UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E ENGENHARIAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

KALINE DANTAS SILVA

OBTENÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE FILITO E CAULIM REFORÇADO COM FIBRAS NATURAIS DA AMAZÔNIA

MARABÁ-PA
2016

KALINE DANTAS SILVA

OBTENÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE FILITO E CAULIM REFORÇADO COM FIBRAS NATURAIS DA AMAZÔNIA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Eng. Elias Fagury Neto.

MARABÁ-PA
2016

KALINE DANTAS SILVA

OBTENÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE FILITO E CAULIM REFORÇADO COM FIBRAS NATURAIS DA AMAZÔNIA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal Do Sul e Sudeste do Pará em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais

DATA DA AVALIAÇÃO: 30 de setembro de 2016

CONCEITO: EXCELENTE

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Elias Fagury Neto
(FEMAT – IGE – UNIFESSPA – Orientador)

Prof. Dr. Fábio Gonçalves da Silva
(FEMAT – IGE – UNIFESSPA – Membro)

Prof. Eng. Márcio Paulo de Araújo Mafra
(FEMAT – IGE – UNIFESSPA – Membro)

Dedico este trabalho a minha mãe Diva Briotto, que me deu a educação e o apoio necessário para a realização dessa importante etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela minha vida.

A minha mãe Diva Briotto por sempre me apoiar em todos os projetos que decidi realizar em minha vida, e estando sempre ali confiando em minhas decisões. Obrigada por sempre acreditar, e por todos os conselhos, amor, carinho.

Agradeço também por todos aqueles que participaram desta etapa da minha vida, que diretamente ou indiretamente contribuiu para o meu aprendizado.

A todos os meus amigos, que me proporcionaram muita diversão, parceria, confiança e compreensão nesse período.

A todos meus colegas da turma de Engenharia de Materiais que passaram todo esse período especial da minha vida, nos bons e maus momentos.

Ao meu orientador Elias Fagury Neto, por ser um exemplo de profissional, e confiar a mim diretamente 3 anos de pesquisa, me auxiliando de toda forma possível para a realização deste trabalho, sendo paciente, dedicado e amigo.

A todos os professores do colegiado de Engenharia de Materiais por fazerem parte da minha formação profissional e acadêmica.

Aos técnicos, guardas e faxineiras da universidade pela paciência e ajuda.

À Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará.

A todos, muito obrigado.

“O que você faz nesta vida ecoa pela eternidade ”.

O Gladiador (Filme)

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 (Al2O3.SiO2) amorfos, que reagem em um meio fortemente alcalino, chamado geopolímero. Os geopolímeros estão representando alternativas ecológicas e energeticamente econômicas mais promissora que o cimento Portland comum e materiais cimentícios, graça à sua durabilidade comprovada. O objetivo deste trabalho foi produzir material geopolimérico a partir de filito calcinado, utilizando como agente de cura o NaOH, de concentrações de 10 e 14M, reforçados com fibras naturais da Amazônia. O geopolímero, apesar de bons resultados nos ensaios mecânico, possui uma fratura frágil, característica da cerâmica, e essa característica pode ser melhorada com a adição de fibras. Os corpos-de-prova foram submetidos à cura de 7 e 28 dias, a temperatura de 50°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) e microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Também foi realizado ensaios de resistência à compressão, para avaliar o grau de polimerização, uma vez que, quanto mais polimerizada estiver a estrutura, maior será a resistência, Os resultados mostraram que a adição de fibra no geopolímero têm um aumento bem significativo na resistência mecânica, assim obtendo grandes benefícios nas aplicações industriais.

Palavras-chave: Geopolímero, filito, cimento, fibras.

ABSTRACT

This work was focused on studying and developing a material with cementitious properties. An inorganic polymer formed by the activation of amorphous aluminum silicate ($Al_2O_3.SiO_2$), which react in a strongly alkaline medium, called geopolymer. The geopolymers represent an ecological alternative and energy most promising economic than ordinary Portland cement and cementitious materials, thanks to its proven durability. The aim of this work was to produce geopolymer material from calcined phyllite, using as a curing agent NaOH 10 to 14M, reinforced with Amazon natural fibers. The geopolymer, although good results in the mechanical tests, has a brittle fracture characteristic of ceramics, and this characteristic can be improved by adding fibers. The test specimens were underwent to curing form 7 to28 days at 50 ° C. The raw materials and geopolymer samples were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTA) and microstructural investigation by scanning electron microscopy (SEM). Was also carried out compressive strength tests to evaluate the degree of polymerization, since the more polymerized is the structure, the greater the resistance. The results showed that the addition of fiber in the geopolymer have a very significant increase in strength, thus obtaining great benefits in industrial applications due to the excellent results of the properties.

Keywords: geopolymer, phyllite, reinforced fibers, characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática dos polissialatos 17
Figura 2 - Representação esquemática dos polissialatos Si:Al>3 Sialate 17
Figura 3 - Reações de geopolimerização dos polissialatos 18
Figura 4 - Resina Polimerica MK-750 e silicato solúvel 19
Figura 5 - Compósito de epoxi- carbono (á esquerda), e um compósito de geopolímero carbono (direita) 20
Figura 6 - Artefato produzido por geopolímeros feito de (K)-Poly (sialate-siloxo) 20
Figura 7 - Amostras de geopolímero expandido de isolamento térmico (Na,K)-Poli (sialatesiloxo) para produção de painéis 21
Figura 8 - Uso do geopolímero Pyrament, nos Estados Unidos, como material de reparação de rodovias 21
Figura 9 - Viga de concreto geopolimérico com camadas de composto de carbono aplicados na sua superfície inferior 22
Figura 10 - Instituto de Mudança Global (GCI), da Universidade de Queensland, na Austrália 22
Figura 11 - Brisbane West Wellcamp Airport (BWWA) 23
Figura 12 - Desedroxilação do caulim 26
Figura 13 - Estrutura da (a) caulinita e (b) metacaulinita, ilustrando a distorção da folha octaédrica e mudança de coordenação do Al(VI) da caulinita para Al(V) e Al(IV) da metacaulinita, e saída dos grupos hidroxilas 26
Figura 14 - Estrutura do mero da celulose 27
Figura 15 – Arvore e caule de Pente de Macaco 28
Figura 16 - Corte das hastes de Malva 29
Figura 17 - Reação de mercerização da fibra vegetal com hidróxido de sódio 30
Figura 18 - Matérias primas utilizadas para a produção do geopolimeros reforçado 31
Figura 19 - Fibra do Pente de Macaco 31
Figura 20 - Fibra da Malva 32
Figura 21 - Copo de prova de geopolímero reforçado com 1% em massa de fibra 35
Figura 22 - Difratograma de Raios-X do filito 37
Figura 23 - Difratograma de Raios-X caulim 38
Figura 24 - Difratograma de Raios-X do metacaulim 38
Figura 25 - Curvas termodiferencial/termogravimétricas do filito 40

Figura 26 - Curvas termodiferencial/termogravimétricas do caulim. 40
Figura 27 - Difratogramas de Raios-X do geopolímero. M – Mica, K – Caulinita, S – Sodalita, Q – Quartzo, Hm – Hematita.....41
Figura 28 - Micrografia de MEV do geopolímero sem reforço de fibras 42
Figura 29 - Resistência a compressão do geopolímero produzido com ativador 10 M, reforçado com fibras de pente de macaco in natura (PMin), pente de macaco mercerizado a 2,5% (PM2,5), pente de macaco mercerizado a 5% (PM5), e Malva. 43
Figura 30 - Resistência a compressão do geopolímero produzido com ativador 14 M, reforçado com fibras de pente de macaco in natura (PMin), pente de macaco mercerizado a 2,5% (PM2,5), pente de macaco mercerizado a 5% (PM5), e Malva 44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Porcentagem da matérias-primas para a produção da pasta geopolimérica 33
Tabela 2 – Formulações.....34
Tabela 3 - Composição química do caulim e do filito.....39

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12
2 OBJETIVOS 14
2.1 OBJETIVO GERAL 14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 15
3.1 GEOPOLÍMEROS 15
3.1.1 Caráter nanocristalino do geopolímero 16
3.1.2 Aplicações do geopolímero 19
3.2 FILITO 23
3.3 METACAULIM 24
3.4 FIBRAS VEGETAIS 26
3.4.1 Fibra de Pente de Macaco 28
3.4.2 Fibra de Malva 28
3.4.3 Mercerização 29
4 MATERIAIS E MÉTODOS 31
4.1 MATERIAIS 31
4.1.1 Matérias-primas 31
4.1.2 Equipamentos e vidrarias 32
4.2 METODOLOGIA 32
4.2.1 Calcinação das fontes de aluminossilicato 32
4.2.2 Síntese das pastas de cimento geopolimérico 33
4.2.3 Preparação das fibras e mistura com as massas 33
4.2.3.1 Mercerização das Fibras 33
4.2.3.2 Formulações 34
4.2.4 Confecção dos corpos de prova 34
4.2.5 Caracterização das matérias primas e dos geopolímeros 35
4.2.5.1 Difratometria de raio-X (DRX) 35
4.2.5.2 Espectroscopia de Fluorescência de raio-X 35
4.2.5.3 Analise térmica diferencial/termogravimétrica (ATD/TG) 36
4.2.5.4 Caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura 36
4.2.5.5 Módulo de ruptura à compressão 36
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 37
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA 37
5.1.1 Caracterização mineralógica 37
5.1.2 Caracterização química 39

5.1.3 Análise térmica diferencial-termogravimétrica (ATD/TG) 39
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO GEOPOLÍMERO 41
5.2.1 Caracterização mineralógica do geopolímero 41
5.2.2 Análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV) 42
5.2.3 Resistencia Mecânica 42
5.2.3.1 Formulações com ativador 10 Molar 43
5.2.3.2 Formulações com ativador 14 Molar 44
6 CONCLUSÕES 45
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 46
REFERÊNCIAS 47
ANEXO A – TRABALHOS DIVULGADOS EM EVENTOS 51

1 INTRODUÇÃO

Os cimentos geopoliméricos são uma alternativa inovadora para obtenção de concretos de alto desempenho e de baixa agressividade ao meio ambiente, pois além de reduzir as emissões de CO_2 em até 6 vezes em relação ao cimento Portland, também utilizam materiais residuais (TORGAL *et al.*, 2005). Os chamados geopolímeros ou polissialatos, terminologia adotada para abreviatura de poli-silicoaluminatos, foram descritos pela primeira vez em patentes pelo Prof. Joseph Davidovits, em 1981 (PINTO, 2006), onde foram apresentados vários exemplos de mistura de reagentes e processos de obtenção. Os polissialatos apresentam características particulares que revelam o seu grande potencial de aplicação como aglomerante em substituição ao cimento Portland. Segundo DAVIDOVITS (1994), trata-se de uma adaptação moderna dos processos de estabilização de solos cauliníticos ou lateríticos com cal feita pelos antigos Romanos e Egípcios na confecção de peças estruturais. Com a variação das razões molares entre os seus principais óxidos reagentes, esse novo cimento polimérico inorgânico foi desenvolvido à base de filossilicatos naturais, de alta resistência inicial e curável à temperatura ambiente (PINTO, 2006).

A indústria do cimento, é o responsável por 5% das emissões mundiais de CO_2. De acordo com Davidovits (2013), a produção de 1 tonelada de clínquer gera 0,95 toneladas de dióxido de carbono. Sendo o dióxido de carbono um dos gases que mais contribuem para o aquecimento global, com 60% do total. Essa emissão de CO_2 do cimento ocorre através da descarbonização do calcário ($CaCO_3$), quando incinerado conjuntamente com argilas em aproximadamente a 1450 ºC.

