecânica à compressão dos corpos-de-prova cilíndricos. Os procedimentos deste ensaio seguiram a norma ASTM C133-97 e foram realizados em uma máquina universal de ensaios marca EMIC D10000, utilizando célula de carga de 20 KN. Os ensaios foram realizados no laboratório de Ensaios Destrutivos do Departamento de Engenharia de Materiais da Unifesspa.

Foram avaliadas as resistências à compressão dos geopolímeros sintetizados a partir do metacaulim, refratário dolomítico *post-mortem* e a cinza de olaria, curados por 3, 7 e 28 dias. Este ensaio foi realizado em torno de 1 hora após a retirada das amostras da estufa, logo após os corpos de prova foram medidos e lixados até obtenção de superfícies lisas e planas.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização das matérias-primas

#### 5.1.1. Análise química

É importante o conhecimento da composição química dos precursores geopoliméricos, para que seja possível calcular as quantidades relativas de Si/Al na dosagem adotada. A composição dos principais óxidos encontrados através da fluorescência de raios-X no metacaulim, refratário dolomítico *post-mortem* e cinza de olaria estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição química do metacaulim, refratário dolomítico post-mortem e cinza de olaria.

% óxidos	Metacaulim	RDPM.	COL.
SiO <sub>2</sub>	51,54	1,039	60,069
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,92	0,046	1,314
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,54	0,814	3,643
TiO <sub>2</sub>	0,37	-	-
CaO	-	53,991	3,993
MgO	-	29,110	1,314
MnO	-	0,137	0,288
Na <sub>2</sub> O	-	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-
K <sub>2</sub> O	0,06	0,06	2,836
Outros	-	-	-

Fonte: Autor.

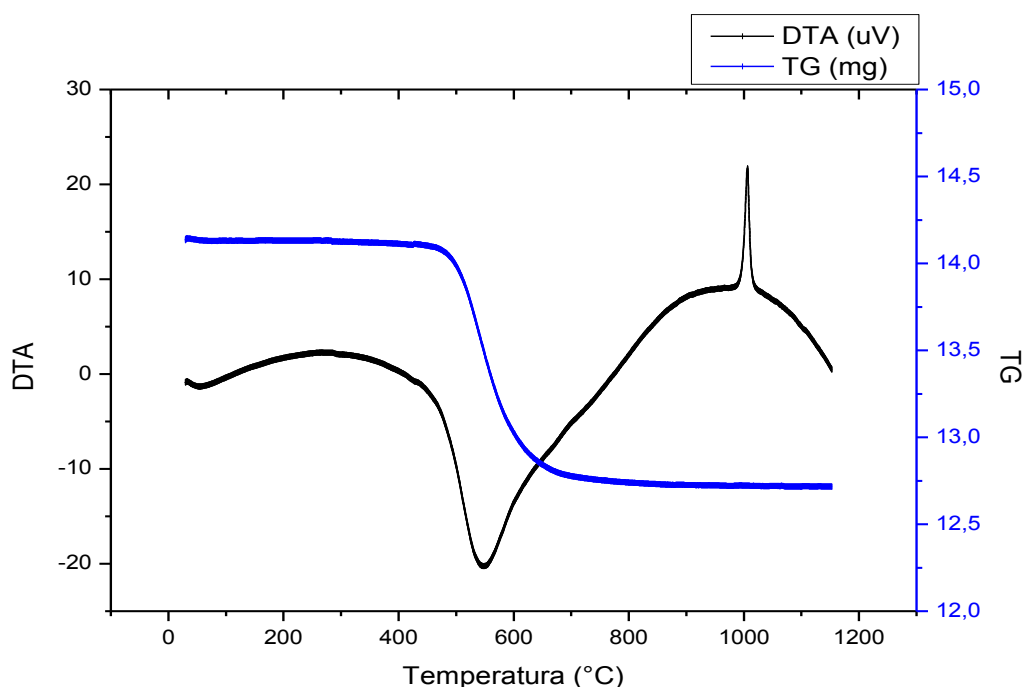
O resultado da análise química do metacaulim mostra uma típica composição de caulins regionais, uma vez que o aquecimento deste componente à 550°C não altera a composição dos óxidos e sim a formação de fases amorfas a partir de fases cristalinas de aluminossilicatos. O rejeito do refratário dolomítico apresenta uma

composição rica em CaO, em torno de 54%, com elevado teor de MgO. A cinza utilizada neste trabalho é rica em SiO<sub>2</sub>, com baixos teores de CaO, K<sub>2</sub>O e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 5.1.2. Análise térmica diferencial-termogravimétrica (ATD/TG)

A Figura 6 mostra o resultado de análise térmica diferencial/termogravimétrica do caulim. Esta análise foi realizada para se observar em qual faixa de temperatura foi formado o metacaulim, utilizado como matéria-prima para fabricação do geopolímero. O evento térmico responsável pela formação da metacaulinita ocorreu em torno de 530°C (reação endotérmica), com acentuada perda de massa. Próximo a 1000°C ocorreu um evento exotérmico, provavelmente relacionado à nucleação da mulita secundária.

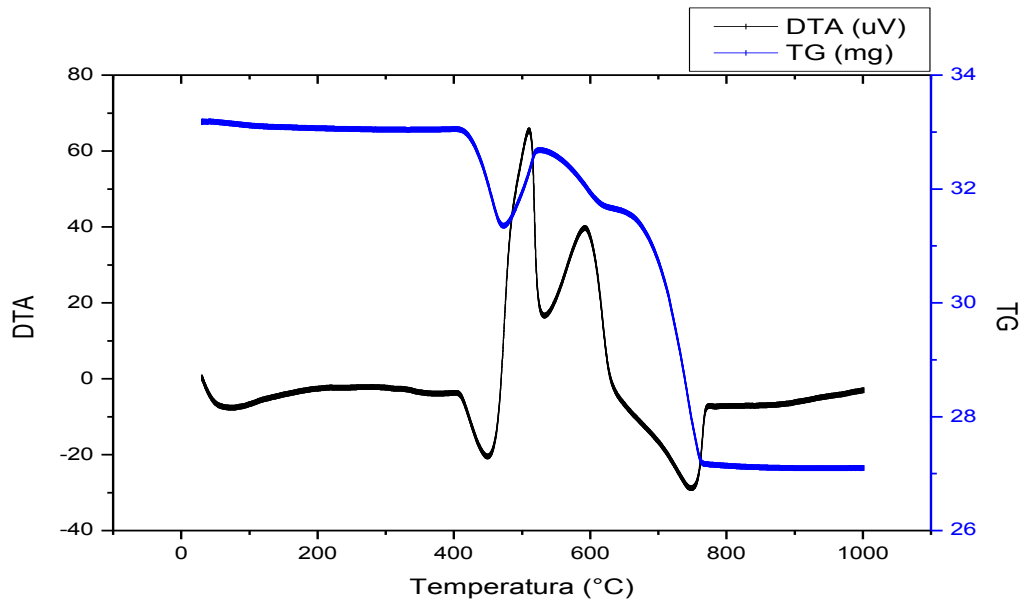
Figura 6 - ATD/TG do caulim.