Os geopolímeros são uma nova família de materiais à base de aluminossilicatos polimerizados, obtidos por um processo semelhante àquele empregado na síntese de zeólitas cristalinas (DAVIDOVITS, 1988). Considerado de alto desempenho, tem encontrado aplicações estruturais e refratárias nas mais diversas áreas, desde as indústrias de construção civil, cerâmica, petroquímica, nuclear, automobilística, naval, até nas artes plásticas. Suas aplicações mais importantes ocorrem na substituição de produtos cerâmicos, cimentos e concretos para a indústria de construção, a proteção ao fogo de prédios e de túneis, o controle de resíduos tóxicos e radioativos e produção de materiais compósitos avançados de alta tecnologia para indústrias nuclear, farmacêutica, aeronáutica e de transporte (DAVIDOVITS, 1994).

O geopolímero possui baixo custo de produção, pois é baseado em materiais aluminossilicatos que ocorrem em abundância na crosta terrestre. O processo de produção é

energeticamente econômico, visto que o mesmo é curado e seco em temperaturas abaixo de 100 ºC. Em relação à produção do cimento Portland, consome muito menos energia (DAVIDOVITS, 1994).

As principais motivações desta adição de fibra no presente trabalho, estão no fato de que o geopolímero, apesar de bons resultados nos ensaios mecânicos, possui uma fratura frágil, característica da cerâmica, e esta característica pode ser melhorada com a adição de fibras. Além disso, as fibras de malva e de pente de macaco são renováveis e abundantes na natureza e o processamento tem baixo consumo de energia durante a extração, quando comparadas às fibras sintéticas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir materiais geopoliméricos a partir de filito calcinado com adição de 50% em peso de massa de metacaulim, reforçados com fibras naturais, utilizando como agente de ativador solução de NaOH 10 Molar e 14 Molar.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Avaliação mecânica das formulações, com a adição das fibras.
- ✓ Avaliar o efeito da mercerização das fibras sobre a resistência mecânica dos geopolímeros
- ✓ Estudar as melhores proporções entre as matérias primas disponíveis
- ✓ Avaliar o comportamento dos corpos de provas quanto a variação da concentração molar da solução ativadora.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 GEOPOLÍMEROS

O geopolímero é um polímero inorgânico obtido através da ativação alcalina de um aluminossilicato. Apesar de ser considerado um novo material, sua utilização parece ser bem antiga, havendo muitos indícios de que Romanos, Egípcios, Gregos e outros povos do Oriente Médio os teriam largamente utilizado. Os pesquisadores ucranianos Glukhovsky e Kryvenko têm trabalhado no desenvolvimento de cimentos álcali-ativados desde a década de 1950 (PINTO,2006).

Durante a década de 1970, muitos incêndios ocorridos na França levaram o governo a incentivar pesquisas nas áreas de química e de materiais. Na maioria desses incêndios, foi observado que as vítimas fatais não apenas sofriam queimaduras, como também se intoxicavam pelos gases emitidos durante a combustão dos materiais. Além disso, algumas estruturas antigas permaneciam intactas após os incêndios, enquanto outras modernas eram bastante atingidas. Devido a essa situação, Joseph Davidovits, químico francês, resolveu estudar essas estruturas antigas, assim como a composição e as propriedades químicas das construções do Egito antigo, com o objetivo de entender a origem da excelente durabilidade apresentada por essas estruturas (SOARES, 2006).

Os chamados geopolímeros ou polissialatos, terminologia adotada para abreviatura de poli-silicoaluminatos, foram descritos pela primeira vez em patentes pelo Prof. J. Davidovits em 1981, em que são apresentados vários exemplos de mistura de reagentes e processos de obtenção. Os polissialatos apresentam características particulares que revelam o seu grande potencial de aplicação como aglomerante, em substituição ao cimento Portland. Segundo o autor, trata-se de uma adaptação moderna dos processos de estabilização de solos cauliníticos ou lateríticos com cal ($Ca[OH]_2$), feita pelos antigos Romanos e Egípcios na confecção de peças estruturais. Em sua publicação, intitulada ‘’The Pyramids: An Enigma Solved”, afirmou que as grandes pirâmides do Egito foram erguidas, há 4.500 anos, com blocos moldados com este material. A preservação das pirâmides através de milhares de anos é a prova da extrema durabilidade dos materiais geopoliméricos (PINTO, 2011).

Basicamente, são formados por dois componentes: os materiais cimentícios suplementares e os líquidos alcalinos. A escolha dos materiais depende de fatores como a disponibilidade, o custo, o tipo de aplicação e demanda específica do produto final. Os líquidos alcalinos são metais alcalinos solúveis, que geralmente são à base de sódio ou potássio, sendo

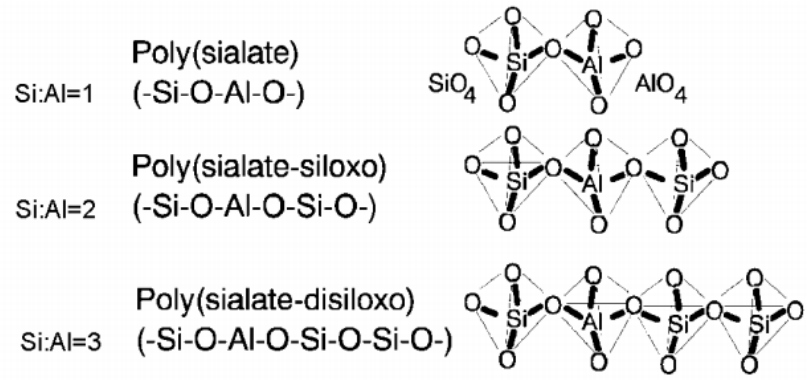
os mais utilizados o hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), muitas vezes, combinados com silicato de sódio ou de potássio (WALLAH, 2006).

3.1.1 Caráter nanocristalino do geopolímero

A obtenção do geopolímero se dá pela polimerização de matérias primas naturais de origem geológica contendo aluminossilicatos (PINTO, 2006). MELO *et al.*(2011) definem geopolímeros como estruturas produzidas pela condensação de unidades tetraédricas de aluminossilicato, com íons de metais alcalinos que equilibram as cargas associadas às estruturas tetraédricas de alumínio. Convencionalmente, geopolímeros são sintetizados a partir de uma mistura de duas partes, constituído por uma solução alcalina (frequentemente silicato solúvel) e materiais sólidos de aluminossilicato. A geopolimerização ocorre à temperatura ambiente ou ligeiramente elevada constituída de duas fases. Fases em que a lixiviação da matéria-prima de aluminossilicato sólido em solução alcalina leva à transferência de espécies de lixiviados a partir de superfícies sólidas numa fase gel de crescimento, seguindo-se a nucleação e a condensação da fase de gel para formar um sólido aglutinante. (VASSALO, 2013)

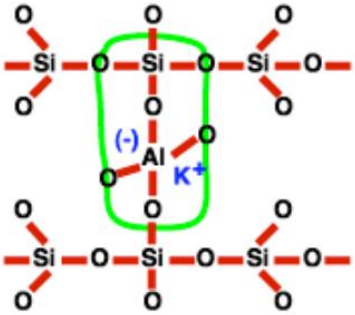
É um material de grande cadeia molecular constituída de silício, alumínio e oxigênio que apresenta estrutura amorfa à semicristalina (DAVIDOVITS,1994). A estrutura dos polissialatos representa polímeros naturais resultantes da reação chamada geo-síntese - ciência para produção de rocha artificial à temperatura abaixo de 100ºC com o objetivo de obter características naturais como dureza, durabilidade e estabilidade térmica (DAVIDOVITS, 1994). A reação de geo-síntese induz o alumínio por ativação alcalina em uma estrutura de matriz silicosa (SILVA, 2000). 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. De acordo com a razão Si/Al os arranjos são formados. Tais arranjos são representados por três tipos, representados nas Figuras 1 e 2.

Figura 1 - Representação esquemática dos polissialatos



Fonte: Davidovits, J. (2002)

Figura 2 - Representação esquemática dos polissialatos **Si:Al>3 Sialate**

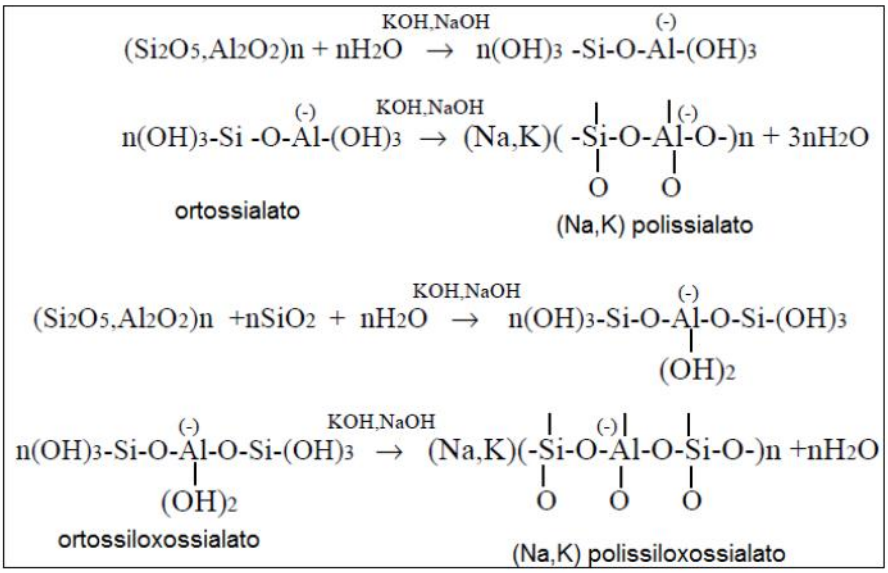


Fonte: Davidovits, J. (2002)

Pinto (2006) considera o resultado desse processo de polimerização um produto cuja estrutura é comparada a uma rocha e a composição química às zeólitas cristalinas, porém com uma relevante estrutura atômica amorfa. hidrotérmicos fechados variando em torno de 175°C. O tempo de cristalização pode variar de horas a dias (DAVIDOVITS, 1994).

A reação de geopolimerização segundo Davidovists esta ilustrada na Figura 3. É considerada exotérmica e resultado da policondensação de monômeros hipotéticos, os ortossialatos e ortossiloxossialatos, formados pela fonte sólida de aluminossilicato no meio alcalino. Foi assumido que estas sínteses eram governadas pelos oligômeros que forneciam as unidades estruturais tridimensionais da macromolécula. Para uma cura estável, a evaporação da água deve ser evitada, ou pode ocorrer formação de trincas. A água continua presente dentro da estrutura tridimensional após a formação do polissialato, fazendo parte do geopolímero (DAVIDOVITS, 1988).

Figura 3 - Reações de geopolimerização dos polissialatos



Fonte: Davidovits, J. (1994)

Desde 1972, Davidovits vem trabalhando com a caulinita como matéria prima junto com álcalis como NaOH e KOH para a produção de geopolímeros. Porém, mais tarde, Davidovits passou a utilizar a caulinita calcinada a 750 ºC por 6 horas, a metacaulinita, que como matéria prima conferia melhor desempenho ao geopolímero. Segundo Davidovits, os polissialatos apresentam a seguinte fórmula empírica:

$$Mn\ [-\ (SiO_2)z - AlO_2]n,\ wH_2O$$

Onde z é 1, 2 ou 3, M é um íon positivo, n é o grau de policondensação, e w possui um valor em torno de 7. Os polissialatos são polímeros em cadeias ou anéis com Si^{4+} e Al^{3+} em número de coordenação IV com o oxigênio. Os íons positivos (Na^+, K^+, Li^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, NH^{4+}, H_3O^+) ocupam as cavidades da estrutura para balancear a carga negativa do Al^{3+} em coordenação tetraédrica. Quando z é dois, o polissialatos é chamado polissiloxossialato ou PSS. Quando M é sódio ou sódio + potássio, o polímero é chamado polissiloxossialato de sódio, Na-PSS ou de sódio e potássio, Na,K-PSS. As estruturas destes aluminossilicatos são caracterizadas de acordo com as unidades poliméricas, podendo ser dos seguintes tipos: polissialatos (-Si-O-Al- O)n, polissiloxossialato (-Si-O-Al-O-Si-O-)n ou polidissiloxossialato (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)n (Figura. 1 e.2) (SILVA, 2000).