A Figura 7 mostra o resultado da análise térmica do RDPM. Segundo Lingling e Min (2004), os produtos sólidos da reação da dolomita e hidróxido de cálcio são a brucita [Mg(OH)<sub>2</sub>] e portlandita [Ca(OH)<sub>2</sub>]. Como podemos ver na Figura 7, o primeiro pico endotérmico refere-se a perda da água de umidade, entre 30 e 100°C. O segundo

pico endotérmico na faixa de 400 e 500°C, está associada a formação da brucita, e o terceiro pico em torno de 500 e 600°C, também está associado a uma formação, mas da portlandita. O intervalo de 600 a 750°C representa a desidroxilação da brucita e portlandita. Entre 800 e 900°C ocorre a formação do óxido de cálcio e magnésio.

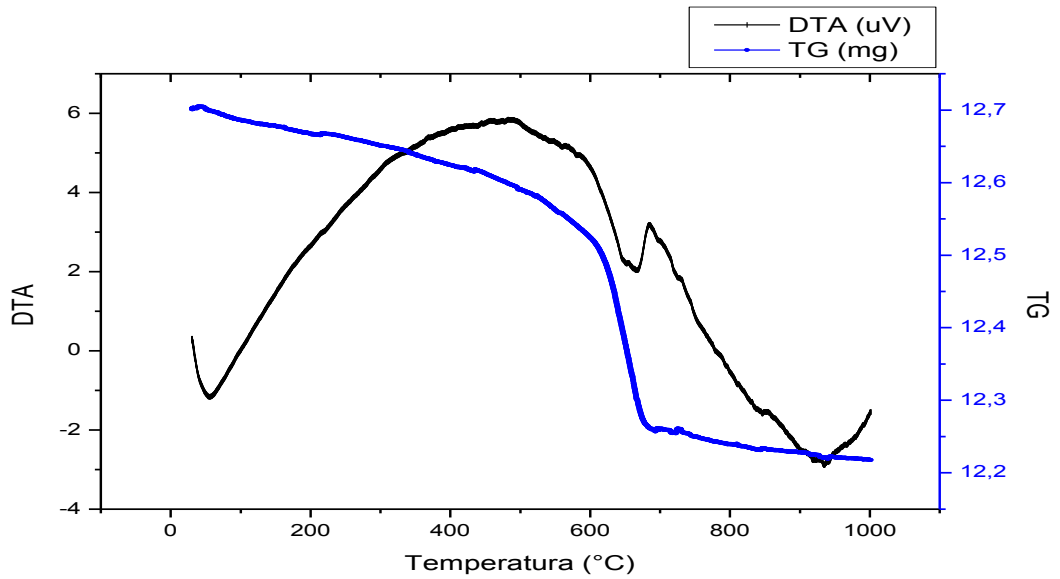
Figura 7 - ATD/TG do RDPM.



A Figura 8 mostra o resultado das transformações térmicas sofridas pela cinza de olaria. Para a curva ATD da Figura 8, observa-se um pico endotérmico entre 30 a 100°C, referente a água de úmidade, um segundo pico na faixa de 600 a 700°C, associado à transição do quartzo  $\alpha$  para o quartzo  $\beta$ . A presença de um pico endotérmico em aproximadamente 800°C deve-se, provavelmente, à composição da calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), com liberação de  $\text{CO}_2$ .



Figura 8 - ATD/TG da cinza de olaria.



### 5.1.3. Análise mineralógica por difração de raios-X

Para produção de geopolímeros, a fase amorfa presente na matéria-prima é de suma importância, pois é a fase amorfa que apresenta energia armazenada na estrutura, facilitando a reticulação da mesma. Os dados da análise de difração de raios-X (DRX) do metacaulim, calcinado a 550°C durante 4 horas (Figura 9), demonstra que, após a calcinação, o material apresenta poucos picos cristalinos e grande halo amorfo.

Figura 9 - Difratoograma de raios-X do metacaulim.

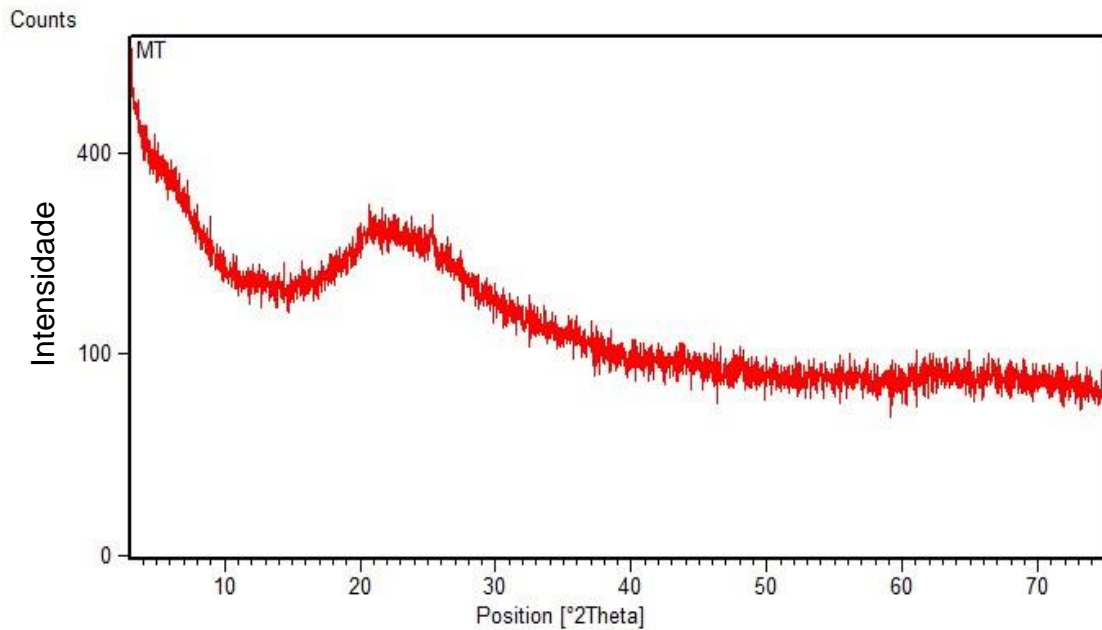
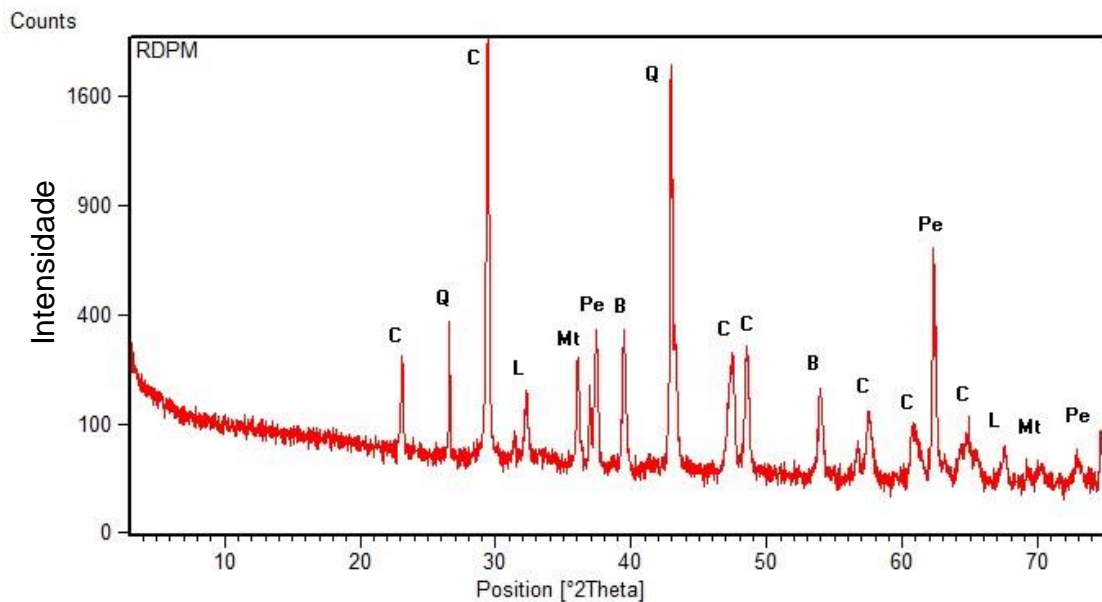
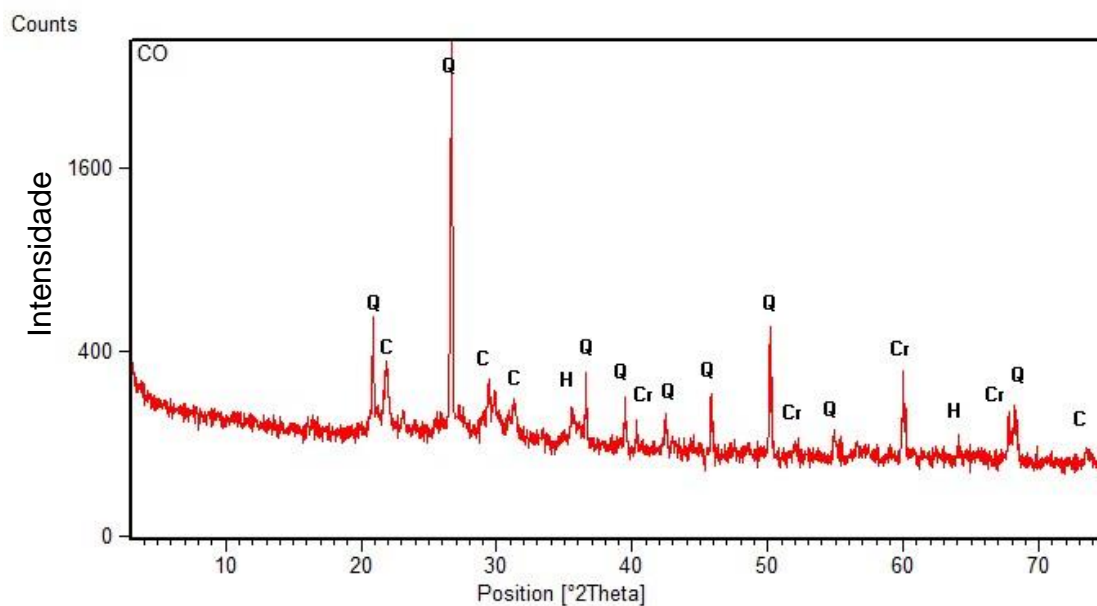


Figura 10 - Difratoograma de raios-X do RDPM. C - calcita; Mt - magnetita; Pe – periclásio; L - CaO; B - brucita; Q - quartzo.



A Figura 11 apresenta o difratograma de raios-X da COL, no qual é possível visualizar as seguintes fases: quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); cristobalita baixa ( $\text{SiO}_2$ ) e óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ). Este resultado está em consonância com os resultados da composição química da COL, que apontou a predominância do  $\text{SiO}_2$ , com menores teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ .

Figura 11 – Difratoograma de raios-X da COL. Q – quartzo; Cr – cristobalita; H – hematita; C – cal.



## 5.2. Caracterização do geopolímero obtido

### 5.2.1. Análise mineralógica

Nas Figuras 12, 13, 14 e 15 são apresentados os diagramas de difração de raios-X dos geopolímeros obtidos. As amostras analisadas foram dos geopolímeros produzidos e curados por 28 dias em estufa a 50°C. É possível visualizar um caráter predominantemente amorfo, com picos de cristalinidade para todas formulações.

Figura 12 - Difratoograma de raios-X da Formulação I. Q - Quartzo; B - Brucita; Tr - Trona; SSH - silicato de sódio hidratado; CSH - Silicato de cálcio hidratado.

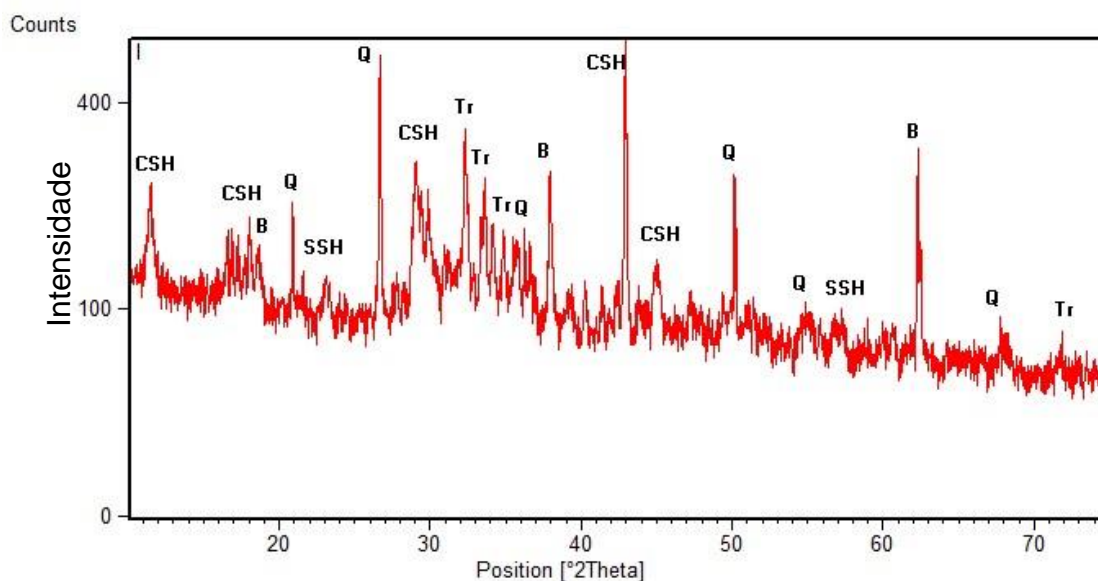


Figura 13 - Difratoograma de raios-X da Formulação II. Q - Quartzo; F - Faujasita-Na; Y - Silicato de cálcio e alumínio hidratado; X - Silicato de sódio e alumínio hidratado.