Assim, os geopolímeros são formados pela mistura de uma fonte de alumínio (que deve conter átomos em coordenação IV, V e/ou VI), uma fonte de silício (solução de silicato

alcalino), e finalmente uma fonte de óxido de sódio e/ou potássio, proveniente de uma solução que seja concentrada nos seus hidróxidos respectivos e da solução de silicato alcalina. Dessa forma, o que diferencia entre as estruturas formadas é basicamente a razão molar dos óxidos envolvidos na reação (BARBOSA, 1999). Os ligantes geopoliméricos são considerados aluminossilicatos álcali-ativados que consistem de um componente sólido que contém SiO2 e Al2O3 de forma reativa (normalmente a reatividade é adquirida por ativação térmica), e uma solução alcalina ativadora de água, hidróxidos alcalinos, silicatos, aluminatos, carbonatos ou sulfatos ou mistura destes (BUCHWALD, 2011).

3.1.2 Aplicações do geopolímero

Embora a utilização dos concretos e cimentos geopoliméricos ainda se restringe aos países desenvolvidos, têm-se grandes pesquisas dirigidas para o seu desenvolvimento, devido à ampla gama de aplicações para estes materiais. Na Austrália, Canadá e Europa, o concreto geopolimérico é utilizado como dormentes de ferrovias, painéis pré- fabricados de edificações, blocos, refratários, reparações de rodovias, obras de infraestrutura e outros (SONAFRANK, 2010)

As propriedades dos geopolímeros dependem da estrutura química. Começando pelas aplicações do cimento, aplicações industriais, até sistemas de alta tecnologia de compósitos de fibras resistentes ao fogo e ao aquecimento.

Em 1977 Davidovits descobriu a primeira resina polimérica mineral resultado da reação do metacaulim MK-750 e silicato solúvel (Si O Al O + $nSiO_2$ + (Na,K)OH), Figura 4.

Figura 4 – Resina Polimerica MK-750 e silicato solúvel

Fonte: Davidovits, J. (2002)

Com essa resina mineral foram capazes de criar, em 1986, o primeiro material compósito geopoliméricos (Figura 5), que tinha excelentes propriedades.

Figura 5 – Compósito de epoxi- carbono (~~á~~ esquerda), e um compósito de geopolímero carbono (direita)

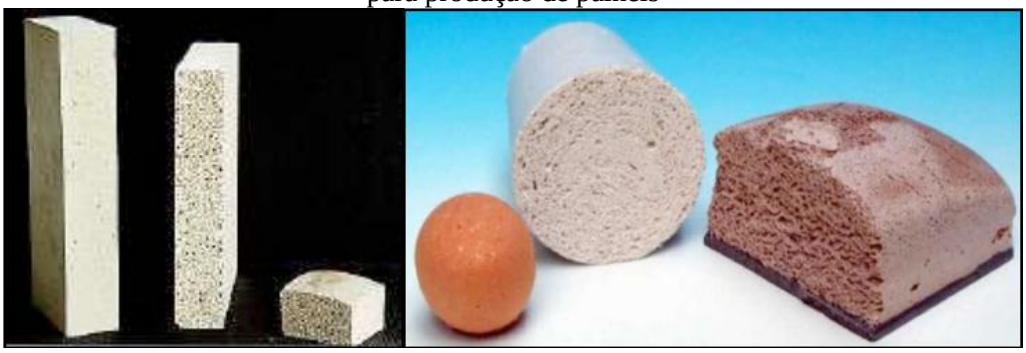
Fonte: Davidovits, J. (2002)

Davidovits (2002), na Conferência de Geopolímeros em Melbourne, relatou seu interesse em pesquisar materiais não inflamáveis após uma sequência de incêndios ocorridos na França entre 1970 e 1973. Na busca em desenvolver materiais poliméricos inorgânicos de alta resistência iniciou sua investigação com os minerais silico-aluminato no processo de geosíntese. Fundou, em 1972, sua empresa privada, que deu origem a várias patentes e também lista várias aplicações dos geopolímeros como: painéis de madeira resistentes ao fogo; artefatos decorativos de pedra, Figura 6; geopolímero expandido de isolamento térmico para produção de painéis, Figura 7 e sistemas de resinas de alta tecnologia (VASSALO, 2013)

Figura 6 – Artefato produzido por geopolímeros feito de (K)-Poly (sialate-siloxo)

Fonte: Davidovits, J. (2002)

Figura 7 - Amostras de geopolímero expandido de isolamento térmico (Na,K)-Poli (sialatesiloxo) para produção de painéis



Fonte: Davidovits, J. (2002)

Ainda segundo Davidovits (2002), o concreto geopolimérico também é utilizado em aplicações de infraestrutura e reparação de rodovias. Um exemplo foi a aplicação do cimento Pyrament ® nos aeroportos militares temporários da Arábia Saudita durante a guerra do Golfo em 1991(Figura 8) (VASSALO, 2013).

Figura 8- Uso do geopolímero Pyrament, nos Estados Unidos, como material de reparação de rodovias

Fonte: Davidovits, J. (2002)

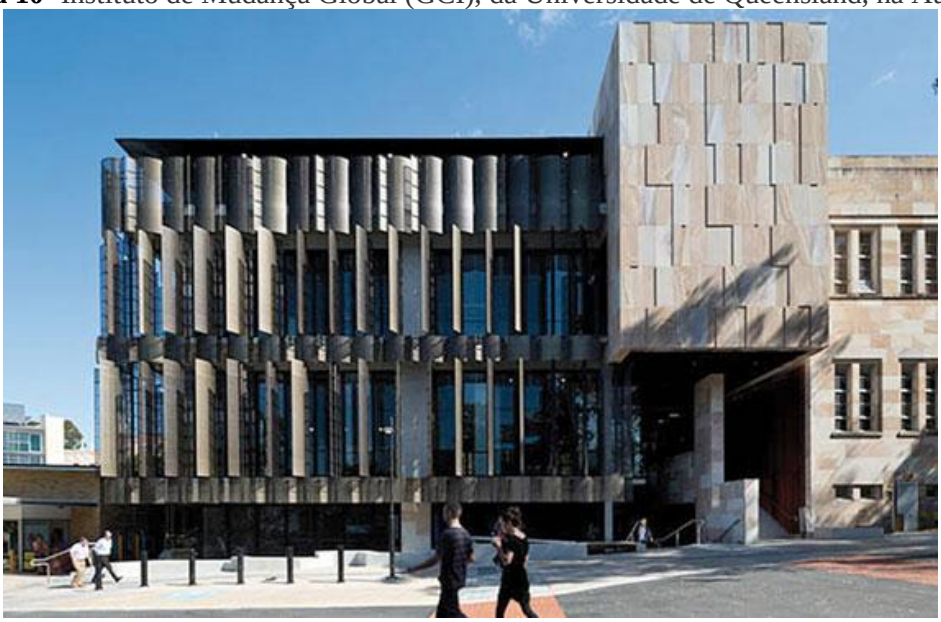
Na Europa, o mercado alvo no retrofit de edifícios de patrimônio cultural, onde a segurança contra fogo é a principal preocupação. Um método de reparo para estruturas de concreto, tijolo e pedra consiste na ligação externa de folhas flexíveis de compósitos de fibra, Figura 9. Outra aplicação de compósitos de fibra de contínuos em infraestrutura, em andamento no Japão e nos EUA, é o envolvimento de pilares de concreto para reforçar a nova construção e pontes danificadas e edifícios em terremoto e áreas propensas a furacão.

Figura 9 - Viga de concreto geopolimérico com camadas de composto de carbono aplicados na sua superfície inferior

Fonte: Davidovits, J. (2002)

O Instituto de Mudança Global (GCI), da Universidade de Queensland, na Austrália, inaugurou o primeiro empreendimento a utilizar concreto livre de cimento Portland em construção suspensa. A obra, finalizada em agosto de 2013, utilizou 33 painéis de concreto pré-moldado à base de geopolímeros. Na avaliação da Wagners, fabricante australiana da tecnologia, o concreto verde permitiu a redução de até 90% na emissão de dióxido de carbono CO2 associada à produção do cimento. Até então, o uso integral de geopolímeros acontecia apenas na produção de peças para pavimentação de solo, blocos de alvenaria e outras estruturas de menor complexidade, mas não as obras de maior envergadura (Figura 10). (GRANDES CONSTRUÇOES, 2013)

Figura 10 -Instituto de Mudança Global (GCI), da Universidade de Queensland, na Austrália



Fonte: Grandes construções (2013)

É o maior projeto de concreto geopolimérico do mundo, é o Brisbane West Wellcamp Airport (BWWA), que é o primeiro aeroporto público da Austrália construído em 48h. A BWWA se tornou totalmente operacional, com voos comerciais operados pela Qantas, em novembro 2014. Este projeto é um marco muito significativo na engenharia. (GLASBY T, 2015)

Figura 11 - Brisbane West Wellcamp Airport (BWWA)

Fonte: Glasby T. (2015)

3.2 FILITO

Uma possível fonte de Al-Si como substituto parcial da metacaulinita na geopolimerização pode ser o filito. Apresenta um aspecto argiloso e, no Brasil, é possível encontrá-lo em diversas áreas geológicas. É um material fácil de pulverizar, fornecendo um pó finíssimo, e seus componentes essenciais são filossilicatos de pequeno tamanho de grão, como a mica muscovita finamente dividida ou sericita e caulinita, e quartzo (VALERA *et.al.*, 2002)

O filito é uma rocha que apresenta superfícies de clivagem brilhosas e sedosas, além de possuir xistosidade acentuada (existência de planos paralelos), ou foliação, resultantes de recristalização. A rocha apresenta aparência de finas lâminas paralelas. A coloração é variável, de branco-prateada, esverdeada, amarelada, avermelhado, e até mesmo negra (COSTA, 1969).

Estes materiais são empregados em massas cerâmicas de grês sanitário, indústrias de argamassa, plastificante, ração animal, pigmentos, aglutinantes, concretos especiais, e materiais à prova de água devido à baixa permeabilidade. Os filitos são utilizados como substitutos parciais da fração argilosa e do feldspato da fração fundente das cerâmicas. As características

fundentes surgem devido ao alto conteúdo de álcalis, da ordem de 7%. Seu emprego em diversos teores aumenta a velocidade de sinterização de massas cerâmicas para louça de mesa, em ladrilhos de piso, em azulejos e em materiais refratários (suportam altas temperaturas sem deformar ou fundir). Devido à diversidade da natureza química e mineralógica, suas propriedades são tanto de materiais plásticos como de não-plásticos (SANTOS, 1992)

Além das inúmeras aplicações citadas, sua utilização apresenta grande vantagem pelo fato de ser um material com valor agregado bastante inferior ao de outras cargas minerais que substitui, e de ser uma rocha abundante na crosta terrestre (VALERA *et.al.*, 2002).