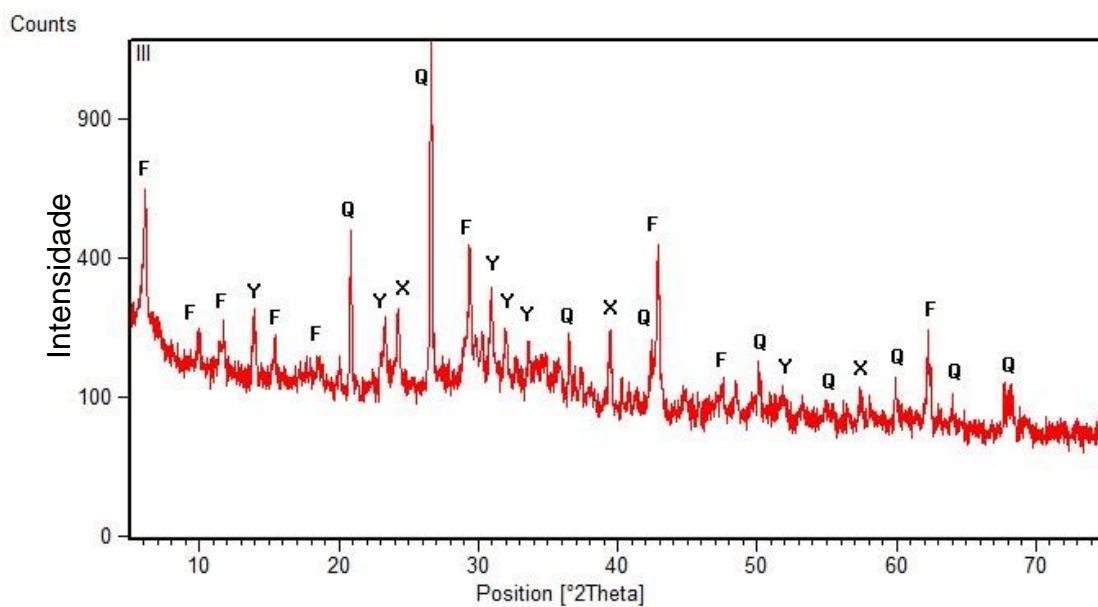


Figura 14 - Difratoograma de raios-X da Formulação III. Q - Quartzo; F - Faujasita-Na; X - Silicato de cálcio e alumínio hidratado; Y - Silicato de sódio e alumínio hidratado; SC - Carbonato de sódio.

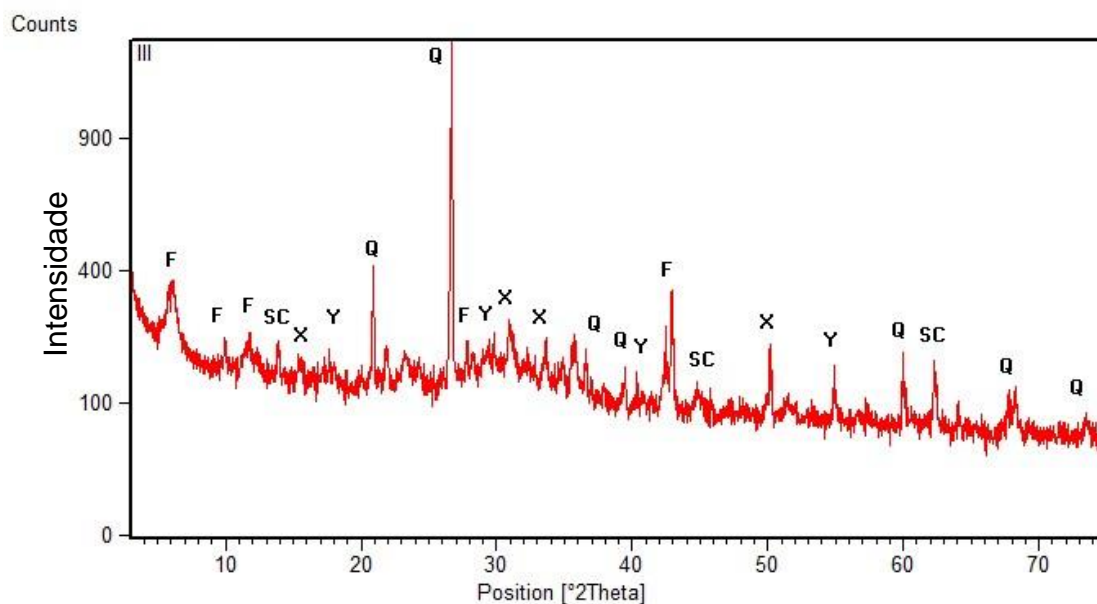
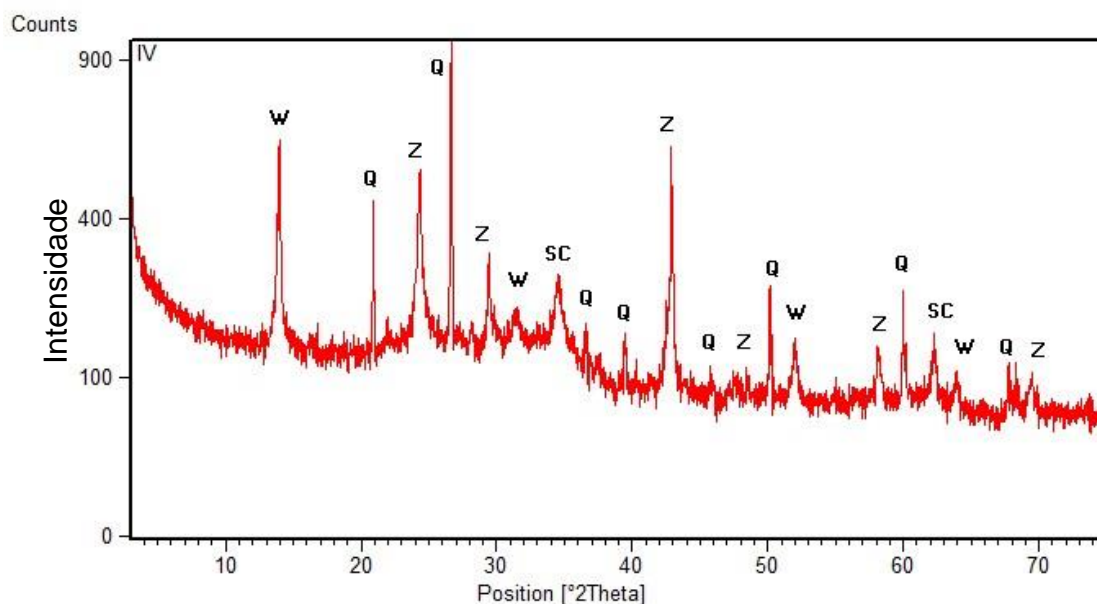


Figura 15 - Difratoograma de raios-X da Formulação III. Q - Quartzo; Z - Hidróxido de silicato de alumínio; W - Silicato de sódio e alumínio hidratado; SC - Carbonato de sódio.



Nos gráficos das Figuras 12 a 15 pode-se comparar os geopolímeros obtidos. Para todas as amostras analisadas foram verificados, por meio de seus respectivos difratogramas, picos característicos de quartzo. Esse mineral já estava presente no

material precursor, de acordo com a composição química dos mesmos, (Tabela 5) e, portanto não é produto de síntese. Na Figura 12, a fase silicato de cálcio hidratado (C-S-H) é uma das majoritárias. Tal fase surgiu devido ao elevado teor de óxido de cálcio e sílica presente nas matérias-primas, sendo a mesma fase encontrada nos cimentos Portland. Acredita-se que com a ausência do alumínio, a reação C-S-H se sobrepôs a reação de geopolimerização, provocando a diminuição da resistência mecânica, como visto na Figura 20. Há uma pequena ocorrência de Brucita, provavelmente, não participou da reação de geopolimerização, e também as fases Trona  $[\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2(2\text{H}_2\text{O})]$  e silicato de sódio hidratado  $[\text{25Na}_2\text{SiO}_3(9\text{H}_2\text{O})]$ , justificando a ocorrência de fluorescência ou comumente chamada de carbonatação (Por ser um sólido higroscópico que facilmente absorve dióxido de carbono do ar, fazendo com que o material seja todo recoberto com uma massa branca) (BITENCOURT, 2012). A Figura 15 apresenta duas fases majoritárias, Hidróxido de silicato de alumínio  $(\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2)$  e Silicato de sódio e alumínio hidratado  $[\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Com base nestes resultados acredita-se que o metacaulim não reagiu completamente, influenciando diretamente na resistência à compressão da formulação, e por fim apresenta a fase carbonato de sódio  $[\text{Na}_2(\text{CO}_3)]$ , justificando também a ocorrência da fluorescência nesse material geopolimérico.