Através da DRX foram identificadas no filito as fases minerais: mica (illita ou muscovita), clorita (possivelmente clinocloro), quartzo, feldspato de potássio ou microclínio, óxido de ferro e illita-esmectita ou illita-clorita interestratificadas nas seguintes proporções, respectivamente: 50-60%, 10-15%, 15- 20%, 5-10%, 5% e traços. Foi verificado que as análises químicas concordavam com a mineralógica. Os resultados confirmaram a presença de sílica e alumina nos silicatos e quartzo presentes. Os elementos alcalinos, principalmente óxido de potássio, foram associados à illita e microclínio. (GARZÓN *et.al.*, 2010).

A presença de caulinita e illita/muscovita nos filitos sugere que este material possa ser utilizado como pozolana nos cimentos. Não existem relatos do uso de filito como pozolana na literatura. Assim, é possível que este material calcinado apresente reatividade, devido à presença de argilas.

3.3 METACAULIM

O metacaulim é uma matéria prima utilizada em diversos estudos envolvendo ativação alcalina, e provém da desidroxilação do caulim. O Brasil produz cerca de 0,8 milhão de tonelada/ano de caulim (NITA, 2006). O caulim é um minério e sua microestrutura é composta por silicatos hidratados de alumínio, tendo como um dos principais constituintes a caulinita ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$), mas também pode ser formado pela haloisita ($Si_2O_5(OH)_4Al_2nH_2O$). Sua composição é geralmente expressa em óxidos, o que não descarta a possibilidade de alguns elementos encontrarem-se em formas mais complexas e muitas vezes não catalogadas. Sua coloração é branca, o ponto de fusão está na faixa de 1650 a 1775°C, comparado com outras argilas o caulim possui baixa resistência e granulometria mais grosseira, em sua estrutura apresenta lamelas hexagonais bem cristalizadas (MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA, 2011).

As propriedades do caulim são atrativas para diversas aplicações em função de suas características como alvura, maciez, baixa condutividade elétrica, é inerte e não abrasivo. Uma das aplicações usuais do caulim está no processo de produção de papel, onde o caulim é utilizado como enchimento (carga) para reduzir a quantidade de celulose e melhorar as características e como tinta de revestimento (LUZ *et al*., 2008).O caulim também faz parte da matéria-prima para revestimentos cerâmicos; na medicina é usado como absorvente de toxinas do aparelho digestivo, desinfetantes, cosméticos e luvas cirúrgicas; seu uso também está inserido na produção de borrachas de alta qualidade; pós dentifrícios; carga de gesso para paredes; endurecedor na indústria têxtil, entre outros (MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA, 2011). O caulim é um dos constituintes do cimento Portland branco e, por possuir em sua formula silício e alumínio, vem sendo estudado por diversos pesquisadores como uma das matérias-primas atrativas para produção de geopolímeros. No entanto, para produção de geopolímeros o caulim passa por tratamento térmico, em temperaturas pré-definidas dependendo da origem e dos equipamentos utilizados, para sofrer desidroxilação e transformar-se em metacaulim. O processo de desidroxilação torna o material mais reativo e apropriado para sofrer ativação alcalina.

O metacaulim possui em sua composição elementos essenciais para produção de geopolímeros, entre eles SiO_2, cerca de 52%, e Al_2O_3 com aproximadamente 40%. Os outros 8% são considerados impurezas, e os elementos que as compõem são quartzo e outros argilominerais como o feldspato, a mica, gipsita, ferro e materiais orgânicos (NITA, 2006). O pesquisador Davidovits utilizava principalmente caulinita calcinada (metacaulim) como fonte de aluminossilicato para sintetizar geopolímeros. Muitos outros pesquisadores realizaram seus estudos tendo como foco o metacaulim como fonte principal de aluminossilicato, para esses pesquisadores a metacaulinita forma espécies que definem a estrutura geral dos geopolímeros (KOMNITSAS *et al.,* 2007). Para Davidovits (1998) o método para calcinação do caulim é simples, podendo ser realizado em laboratório de médio porte. Ele atribuiu o nome de “kandoxi” para a matéria prima resultante da calcinação realizada. Em seus estudos calcinou a caulinita a 750 - 800°C por 6 horas, temperatura que considera ideal. Relata ainda, que, temperaturas entre 550-650°C ou maiores que 900°C, provocam um déficit na desidroxilação. Quando calcinadas em temperaturas maiores 1000-1100°C, o material resultante será composto em grande quantidade de mulita ($3Al_2O_3.2SiO_2$). Entre 700-800°C o material adquire alta reatividade. Nesse processo o caulim perde cerca de 13,76 em massa. (*NITA*, 2006). O processo de desidroxilação do caulim passando a metacaulim pode ser descrito pela Figura 12.

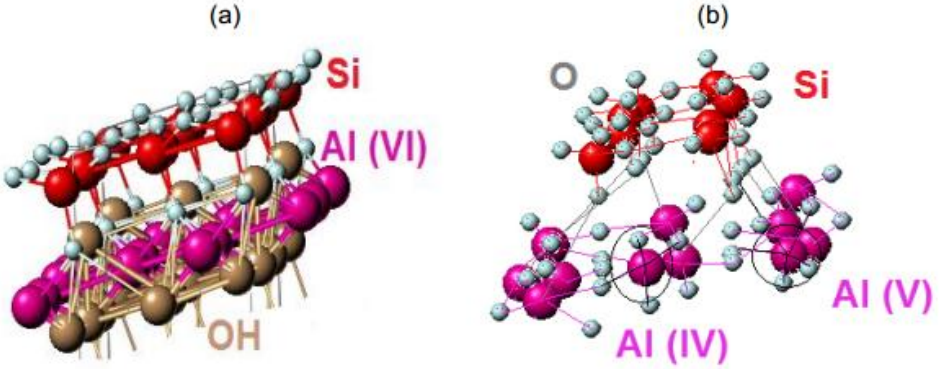
Figura 12 - Desedroxilação do caulim

$$2(Si_2O_5,Al_2(OH)_4) \xrightarrow{\Delta} 2(Si_2O_5,Al_2O_2)n + 4H_20_{(v)}$$

Fonte: Nita. (2011)

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, maior será a formação de redes tetraédricas (Figura 13), e consequentemente maior será a resistência mecânica do polissialato. Como o metacaulim dispõe de grande quantidade de aluminossilicato amorfo, é de substancial importância sua adição como uma das matérias primas do estudo em questão (SANTA, 2012).

Figura 13 - Estrutura da (a) caulinita e (b) metacaulinita, ilustrando a distorção da folha octaédrica e mudança de coordenação do Al(VI) da caulinita para Al(V) e Al(IV) da metacaulinita, e saída dos grupos hidroxilas



Fonte: Web mineral. (2011)

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 (SANTA 2012).

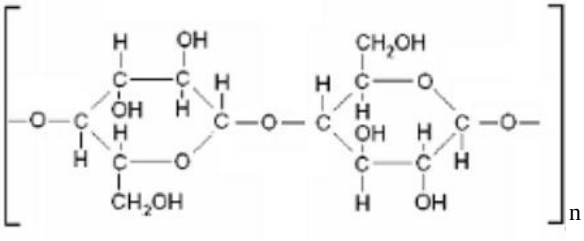
3.4 FIBRAS VEGETAIS

As fibras vegetais são, geralmente, classificadas de acordo com a sua origem e podem ser agrupadas em fibras: de semente (algodão), de caule (bananeira, juta, malva, linho,

cânhamo), de folhas (sisal, piaçava, curauá, abacá, henequém), de fruto (coco) e de raiz (zacatão), de acordo com Morassi apud Silva (2003). Segundo Nabi Saheb e Jog (1999), as fibras de juta, rami e sisal são as mais utilizadas para compósitos poliméricos (RODRIGUES, F.S, 2010)

A celulose, que é o principal componente das fibras vegetais e principal responsável pela estabilidade e resistência mecânica, é um polissacarídeo linear de alta massa molar constituído por uma cadeia molecular formada pela união de unidades de anidro-D-glicose, ou simplesmente glicose-D. A estrutura da glicose-D é mostrada na Figura 14, sendo que cada unidade contém três grupos hidroxila (-OH). Estas hidroxilas formam ligações de hidrogênio dentro da molécula (intramolecular) e entre moléculas de celulose (intermolecular). As ligações de hidrogênio intermoleculares são as principais responsáveis pela cristalinidade da celulose. (OLIVEIRA, R. S, 2013)

Figura 14 - Estrutura do mero da celulose



Fonte: Oliveira, R. S (2013)

As fibras naturais vêm sendo bastante estudadas ao longo das últimas décadas para uso em compósitos reforçados, com a preocupação em preservação do meio ambiente com utilização de materiais renováveis não tóxicos e biodegradáveis, baixo custo de produção e estimulação de emprego em zona rurais, e ainda consegue uma acentuada variabilidade nas propriedades mecânicas.

Dentre as fibras naturais mais utilizadas na fabricação de eco compósitos, destacam-se as de linho, cânhamo, juta e sisal. Por outro lado, é grande a quantidade de fibras naturais que podem ser utilizadas como elemento de reforço em materiais compósitos que ainda não são totalmente conhecidas, ou que não são utilizadas por vários motivos, dentre eles, a morfologia, propriedades ou custo (OLIVEIRA e D’ALMEIDA, 2008).

3.4.1 Fibra de Pente de Macaco

Dentre as fibras menos conhecidas temos a fibra de pente de macaco, oriunda do caule da árvore com nome cientifico *Apeiba tibourbou aubl*, encontrada nas regiões norte e nordeste, que segundo MATOS *et al* (2008) é uma árvore que atinge cerca de 10-15 m de altura, utilizada na arborização e ornamentação de praças e avenidas, principalmente devido à beleza de suas folhas e também pela exuberância de seus frutos. Essa arvore apresenta copa ampla, com folhas grandes, como pode ser vista na Figura 15. Esta fibra é bastante utilizada para confecções de cordas por moradores da zona rural da região sul e sudeste do Pará (RODRIGUES, J. S, 2013).

Figura 15 – Arvore e caule de Pente de Macaco

Fonte: Rodrigues, J. S, (2013)

3.4.2 Fibra de Malva

A malva (*Urena Lobata* L.) é uma planta dicotiledônea pertencente à família *Malvaceae*. É uma planta anual, tropical, produtora de fibras liberianas, que são extraídas de suas hastes após a colheita e o desfibramento mecânico. A colheita é feita quando as mesmas estão com cerca de 80% floradas, isso porque nessa fase, as plantas oferecem uma fibra de melhor qualidade (mais fina, sedosa e macia) e também por facilitar a sua desagregação do lenho por ocasião da maceração biológica, a Figura 16 mostra o processo do corte das hastes de malva (MESQUITA, 2013)

Como no caso da juta e de outros têxteis similares, as fibras de malva são libertadas dos tecidos que as envolvem submetendo-se os caules previamente separados do lenho por

máquinas especiais, ao processo de maceração em água corrente ou parada, preferivelmente água corrente num período de 8 a 20 dias. A maceração consiste na libertação dos feixes fibrosos, após a destruição dos referidos tecidos, e na dissolução do cimento péctico que une os feixes, assim se ocorre a obtenção da fibra.

A malva produz fibras têxteis similares às tradicionalmente utilizadas na fabricação de papel, vestuário, barbantes e tecidos para estofados e tapetes. É usada, sobretudo, na confecção de sacaria para acondicionar produtos como açúcar, café, castanha de caju e cacau.

Figura 16 - Corte das hastes de Malva

Fonte: Oliveira, R. S (2013)

3.4.3 Mercerização

O tratamento com solução alcalina de fibras lignocelulósicas é denominado de mercerização; este tratamento com solução de NaOH, provoca uma diminuição do grau de agregação das fibras, podendo resultar em benefícios consideráveis para utilização das mesmas como agente de reforço em compósitos (RAZERA, 2006). Os principais componentes químicos das fibras vegetais são substâncias polares, tais como a celulose, a hemicelulose e a lignina, com menores percentuais de outros componentes como pectina, cera e substâncias solúveis em água; lembrando que esta composição poder variar ligeiramente de acordo com a região de cultivo, tipo de solo e condições climáticas (LEÃO, 2008). Devido à natureza hidrofóbica da matriz e hidrofílica das fibras, mas esses problemas são minimizados pela modificação da superfície das fibras ou pela adição de compatibilizantes. Porém, a integridade das partículas/fibras deve ser preservada e consequentemente, suas propriedades mecânicas (MESQUITA, 2013). Nos tratamentos alcalinos ocorre a quebra de ligações de hidrogênio que

unem as cadeias de celulose, conferindo uma superfície mais rugosa com maior superfície de contato que auxilia no ancoramento mecânico, porém nesse processo ocorre remoção de lignina, hemiceluloses além de outros componentes além de outros componentes da partícula/fibra (Figura 17) (LEÃO, 2008).

Figura 17 - Reação de mercerização da fibra vegetal com hidróxido de sódio

$$\text{Fibra-OH} + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{Fibra-O}^{-}\text{Na}^{+} + \text{H}_2\text{O}$$

Fonte: Leão (2008)

A desagregação das fibras pode ocorrer em um nível molecular devido ao rompimento de ligações hidrogênio entre as cadeias celulósicas vizinhas o que se refletem num rearranjo dos feixes de fibras, mas o tratamento alcalino exerce uma maior influência nas polioses (hemicelulose) e lignina (RAZERA, 2006). A mercerização usualmente é realizada com soluções alcalinas diluídas, para que não ocorra a degradação das fibras, pela extração excessiva de polioses e lignina. (RAZERA, 2006).

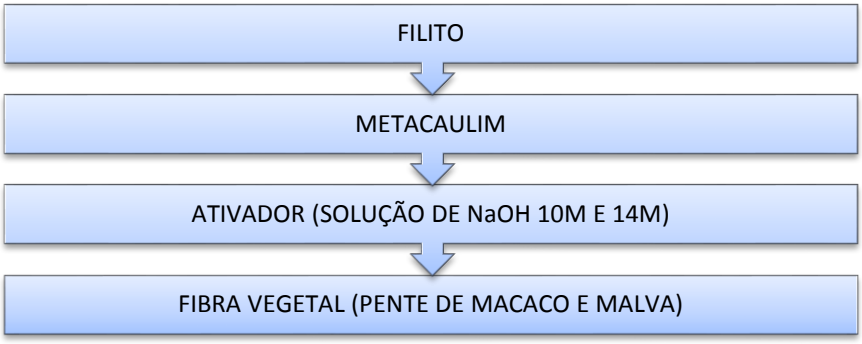
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Matérias-primas

Nessa pesquisa foram utilizadas como matérias-primas o filito da região de Marabá-PA, e metacaulim derivado do rejeito de caulim (Imerys S.A.). O ativador alcalino utilizado foi a solução de hidróxido de sódio a 10M e 14M, e a fibra de Pente de Macaco (Figura 19) in natura e mercerizada e a fibra de Malva (Figura 20) in natura, oriunda da região de Marabá-PA, conforme se pode visualizar no fluxograma da Figura 18.

Figura 18 – Matérias primas utilizadas para a produção do geopolimeros reforçado



Fonte: Autor (2016)

Figura 19 – Fibra do Pente de Macaco

Fonte: Rodrigues, J. S, (2013)

Figura 20 – Fibra da Malva

Fonte: Oliveira, R. S (2013)

4.1.2 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.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Calcinação das fontes de aluminossilicato

Primeiramente as fontes de aluminossilicato (filito e caulim) foram secas em estufa e desaglomeradas, em seguida peneiradas em malha 100 mesh Tyler. Em seguida realizou-se a calcinação das mesmas.

A calcinação do filito e do caulim teve como finalidade aumentar sua reatividade química. Essa transformação consiste numa mudança do estado cristalino para o estado amorfo; o caulim por sua vez muda seu estados cristalino distorcendo a folha octaédrica e muda de coordenação do Al(VI) da caulinita para Al(V) e Al(IV) da metacaulinita, e saída dos grupos hidroxilas, deixando muito mais ativos quimicamente, facilitando assim o ataque alcalino.

Neste trabalho, foi realizada a calcinação do caulim e do filito a 550°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 1100ºC.

4.2.2 Síntese das pastas de cimento geopolimérico

Primeiro, foi preparada a solução alcalina. De acordo com a literatura a concentração da solução de hidróxido de sódio pode variar no intervalo entre 8 e 16 M; assim, as concentrações escolhidas foram 10M e 14 M. Em seguida, separadamente foi realizada a mistura dos pós de metacaulim e filito para cada uma das concentrações. A solução alcalina foi adicionada ao pó e misturada manualmente por cinco minutos até obter a pasta geopolimérica.

A porcentagem das fontes de aluminossilicato e ativador, utilizada para a produção da pasta geopolimérica está descrita na Tabela 1. Essas porcentagens foram selecionadas devido aos melhores resultados obtidos por Dantas Silva, K. (2014).

Tabela 1 – Porcentagem da matérias primas para a produção da pasta geopolimérica

Amostra	**Metacaulim (%)**	**Filito calcinado (%)**	**NaOH 10/14M (% em peso)**
Geopolímero	33,33	33,33	33,33

Fonte: Autor (2016)

4.2.3 Preparação das fibras e mistura com as massas

4.2.3.1 Mercerização das Fibras

Este processo foi empregado somente na fibra de pente de macaco. Primeiramente, o tecido de pente de macaco foi cortado no comprimento de 17 cm e devidamente seco na estufa. Este foi mantido em água destilada durante uma hora em banho maria, sem agitação e em seguida imersa na solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações de 2,5% e 5% em volume, pelo mesmo tempo da fervura, sob agitação constante. Esta metodologia foi adaptada a partir dos estudos de RODRIGUES, 2013. Tal procedimento visou remover da superfície da fibra constituintes amorfos solúveis em meio alcalino e com isso, diminuir o grau de agregação das fibras e gerar superfície mais rugosa.

4.2.3.2 Formulações

As fibras (pente de macaco in natura, pente de macaco mercerizada a 2,5%, pente de macaco mercerizada a 5% e a malva in natura), foram cortadas com comprimento de 7 ± 1 mm (VALERA, 2002). Assim, com a pasta geopolimérica já pronta foi adicionada a fibra na pasta e misturada para uma boa homogeneização, formando assim a pasta geopolimérica reforçada com fibra. A Tabela 2 descreve as porcentagens as formulações feitas.

Tabela 2 – Formulações

FI	Geopolímero reforçado com 1%p de fibra de pente de macaco, cura de 7 e 28 dias.
FII	Geopolímero reforçado com 5%p de fibra de pente de macaco, cura de 7 e 28 dias.
FIII	Geopolímero reforçado com 1%p de fibra de pente de macaco 2,5%, cura de 7 e 28 dias.
FVI	Geopolímero reforçado com 5%p de fibra de pente de macaco 2,5%, cura de 7 e 28 dias.
FV	Geopolímero reforçado com 1%p de fibra de pente de macaco 5%, cura de 7 e 28 dias
FVI	Geopolímero reforçado com 5%p de fibra de pente de macaco 5%, cura de 7 e 28 dias
FVII	Geopolímero reforçado com 1%p de fibra de Malva, cura de 7 e 28 dias.
FVIII	Geopolímero reforçado com 5%p de fibra de Malva, cura de 7 e 28 dias.

Fonte: Autor (2016)

4.2.4 Confecção dos corpos de prova

Após a formação da pasta geopolimérica com a fibra, os corpos de prova foram conformados em moldes cilíndricos com dimensões 2,5 x 5 cm (diâmetro x altura). Os moldes foram selados com filme fino de polietileno e em seguida submetidos a cura, em uma temperatura de aproximadamente de 60°C na estufa, por um período de 7 e 28 dias.

Foram feitos 64 copos de prova (Figura.21), quatro para cada formulação proposta, como segue a literatura. Após o tempo de cura as amostras foram desmoldadas e submetidas a ensaio de compressão.

Figura 21 – Copo de prova de geopolímero reforçado com 1% em massa de fibra

Fonte: Autor (2016)

4.2.5 Caracterização das matérias primas e dos geopolímeros

As matérias primas utilizadas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: Difratometria de Daios–X (DRX), Espectroscopia de Florescência de Raios–X (FRX), análise térmica diferencial/termogravimétrica (ATD/TG). Os geopolímeros produzidos, além da caracterização por DRX e FRX, foram também caracterizados pelas suas propriedades físico mecânicas e microestruturais.

4.2.5.1 Difratometria de Raio-X (DRX)

A Difratometria de raios–X (DRX) é uma técnica de caracterização mineralógica de materiais muito utilizada para identificação das espécies de minerais presentes e também permite estudar as características cristalográficas destes minerais e, com o uso de software, quantificar cada espécie mineral. Além disto, é possível analisar a microestrutura dos materiais por meio de informação sobre orientação e tamanho dos cristais, parâmetros de rede, tensões internas, identificação de fases, entre outras possibilidades (MELO, 2011). A identificação dos componentes mineralógicos foi realizada através de um difratômetro de raios-X, modelo X´PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (θ / θ), tubo de Raios-X cerâmico e anodo de Cu ($K\alpha 1$ = 1,540598 Å).

4.2.5.2 Espectroscopia de Fluorescência de Raio-X

A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) é uma técnica analítica não destrutiva usada para identificar e determinar as concentrações dos elementos presentes nos sólidos, nos pós e nos líquidos. A FRX é capaz de medir qualitativamente, quantitativamente e

semi quantitativamente todos os elementos. A análise química é útil para o conhecimento da composição de uma determinada matéria prima. A análise da composição química foi realizada utilizando-se um espectrômetro WDS seqüencial, modelo Axios Minerals da marca PANalytical com tubo de raios-X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW.

4.2.5.3 Analise térmica diferencial/termogravimétrica (ATD/TG)

A técnica consiste em medir a diferença de temperatura entre uma amostra e uma referência inerte quando são simultaneamente submetidas a uma mesma condição de aquecimento ou resfriamento. As transformações experimentadas pela amostra podem ocorrer com liberação ou consumo de calor, enquanto que a referência permanece inalterada. Em consequência, a temperatura da amostra em relação à referência pode apresentar-se maior ou menor, o que caracteriza respectivamente, um fenômeno endotérmico ou exotérmico, e que gera picos DTA das transformações respectivas. As análises foram realizadas empregando-se um equipamento Shimadzu modelo DTG 60H.

4.2.5.4 Caracterização microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite analisar a morfologia das amostras “bulk‟ em escala micrométrica, tais como as fases presentes nos materiais, tamanho médio de grãos, porosidade, distribuição de fases, identificação de trincas entre outras características. O equipamento utilizado foi o MEV TM 3000, Hitachi.

4.2.5.5 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 da Faculdade de Engenharia de Materiais da UNIFESSPA.