Os difratogramas de raios-X das Figuras 13 e 14 apresentaram resultados diferenciados dos demais, ambas formulações apresentam um mesmo tipo de zeólita, a Faujasita-Na  $[(\text{Na}_2\text{Ca})_{0.075}(\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{0.7})\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.22}]$ . De acordo com a literatura (Davidovits, 2002) os resultados apresentam semelhança com as zeólitas tipo A  $(\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}27\text{H}_2\text{O})$  e hidroxisodalita  $(\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}8\text{H}_2\text{O})$ . Tanto a FII e FIII apresentam as fases Silicato de cálcio e alumínio hidratado  $[(\text{Ca},\text{Na})\text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9(6.4\text{H}_2\text{O})]$ , e Silicato de sódio e alumínio hidratado  $[\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2]$ , diferenciando que a FIII apresenta carbonato de sódio  $[\text{Na}_2(\text{CO}_3)]$  em sua estrutura.

Pode-se observar com a diminuição da concentração do CaO nas formulações houve um aumento no caráter amorfo das amostras, que pode ser constatado pelo aumento da difusividade dos difratogramas. Essa resposta pode ser atribuída a uma aproximação entre as cadeias geopoliméricas devido à capacidade do cátion do cálcio neutralizar as cargas negativas de duas cadeias diferentes. (RIBEIRO, 2012).

### 5.2.2. Análises térmicas diferencial-termogravimétrica (ATD/TG)

A análise Termogravimétrica (TG) indica mudança de massa na estrutura em função da temperatura, e a Análise Térmica Diferencial (ATD) registra a diferença de temperatura entre a substância e um material inerte. As análises térmicas permitem observar eventos exotérmicos e endotérmicos, bem como a transição de temperaturas. (SANTA, 2012).

As amostras geopoliméricas com 28 dias de cura em temperatura a 50°C sintetizadas foram submetidas à análise térmica. Na formulação I (Figura 16) até a temperatura de 140°C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 11,18 %, relativa à saída de água adsorvida. Entre 140°C e 280°C, houve uma perda de massa de 2,39 %, e em torno de 280 e 1000°C ocorreu uma perda de massa de 12,78 %. Na FII (Figura 17), até a temperatura de 300°C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 13,85 %, relativa à saída de água adsorvida. Nas temperaturas entre 300 e 780°C, houve uma perda de massa de 7,83 % e, em temperaturas entre 780 e 1000°C, houve uma perda de massa de mais ou menos de 0,4 %. Para a formulação III (Figura 18), até 200°C ocorreu uma perda de massa de 19,95 %. Com o aumento de temperatura, nos intervalos de 200 e 480°C, aproximadamente, houve um ganho de massa de 1,33 % e, na faixa de temperatura de 480 e 1000°C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 4,88 %. Na FIV (Figura 19), entre 30 e 750°C, houve uma perda de massa de 12,49 %. Entre 750°C e 1000°C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 1,11 %.

Na Figura 16 ocorreu um pico menor a, aproximadamente, 140°C, indicando menor quantidade de água livre na amostra. A perda de massa foi semelhante em termos totais para as formulações I, II e III, apenas a FIV apresentou uma perda de massa menor, porém, nas FI, FII e FIII a perda de massa ocorreu em três momentos, indicando menor estabilidade térmica.

A perda de massa até 200°C está relacionada com a água livre nos poros, ocorre devido à desidratação. No entanto, acima de 200°C a perda de massa está relacionada com a água condensada na geopolimerização.

Para Ribeiro (2012), o material geopolimérico é termicamente estável até 250°C de 250-625°C pode ocorrer a perda de até 7% de peso. A perda de massa em temperaturas maiores de 250°C pode ser considerada devido à desidratação, que pode produzir vapor de água resultando em expansão de volume entre 488-850°C. Em temperaturas acima de 850°C ocorre uma pequena perda secundária produzida pela fundição vítrea. Com o aumento da temperatura, para aproximadamente 976°C, ocorre novamente uma perda de peso que pode ser considerada como a desidratação final da fundição do material geopolimérico.

Os fenômenos de perda de massa em estágios diferentes foram observados nos geopolímeros sintetizados com a maior quantidade de RDPM e COL. Os materiais se fundiram a altas temperaturas evidenciando boa resistência térmica. As Figuras 16, 17, 18 e 19 apresentam as análises térmicas diferencial-termogravimétrica das formulações I, II, III e IV, curadas por 28 dias a 50°C, onde é possível observar alguns eventos térmicos acima citados.

Figura 16 - Curvas ATD/TG do geopolímero I.

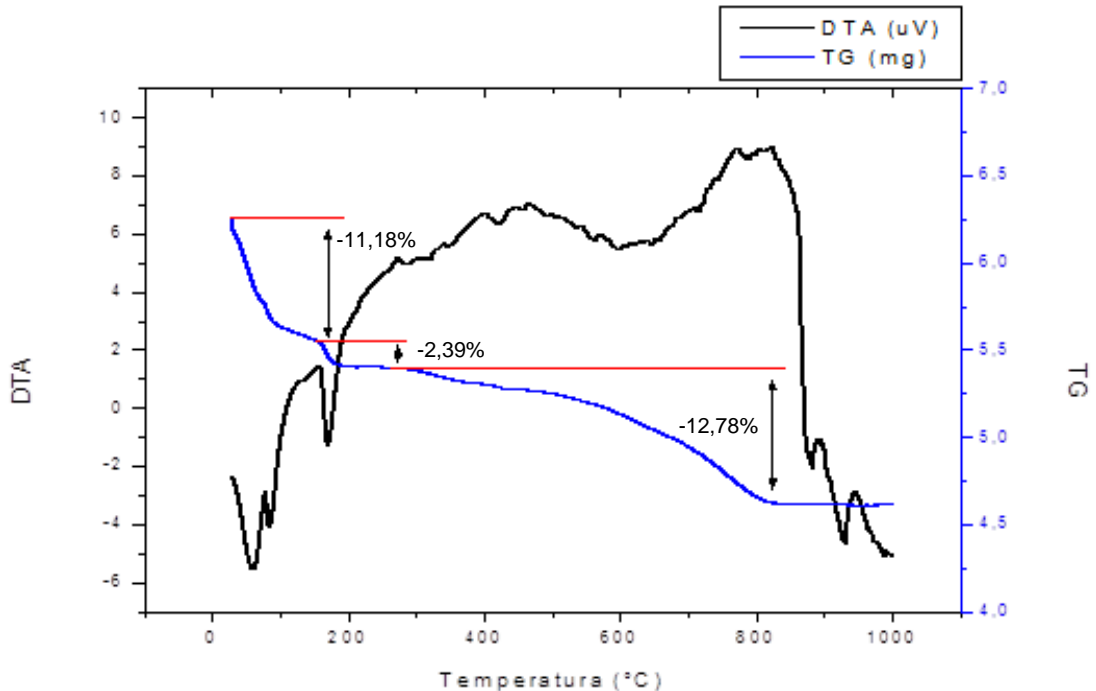




Figura 17 - Curvas ATD/TG do geopolímero II.