Foram avaliadas as resistências à compressão das formulações propostas. Este ensaio foi realizado em torno de 1 horas 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 DISCUSSÕES

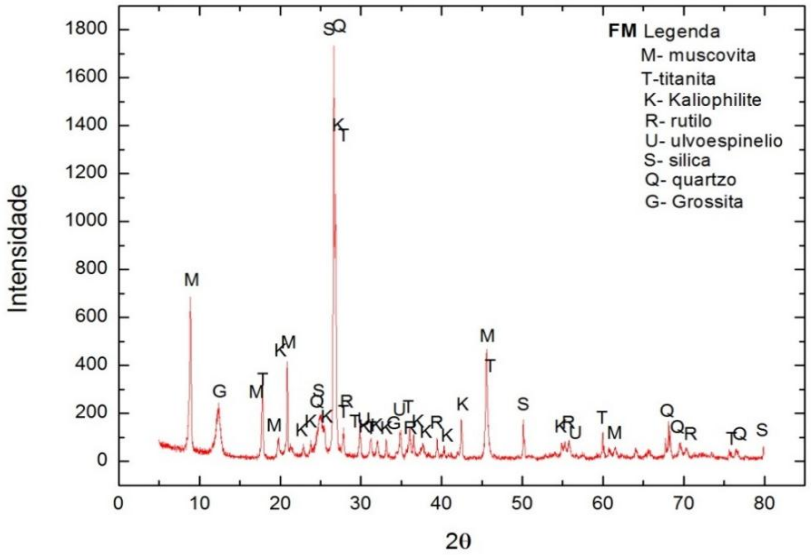
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

Inicialmente determinou-se as características químico-mineralógicas e de transformações térmicas do filito.

5.1.1 Caracterização mineralógica

Conforme se observa na Figura 22, o difratograma do filito revela a presença de picos característicos, de muscovita e quartzo. Verificaram-se também picos de bastante intensidade de minerais tais como titanita ($CaTiSiO_5$), kaliofilito [$KAl(SiO_4)$], rutilio (TiO_2), ulvoespinélio (Fe_2TiO_4) e grossita ($CaAl_4O_7$).

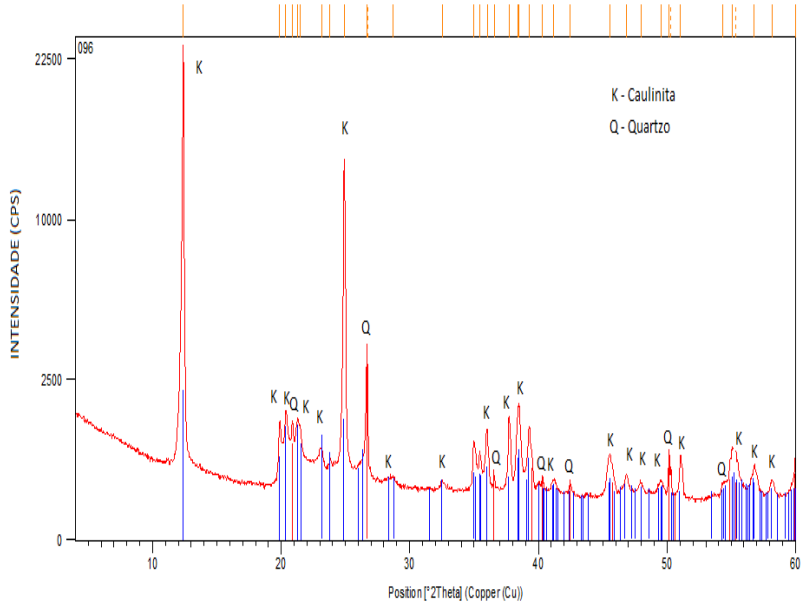
Figura 22 – Difratograma de Raios-X do filito



Fonte: Autor (2016)

A Figura 23, destaca a composição mineralógica do caulim. A presença de caulinita bem cristalizada em maior proporção e um menor teor de quartzo evidencia a característica principal de um caulim amazônico (VALERA, T.S, 2002)

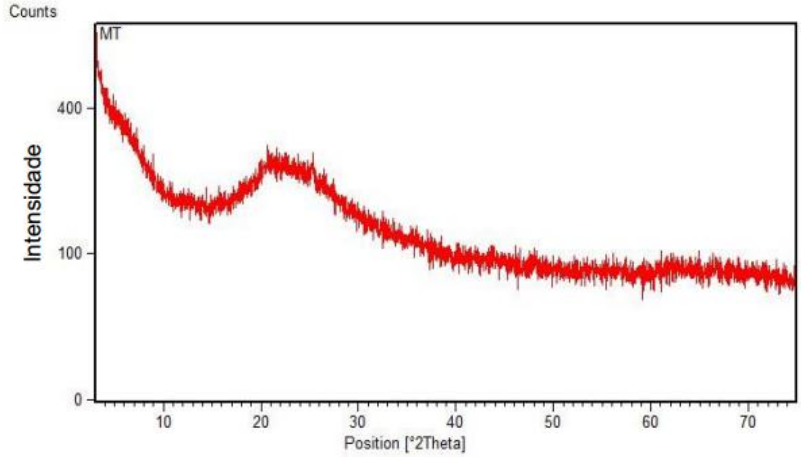
Figura 23 - Difratograma de Raios-X caulim



Fonte: Autor (2016)

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 por difração de raios-X (DRX) do metacaulim, calcinado a 550°C durante 4 horas (Figura 24) demonstra que, após a calcinação, o material apresenta poucos picos cristalinos e grande halo amorfo.

Figura 24 - Difratograma de Raios-X do metacaulim



Fonte: Autor (2016)

5.1.2 Caracterização química

A Tabela 3 apresenta as composições químicas determinadas pela espectroscopia de fluorescência de raios X.

Tabela 3 - Composição química do caulim e do filito.

%óxidos	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**TiO_2**	**MgO**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**K_2O**	**Outros**	**PF**
Caulim	51,54	34,92	0,54	0,37	---	---	---	0,06	---	12,67
Filito	55,95	21,67	9,30	0,86	1,13	0,15	0,08	5,05	0,20	5,84

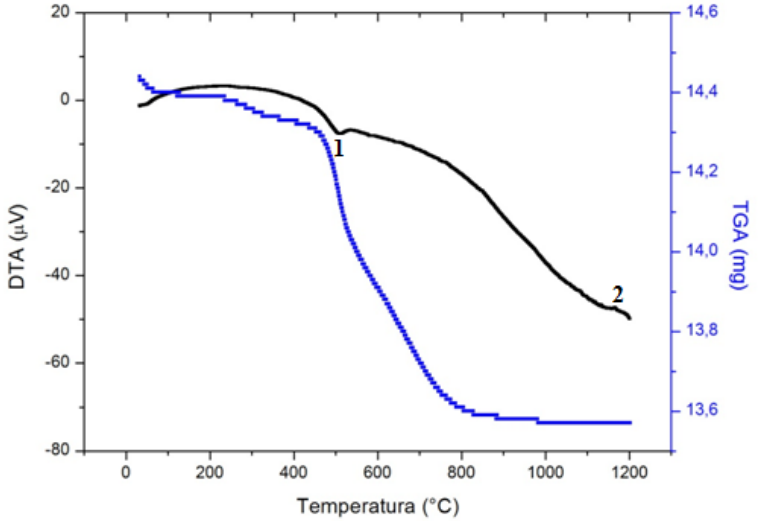
Fonte: Autor (2016)

A análise química do filito apresentou como componentes principais SiO_2 (51,13%) Al_2O_3 (25%), Fe_2O_3 (9,40%), TiO_2 (1,07%) , MgO (1,51%) e K_2O (6,05%) cujos teores estão de acordo com o que é considerado como típico para o filito. A partir deste resultado determinou-se a razão molar de Al_2O_3/SiO_2= 2,04, bem próxima àquelas encontradas na literatura, que mostra ótimos resultados para a formação do geopolímero.

5.1.3 Análise térmica diferencial-termogravimétrica (ATD/TG)

Através dos resultados apresentados na Figura 25, pode-se observar que a análise térmica do filito foi caracterizada pela presença de pico endotérmico em torno de 509°C (MELO, 2010) associado a remoção da maior parte dos grupos OH e água estrutural da muscovita. Um pico exotérmico bem discreto próximo a 1200 ^{0}C (MELO, 2010), evidencia alguma transformação de fase da mica muscovita presente no material (MORAES, E. E. S, OGASAWARA T e PEREIRA, L. C., 2010). A perda de massa total no processo foi de 6,7%.

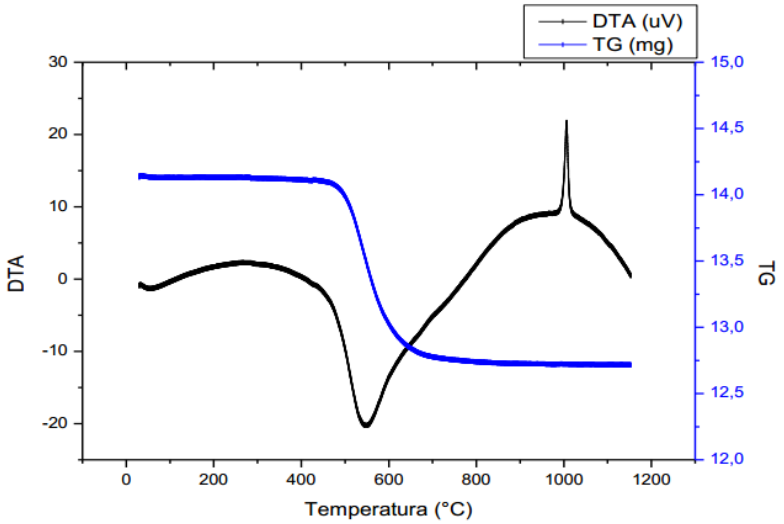
Figura 25 - Curvas termodiferencial/termogravimétricas do filito.



Fonte: Autor (2016)

A Figura 26 mostra o resultado de ATD/TG do caulim. Esta análise foi realizada para se observar em qual faixa de temperatura seria formado o metacaulim, utilizado como matéria prima para fabricação do geopolímero. O evento térmico responsável pela formação da metacaulinita ocorreu em torno de 530ºC (reação endotérmica), com acentuada perda de massa. Próximo a 1000◦C ocorreu um evento exotérmico, provavelmente relacionado à nucleação da mulita secundária.

Figura 26 - Curvas termodiferencial/termogravimétricas do caulim.



Fonte: Autor (2016)

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO GEOPOLÍMERO

5.2.1 Caracterização mineralógica do geopolímero

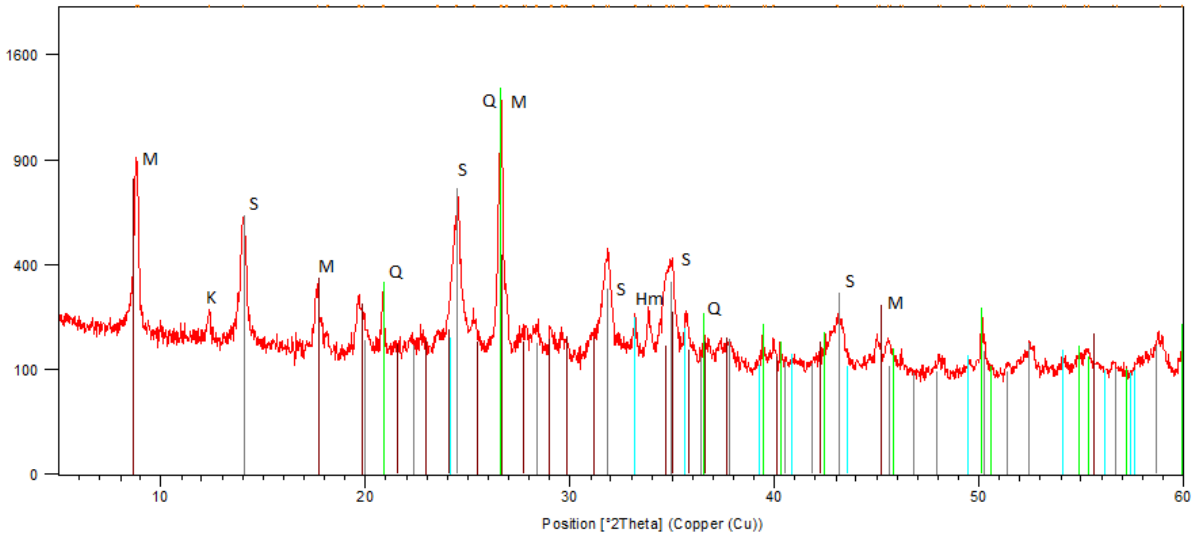
Foram identificados principalmente picos de quartzo, mica e sodalita; esta última uma fase zeolítica muito comum ,formada pela reação de geopolimerização.