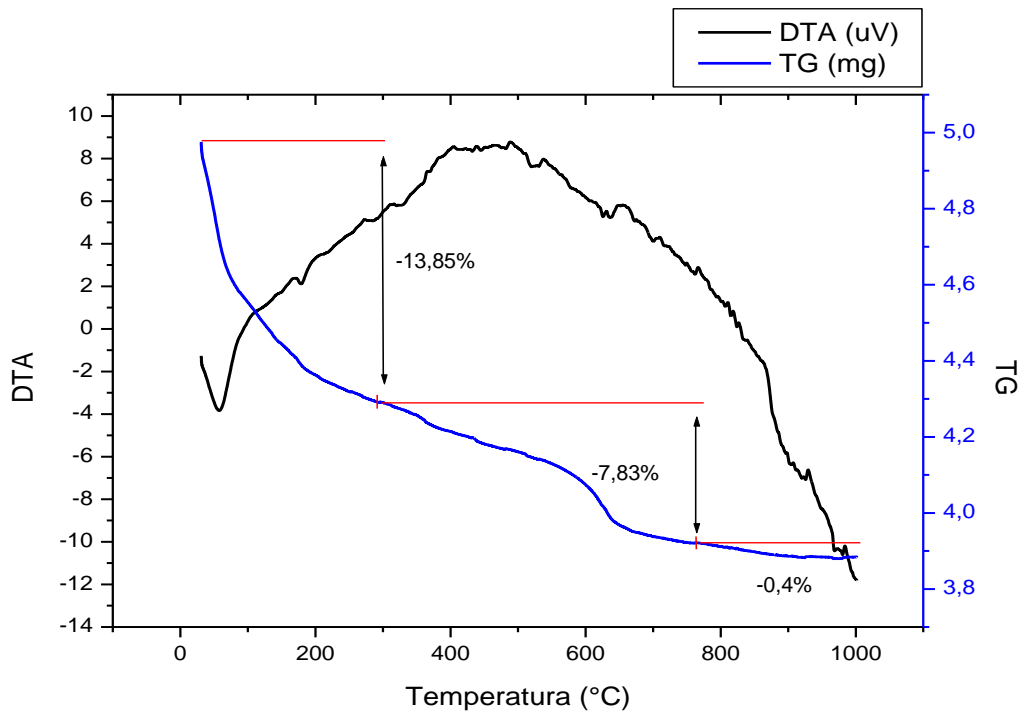


Figura 18 - Curvas ATD/TG do geopolímero III.

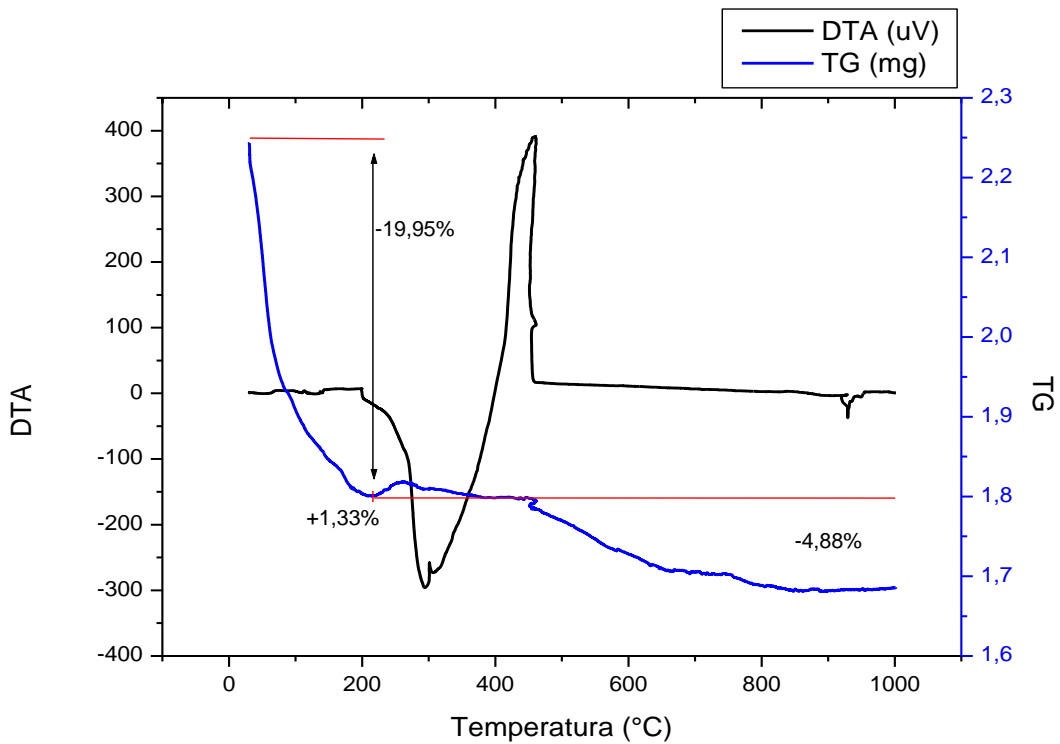
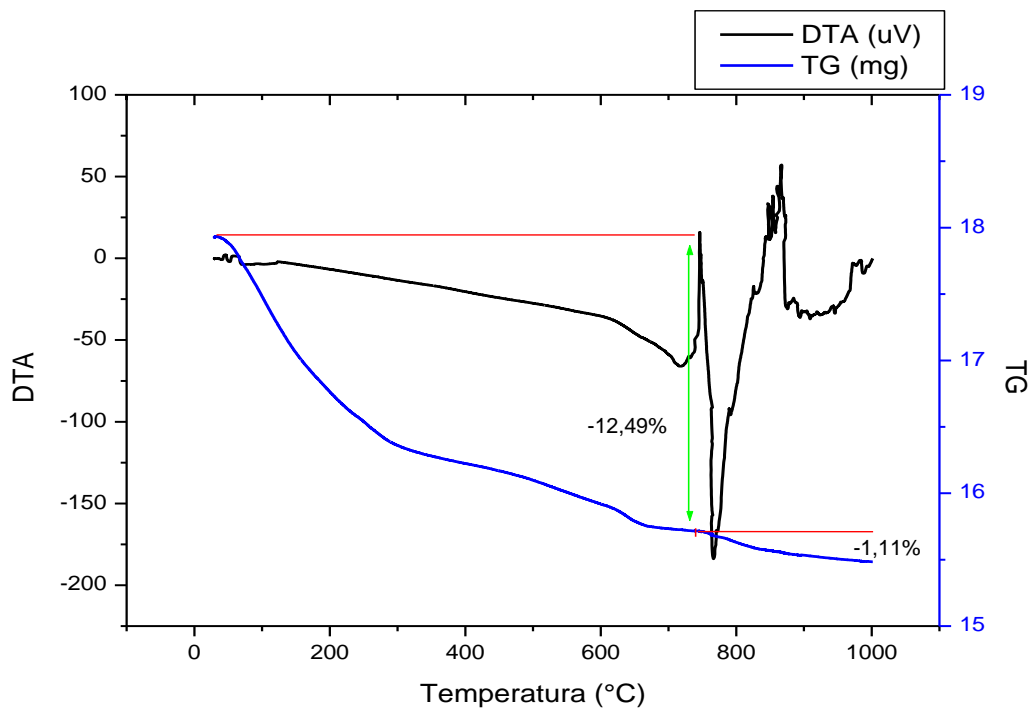


Figura 19 - Curvas ATD/TG do geopolímero IV.



### 5.2.3. Ensaio densidade aparente

Os materiais geopoliméricos sintetizados apresentaram diferentes valores de densidade, indicando que ocorreram diferentes graus de geopolimerização. Porém, os dados estão de acordo com dados encontrados na literatura.