A estrutura mais compacta das zeólitas é o mineral sodalita, que corresponde ao sintético, hidrosodalita. Na terminologia dos polissialatos, a hidrosodalita corresponde a policiclodissialato de sódio, ou Na-PCDS e a síntese consiste numa reação entre caulinita e hidróxido de sódio a temperatura entre 100- 150ºC (DAVIDOVITS, 1988b):

Alguns estudos constataram a presença de zeólitas com a utilização de várias técnicas em sistemas geopoliméricos, indicando a existência de uma relação entre as zeólitas e os geopolímeros com razão Si/Al por volta de 2,5 curados a temperatura de 90ºC ou abaixo (ROWLES, 2004).

Houve a presença de quartzo livre, o que indica que não houve uma total dissolução do quartzo para formação da estrutura geopolimérica. (DANTAS SILVA, 2014). Presença da Hematita, que mostra que ela não foi incorporada pela reação geopolimérica (MELO, 2011). E também presença da Mica, a qual mostra que não houve fase totalmente amorfa, talvez sendo necessário uma calcinação da matéria prima com uma maior temperatura.

Figura 27 - – Difratogramas de Raios-X do geopolímero. M – Mica, K – Caulinita, S – Sodalita, Q – Quartzo, Hm – Hematita



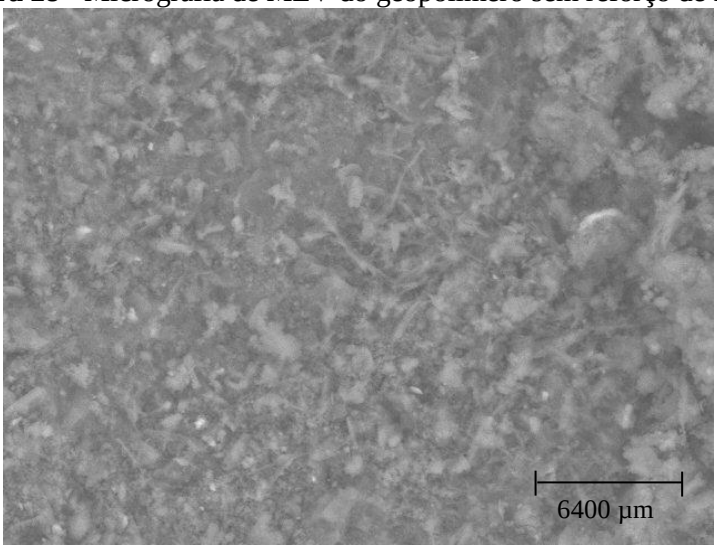
Fonte: Autor (2016)

5.2.2 Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Existem poucas investigações sobre o surgimento das diferentes microestruturas dos geopolímeros, devido principalmente às complexidades envolvidas nas análises dos geopolímeros com fonte de aluminossilicato altamente heterogênea (MELO, 2011)

Observa-se nas amostras a presença de fases de coloração branca em formas de agulhas por cima de uma matriz densa geopoliméricas; essas fases foram identificadas por EDS como sendo uma fase rica em ferro, provavelmente hematita, que não foi incorporada pela reação geopolimérica (MELO, 2011). Tal fase foi identificada pela análise por DRX. Na Figura 28, correspondente a amostra do geopolímero sem o reforço da fibra.

Figura 28 - Micrografia de MEV do geopolímero sem reforço de fibras



Fonte: Autor (2016)

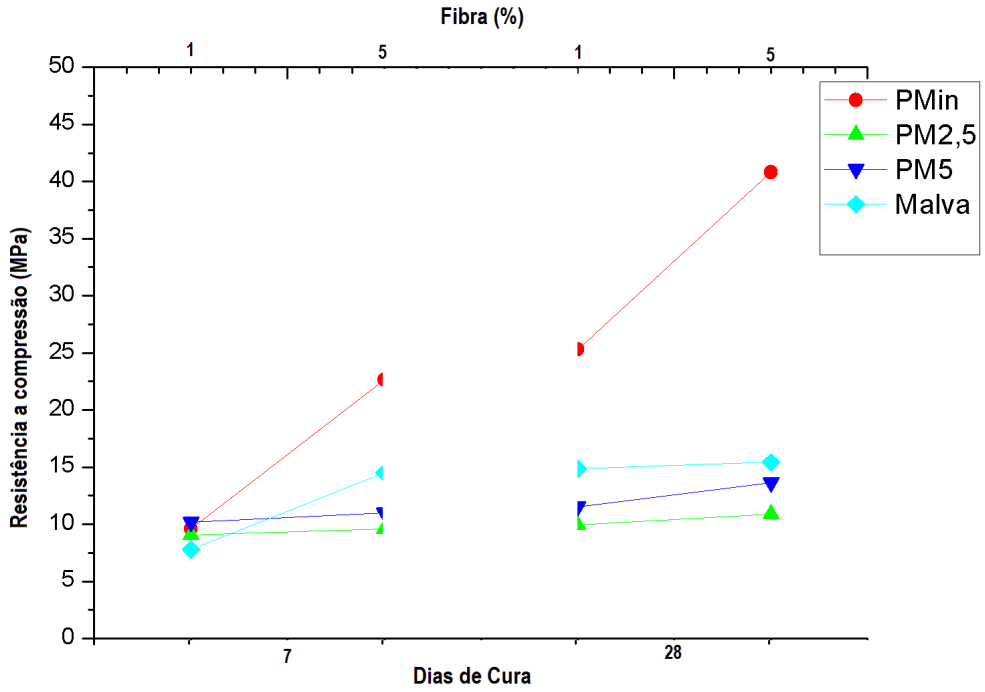
5.2.3 Resistencia Mecânica

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 os quais: 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).

As Figuras 29 e 30 apresentam os resultados da resistência à compressão das formulações dos geopolímero reforçados com fibras, preparados com ativadores com concentração de 10M e 14M respectivamente. Foram avaliadas em função da adição de fibras, dias de cura, mercerizarão das fibras e concentração da solução ativadora.

5.2.3.1 Formulações com ativador 10 Molar

Figura 29 - Resistência a compressão do geopolímero produzido com ativador 10 M, reforçado com fibras de pente de macaco in natura (PMin), pente de macaco mercerizado a 2,5% (PM2,5), pente de macaco mercerizado a 5% (PM5), e Malva.

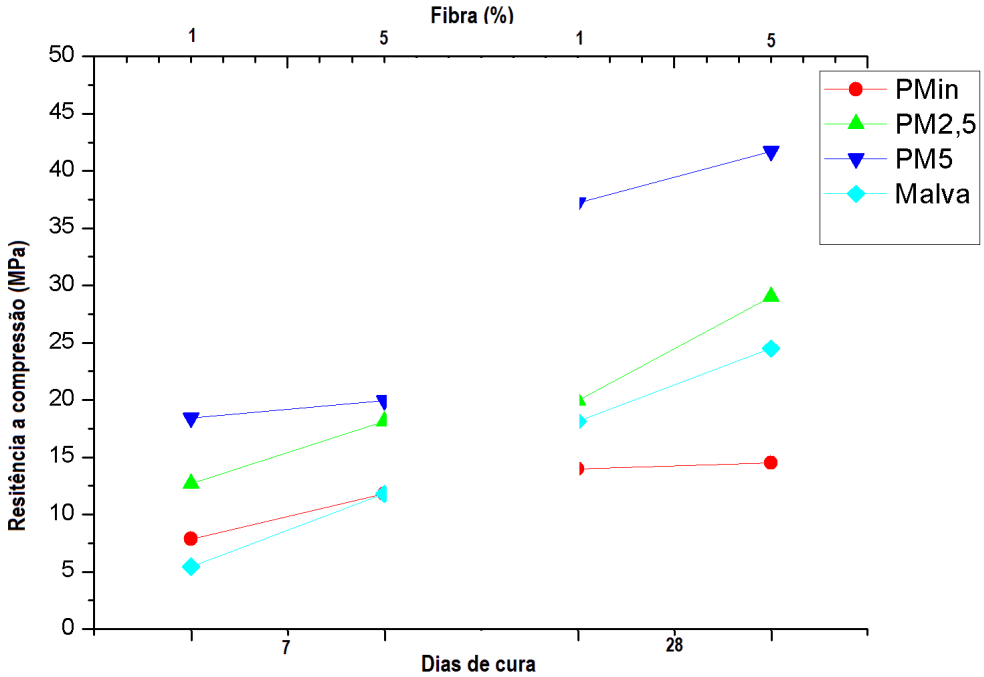


Fonte: Autor (2016)

Houve um aumento na resistência à compressão conforme a aumento do tempo de cura e teor de fibras. As formulações feitas com PMin (FI, FII) apresentaram elevada resistência mecânica, chegando a 40,82 MPa com 28 dias de cura da formulação FII (com 5% em massa de fibra de pente de macaco in natura). As formulações com malva (FVII, FVIII) não apresentaram resultados muito satisfatórios com o ativador 10M.

5.2.3.2 Formulações com ativador 14 Molar

Figura 30 - Resistência a compressão do geopolímero produzido com ativador 14 M, reforçado com fibras de pente de macaco in natura (PMin), pente de macaco mercerizado a 2,5% (PM2,5), pente de macaco mercerizado a 5% (PM5), e Malva



Fonte: Autor (2016)

Observou-se novamente um grande aumento na resistência conforme a aumento do tempo de cura e aumento do teor da fibra. Utilizando-se o ativador de 14M, as formulações com adição de pente de macaco mercerizadas a 5% e com volume de fibra de 5% em peso (FVI) e 28 dias de cura, apresentaram melhores resultados. A formulação alcançou 41,72MPa. Já a formulação com fibra de malva (FVII, FIII) apresentou valores intermediários de resistência, da ordem de pouco mais de 20 MPa, para 28 dias de cura.

A mercerização das fibras de pente de macaco mostrou seu efeito de melhoria das propriedades mecânicas quando associada às reações de geosíntese utilizando o ativador alcalino de maior concentração, 14M. Este mecanismo ainda não está totalmente entendido, uma vez que a maioria dos trabalhos da literatura a respeito de mercerização de fibras visa aplicação em polímeros orgânicos. Sabe-se que o aumento da rugosidade da superfície diminui a hidrofilicidade, de modo a favorecer sua interação com a matriz (JESUS et al, 2015). Entretanto, o mecanismo de interação entre a matriz geopolimérica e as fibras deve ser investigado para se propor um modelo mais realista sobre o efeito de aumento de resistência observado em fibras mercerizadas.