Vassalo (2013), encontrou valores de densidade entre 1.38 - 1.47 g/cm<sup>3</sup> para geopolímeros à base de metacaulim curados termicamente. Barbosa et al., (1999), encontrou em seus estudos valores de densidade entre 1.33-1.4 g/cm<sup>3</sup>. Wang e Cheng (2003) relatam valores de densidade entre 1.3-1.4 g/cm<sup>3</sup>, encontrada em seus materiais.

Os materiais geopoliméricos sintetizados nesta pesquisa, atingiram valores de densidade semelhantes aos relatados na literatura, conforme está descrito na Tabela 6.

Tabela 6 - Densidade aparente dos geopolímeros sintetizados.

Formulação	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )		
	3 dias	7 dias	28 dias
I	1,296	1,307	1,465
II	1,283	1,274	1,410
III	1,286	1,243	1,391
IV	1,051	1,184	1,290

Fonte: Autor

#### 5.2.4. Caracterização mecânica.

A resistência mecânica à compressão fornece uma visão geral sobre a qualidade do material e pode servir como um parâmetro para avaliar o grau de polimerização, uma vez que quanto mais polimerizada estiver a estrutura, maior será a resistência. Alguns fatores podem afetar o desempenho mecânico dos materiais geopoliméricos, entre eles: a distribuição do tamanho das partículas, a proporção de dissolução da fase gel, a natureza amorfa da matéria-prima sólida, o grau de cristalinidade, o teor percentual de cálcio na matéria-prima, a relação de dissolução entre Si/Al, a concentração do ativador, entre outros. (SANTA, 2012).

Os valores de resistência à compressão dos corpos de prova rompidos nas idades de 3, 7 e 28 dias, curadas a 50°C, são representados por meio do valor médio obtido para 4 corpos de prova cilíndricos de 2,5 cm de diâmetro por 5 cm de altura, conforme a Figura 6.

A Formulação I (FI) obteve resistência à compressão nos tempos de cura de 3, 7 e 28 dias semelhantes a Formulação IV (FIV). Como mostrado na Tabela 3 na sessão 4, a FI tem uma composição de apenas COL e RDPM, e com razão Si/Al muito superior, em comparação a FIV, que com o objetivo de aumentar o poder reativo e ter uma razão entre o silício e alumínio menor foi adicionado metacaulim, sendo a formulação que mais se enquadra entre todas com a razão Si/Al encontrada nas literaturas, cerca de 4:1, e também foi a que utilizou a maior quantidade de ativador

(hidróxido de sódio), precisando de 56 ml de NaOH para que ocorresse a geopolimerização da pasta, enquanto que as outras três formulações (FI, FII e FIII), foi utilizado apenas 50 ml de NaOH.

Observa-se que a resistência à compressão com 3 dias de cura, são semelhantes entre as duas formulações (FI e FIV), alcançando cerca de 5 MPa. Com 7 dias de cura a FI apresenta um avanço na resistência mecânica, com aproximadamente 9 MPa, e a FIV duplica sua resistência no mesmo período de cura. Com 28 dias de cura, a formulação I e IV tem um pequeno acréscimo na resistência mecânica, 11 MPa e 12 MPa, respectivamente.

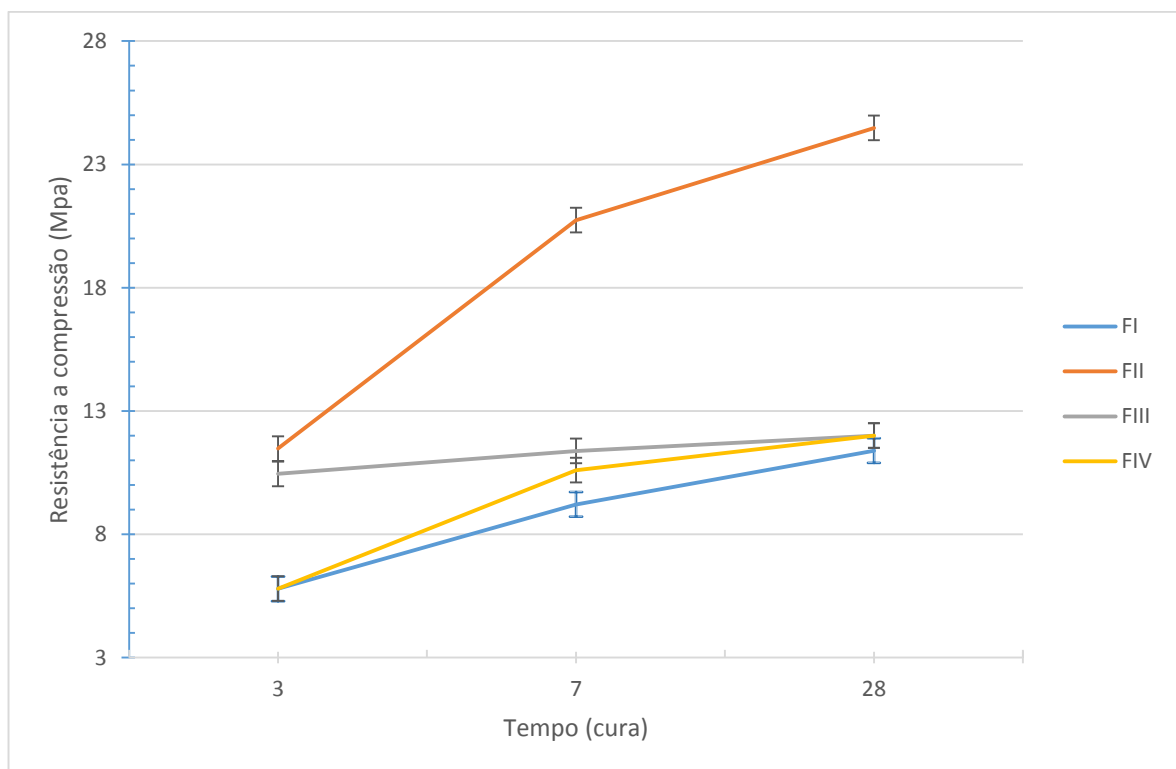
A formulação III (FIII) com 3 dias de cura, apresenta uma ótima resistência mecânica, aproximadamente 10 MPa, mas com 7 e 28 dias de cura, sua resistência à compressão quase não muda, obtendo cerca de 11 e 12 MPa, respectivamente.

Mostrando-se uma formulação ideal, com uma proporção adequada entre as matérias-primas, com razão Si/Al=6:1, e obtendo os melhores resultados entre todas, a FII apresentou uma maior resistência nas idades iniciais e aos 28 dias de cura. Acredita-se que ocorreu uma grande dissolução do metacaulim, favorecendo a geopolimerização. Devido uma grande quantidade de sílica e óxido cálcio, superior a de óxido alumínio presente na formulação, supõem-se uma segunda reação formando silicato de cálcio hidratado (C-S-H), uma reação que ocorre muito lentamente, comparada a reação de geopolimerização. Ou que o cátion  $Ca^{+2}$  estabiliza a cadeia, neutralizando a carga de dois alumínio de uma só vez, aproximando as estruturas geopoliméricas, provocando a densificação do material, com o cálcio desempenhando um papel importante para o aumento da resistência mecânica.

Conforme a literatura, os autores Pinto (2006) e Ribeiro (2012) comentam esses fatos, que o aumento da resistência mecânica com o aumento da razão CaO/SiO<sub>2</sub>, pode ser provavelmente explicado por dois fenômenos que podem estar ocorrendo a partir da adição do cálcio, o primeiro é a formação de silicatos de cálcio hidratado ou silicatos aluminatos de cálcio hidratado, que no cimento Portland também são responsáveis pelo aumento de resistência. Os silicatos de cálcio hidratados, C-S-H, apresentam uma morfologia de um gel pouco cristalino, com uma estrutura que vai se densificando ao longo do tempo, consoante o avanço das reações de hidratação. O segundo fenômeno que possivelmente pode estar relacionado com o aumento de

resistência é que diferentemente do que ocorre com os cátions de sódio e potássio geralmente usado e que apenas neutralizam uma carga negativa do alumínio, o cálcio, cátion com carga 2+, pode neutralizar de uma só vez a carga de dois alumínios diferente. Esse feito pode ser comparado às ligações cruzadas que ocorrem em polímeros orgânicos, sendo assim deixando as cadeias geopoliméricas mais próximas umas das outras e mais fortemente ligadas o que reflete diretamente na resistência a compressão das pastas estudadas, quando se tem óxido de cálcio adicionado.

Figura 20 - Resultados das resistências à compressão em relação com o tempo de cura de 3, 7 e 28 dias.



Fonte: Autor.

## 6. CONCLUSÕES

O presente trabalho propôs a formulação de um cimento geopolimérico, visando retirar resíduos sólidos do ambiente e assim contribuir para a redução do consumo de matérias-primas não renováveis. Além disso, foram produzidos com baixa emissão de CO<sub>2</sub>, quando comparados com cimentos convencionais. Os materiais utilizados foram escolhidos baseando-se em suas composições químicas, critério essencial para síntese de geopolímeros. A pesquisa concluiu, portanto, através das amostras sintetizadas e analisadas, que as matérias-primas cinza de olaria, refratário dolomítico *post-mortem* e metacaulim estão aptos para sofrer ativação alcalina e são uma alternativa viável para a produção de materiais geopoliméricos.

Através da caracterização da cinza de olaria e do refratário dolomítico *post-mortem*, e da elaboração de algumas amostras, foi concluído que a COL e o RDPM são resíduos que podem ser utilizados para a produção de materiais geopoliméricos. Porém, devido haver uma carência de alumínio nesses resíduos, foi utilizado metacaulim como suplemento de aluminossilicato amorfo. Com o aumento da quantidade de material amorfo disponível para reagir, mais polimerizada e densa ficou a matriz e, conseqüentemente, mais resistente.

A formulação com apenas COL e RDPM (formulação I), além das formulações como FIII e FIV com metacaulim, ao serem ativados com hidróxido de sódio, com razões molares 135,9; 7,14; 3,95 respectivamente, entre SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentaram resultados satisfatórios nos primeiros dias de curas. Porém, os melhores resultados foram conseguidos na formulação II, com SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 6,28. Observou-se que a reação de geosíntese foi rápida.

Nos ensaios de resistência à compressão das pastas geopoliméricas, em todas as amostras foi observado que, quanto maior o tempo de cura, maior a resistência dos materiais. Os ensaios foram analisados 3, 7, 28 dias de cura, em estufa a 50°C, e os resultados de resistência à compressão obtidos variaram entre 5 a 25 MPa. Os resultados obtidos nos testes de resistência à compressão desta pesquisa podem ser considerados satisfatórios, por se tratar apenas da pasta geopolimérica, o que torna o material menos resistente quando comparado com argamassas e concretos.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalhos futuros, a cinza de olaria, refratário dolomítico *post-mortem* e o metacaulim podem ser ativados com solução alcalina de diferentes molaridades, mudar as proporções das matérias-primas e, ainda modificar a temperatura de cura das pastas geopoliméricas.

## 7. REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM C 133 – **Standard test methods for cold crushing strength and modulus of rupture of refractories**. Philadelphia, 2003.
- DNER-ME 081/98 – **Determinação da absorção e da densidade aparente**. Rio de Janeiro, 6p, Mai. 1998.
- DAVIDOVITS, J. Environmentally Driven. **Geopolymer Cement Applications**, Australia, p. 1-9, Out. 2002
- RIESSEN, A. V. et al. Cement & Concrete Composites. **Bayer-geopolymers: An exploration of synergy between the alumina and geopolymer industries**, Australia, n. 41, p. 29-33, Abr. 2013.
- RANGAN, B. V. The Indian Concrete Journal. **Geopolymer concrete for environmental protection**, Australia, v. 88, p. 41-59, Abr. 2014.
- DAVIDOVITS, J. et al. The European Research Project GEOASH: **Geopolymer Cement Based On European Coal Fly Ashes**, Technical Paper #22, Geopolymer Institute Library, Ago. 2014.
- DAVIDOVITS, J. Geopolymer Cement. **A review**, Geopolymer Institute Library, p. 1-11, Jan. 2013.
- DAVIDOVITS, J. **30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs**, Austrália, p. 1-16, Out. 2002.
- BITENCOURT, C. S. et al. **A geopolimerização como técnica para a aplicação do resíduo de bauxita**, São Paulo, v. 58, n. 345, Mar. 2012
- PINTO, E. N. M. G. **Aditivação de pastas geopoliméricas com tetraborato de sódio e látex não iônico para cimentação de poços de petróleo**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 96p, 2007.
- BARROSO, M. D. B. **Desenvolvimento de compósitos com matriz de geopolímeros reforçados com partículas de quasicristais AlCuFe**. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica – Universidade Federal da Paraíba, 64p, 2009.
- SANTA, R. A. A. B. **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**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina, 135p, 2012.
- PINTO, A. T. Geo-Pol. **Introdução ao estudo dos geopolímeros**. Apostila, Vila Real, p. 92, 2006.
- VASSALO, E. A. S. **Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado**. Dissertação de Mestrado em Construção Civil – Universidade Federal de Minas Gerais, 104p, 2013.



D'AGUIAR, S. C. M. **Proposta de estudo sobre composição de cimento geopolimérico utilizando resíduos sólidos.** Monografia em Ciências Ambientais e Tecnológicas – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró-RN, 59p, 2012.

MELO, L. G. A. **Síntese e caracterização de geopolímeros contendo filitos.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 185p, 2011.

MELO, F. C. A. C. **Análise de argamassas com substituição parcial do cimento portland por cinza residual de lenha de algaroba.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 103p, 2012.

LUCENA, M. M. **Efeito da introdução de resíduo de cinza de forno cerâmico em massa para cerâmica estrutural.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 85p, 2007.

ANDRADE, F. **Comparativo entre tijolos MgO-C e Dolomítico para aplicação no revestimento refratário de panela para a fabricação de aços de construção mecânica.** Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 69p, 2009.

SILVA, R. D. S. **Avaliação do potencial de reutilização de resíduos refratários em massas refratárias.** Monografia em Engenharia de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 33p, 2011.

SEVERO, C. G. S. et al. **Desenvolvimento preliminar de argamassas alternativas a partir de resíduos minerais,** Campina Grande, 8p, dez. 2013.

RIBEIRO, D. B. **Influência da adição de cálcio nas propriedades de pastas geopoliméricas destinadas a cimentação de poços de petróleo.** Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 69p, 2012.

LINGLING, X.; MIN, D. **Dolomite used as raw material to produce MgO-based expansive agente.** Cement and Concrete Research 35, China, 1480-1485p, Set. 2004.

SANTOS, L. L. **Adição de cinza da lenha de algaroba (Prosopis juliflora) em massa cerâmica para revestimento.** Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal da Paraíba, 154p, 2014.