6 CONCLUSÕES

O filito é constituído principalmente por quartzo, muscovita, e caulinita. A calcinação resultou na desidroxilação parcial da caulinita, expansão das folhas e destruição da ordem a grande alcance de muscovita, diminuição da área específica superficial como mostrado nos resultados de ATD/TG. A hematita presente no filito não participou, aparentemente, da reação geopoliméricas, como observado no MEV.

Houve um aumento na resistência conforme a aumento do tempo de cura, e o aumento em massa de fibras, para todas as formulações. As formulações feitas com PMin (FI, FII) a 10M, apresentaram elevada resistência mecânica, chegando a 40,82 MPa com 28 dias de cura e 5% de fibra de pente de macaco *in natura* (FII). Os melhores resultados foram observados para as formulações preparadas com ativador 14M, com incremento de resistência de aproximadamente 2%, para a maioria das formulações, quando comparada às formulações com ativador 10M. A solução de concentração mais baixa favoreceu a formulação com fibra de pente de macaco *in natura* (PMin). Com o aumento de concentração da solução de ativador ocorreu o inverso, favoreceu-se a formulação com fibra de pente de macaco mercerizada a 5% (PM5). As formulações com adição de fibra de malva apresentaram resultados inferiores comparados às formulações com pente de macaco.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Avaliar as propriedades e estruturas dos geopolímeros ao longo de vários meses, utilizando análises de DRX, MEV, MET e realizando ensaios de resistências à compressão.
2. Avaliar as razões molares dos diferentes componentes da reação geopolimérica nos geopolímeros à base de filito calcinado.
3. Variar a concentração da solução alcalina, e o metal alcalino que resulta no geopolímero de maior resistência à compressão.
4. Alterar as condições de cura, como temperatura, tempo e ambiente, de forma a obter o produto mais resistente à compressão.
5. Realizar ativação mecânica do filito por meio de moagem e realizar separação das partículas menores e maiores.
6. Utilizar outras fibras vegetais como reforço no geopolímero, variar o tamanho das mesmas e a orientação das fibras.

REFERÊNCIAS

BARBA, A., FELIU, C. et al**., Materiais primas para La fabricación de soportes de baldosas cerâmicas**, 1 ed. Castellón: Instituto de Tecnológico Cerâmica – AICE, 1997.

BITENCOURT; C. S. TEIDER B. H.; GALLO J. B.; PANDOLFELLI V. C. **A geopolimerização como técnica para a aplicação do resíduo de bauxita**. Cerâmica vol.58 no.345 São Paulo jan./mar.2012.

BUCHWALD, A., ZELLMANN, H.D., KAPS, C. **Condensation of aluminosilicate gels – model system for geopolymer binders.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 357, p. 1376-1382, 2011.

COSTA, Botelho. **Estudo e classificação das rochas por exame macroscópico.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1969. 160 p.

DANTAS SILVA, K.; RABELO, A. A.; FAGURY NETO; E. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de filito e caulim do estado do Pará.** In: 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIA DOS MATERIAIS, 09 de novembro 2015, Cuiabá - MT – Brasil

DAVIDOVITS, Joseph. **Geopolymer Chemistry and Properties.** In: Geopolymer "88 – First European Conference on Soft Mineralurgy. Compiegne, França. V. 1, p. 25-48, 1988..

DAVIDOVITS, J.– **Properties of geopolymer cements, Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes,** V. 1, SRIBM, Kiev, Ukraine, p. 131-149, 1994.

DAVIDOVITS, J. Environmentally Driven. **Geopolymer Cement Applications**, Australia, p. 1-9, Out. 2002

DAVIDOVITS, J. Geopolymer Cement. **A review**, Geopolymer Institute Library, p. 1- 11, Jan. 2013.

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.

GRANDES CONSTRUÇÕES, **Projeto australiano inova ao usar concreto livre de cimento**, 2013. Disponivel em: <http://www.grandesconstrucoes.com.br/br/index.php?option=com_conteudo&task=printMateria&id=1438> Acesso em 24 de novembro de 2014.

GARZÓN, E., SÁNCHEZ-SOTO, P.J., ROMERO, C. **Physical and geotechnical properties of clay phyllites.** Applied Clay Science, v. 48, n. 3, p. 307-318, 2010.

HAMMELL J, Balaguru P, Lyon R. **Influence of reinforcement types on the flexural properties of geopolymer composites**. In: Materials and process affordability - Keys to the future; Proc. 43rd International SAMPE Symposium, May 31st – June 4th, Anaheim, CA ; 1998, p. 1600-1608.

JESUS, M.S. SOUSA, T.B. MORI, F.A. GUIMARÃES, B.M.R. **fibras vegetais com potencial para reforço de compósitos poliméricos analisados a partir da microscopia eletrônica de varredura – MEV.** O PAPEL v. 76, n. 8, p. 61 – 63, 2015

KOMMITSAS K., ZAHARAKI D., Geopolymerisation: A Review and Prospects for the Minerals Industry. Minerals Engineering, 20 (2007) 1261–1277. Disponível em: . Acesso em: 10 nov. 2009.

LIMA, F. T.; Silva, F. J.; Thaumaturgo, C. **Xanes na borda-K do Si do sistema caulim-metacaulim-geopolímero**, Revista Brasileira de Aplicacoes de Vacuo, V. 24, n. 2, p.90-92, 2005.

LEÃO, M.A. **Fibras de licure: um reforço alternativo de compósitos poliméricos.** Dissertação (Mestrado Engenharia Mecânica). 2008. Natal/RN. 2008

Li W, Xu J. **Mechanical properties of basalt fiber reinforced geopolymeric concrete under impact loading**. Materials Science and Engineering; 505:178-186, 2009.

LUZ, A.B., LINS, F.A.F. **Rochas e minerais industriais: usos e especificações.** 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM-MCT, 2008. 987 p.

MATOS, V. P. et al. **Efeito do tipo de embalagem e do ambiente de armazenamento sobre a germinação e o vigor das sementes de *Apeiba tibourbou* AUBL**. Rev. Árvore, vol. 32, n. 4, Viçosa, 2008

MINISTERIO DE MINA E ENERGIA – MME. **Relatorio técnico 39 – Perfil do Caulim.** Disponível em: < http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P28_RT39_Perfil_do_Caulim.pdf/c122682a-3c84-40e8-b7f4-e18894f3d42c >Acesso em 15 de janeiro de 2016

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.

MESQUITA, R. G. A. **Inclusão de materiais lignocelulósicos na produção de compósitos plásticos.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira). Lavras, MG, 2013

MORAES, E. E. S., OGASAWARA T., PEREIRA, L. C**. Desenvolvimento do compósito mica-muscovita para cerâmicas dentárias**. Painel PEMM 2010 – 29 e 30 de novembro de 2010.

NATALI A., S. Manzia, M. C. Bignozzi. **Novel fiber-reinforced composite materials based on sustainable geopolymer matrix**. Materials Science and Engineering A 2010;**527**:2404–2407.

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

OSORIO, P. D. L. **Concepção de um Saferoom Anti-Tornado em Betão geopolimérico** - Dissertacao (Mestrado) - Universidade do Minho, Portugal, 228 p, 2006.

OLIVEIRA, A. K. F; D'ALMEIDA, J. R.M;. **Caracterização da Fibra de Ubuçu como Elemento para Fabricação de Ecocompósitos.** In: 18ª Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto de Galinhas, Recife, PE. Novembro de 2008.

OLIVEIRA, R. S. **Estudo do comportamento mecânico de compósitos reforçados com fibra vegetal de malva (Urena Lobata).** Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais, 2013

PIMRAKSA K., P. Chindaprasirt, A. Rungchet, K. Sagoe-Crentsil, T. Sato. **Lightweight geopolymer made of highly porous siliceous materials with various Na2O/Al2O3 and SiO2/Al2O3 ratios**. Materials Science and Engineering A 528 6616– 6623 2011.

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.

PINTO, A. T. Geo-Pol. **Introdução ao estudo dos geopolímeros**. Apostila, Vila Real, p. 92, 2006.

PINTO, A. T. Geo-Pol system **Origem do Cimento Geopolimérico**, 2011 – Disponível em: <http://www.geopolymer.com.br/> Acesso em agosto de 2014

RAZERA, I, A, T. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica.** Tese (Doutorado em Ciências (físico-quimica)). Universidade Federal São Carlos, 2006.

RODRIGUES, F.S; ANDRADE, E. C.; NÓBREGA, M. M. S. **Desenvolvimento e Caracterização Mecânica de Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras Vegetais de Pente de Macaco (Apeiba Tibourbou Aubl)**. In: 65º Congresso Internacional ABM. Rio de Janeiro, p. 1, 2010.

RODRIGUES, J. S. **Pente de macaco: uma alternativa para reforço em compósitos poliméricos antes e após mecerização.** Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais, 2013

ROWLES, M. e O"CONNOR, B. **Chemical and structural microanalysis of aluminosilicate geopolymers synthesized by sodium silicate activation of metakaolinite.** Journal of the American Ceramic Society, v. 92, n. 10, p.2354- 2361, 2009.

OLIVEIRA, R. S. **Estudo do comportamento Mecânico de Compósitos Reforçados com Fibra Vegetal de Malva (Urena Lobata L.)** Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal do Pará – Faculdade de Engenharia de Materiais. 2013.

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.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas.** Aplicações. 2.a edição revisada e ampliada. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 1992. V. 2. 446 p.

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.

SILVA, F. J. **Reforço e fratura em compósitos de matriz álcali-ativada**. Tese (Doutorado) - Rio de Janeiro-RJ, Instituto Militar de Engenharia, IME, 271 p, 2000.

SKAF, T. B. **Influência de matérias-primas na microestrutura e resistência de compósitos geopoliméricos** - Dissertação (Mestrado) - Rio de Janeiro - RJ, Instituto Militar de Engenharia - IME, 118 p, 2008.

SOARES, J.C. **Aço-Concreto Geopolimérico: Correlação entre tensão de aderência e comprimento de ancoragem.** Dissertação (Mestrado) – Campos dos GoytacazesRJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, 99 p. 2006.

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

TODOR, D.N. **Thermal analysis of minerals.** Revised English edition. Kent: Acabus Press,. 256 p, 1976.

GLASBY T., DAY J., GENRICH R., ALDRED J. **EFC Geopolymer Concrete Aircraft Pavements at Brisbane West Wellcamp Airport.** Concrete 2015 Conference, Melbourne Australia 2015

TORGAL, F. P.; Castro-Gomes, J. P.; Jalali, S. **Ligantes geopoliméricos: uma alternativa ambiental ao cimento Portland no contexto da economia do carbono**. Betão: Revista da APEB – Portugal, 10 p, 2005.

VALERA, T.S., RIBEIRO, A.P. VALENZUELA-DÍAZ, F.R., *et.al.* **The effect of phyllite as a filler for PVC plastisols**. In: Annual Technical Conference. Society of Plastics Engineers. V. 60, no 3, p. 3949–3953. 2002.

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.

WALLAH, S. E; RANGAN, B. V. **Low-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete: Long-Term Properties.** Faculty of Engineering Curtin University of Technology Perth, Australia, 107 p. 2006

WEB MINERAL. **Mineralogy Database.** Disponível em: < www.webmineral.com > Acesso em 20 janeiro 15 fevereiro e 25 de abril, 2011

ANEXO A – TRABALHOS DIVULGADOS EM EVENTOS

DANTAS SILVA, K.; RABELO, A. A.; FAGURY NETO; E. Desenvolvimento de geopolímeros a partir de filito e caulim do estado do Pará. In: 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIA DOS MATERIAIS, 09 de novembro 2015, Cuiabá - MT – Brasil

JABOUR, L. Z.; **DANTAS SILVA, K**.; VIEIRA, J. H. A.; RABELO, A. A.; FAGURY NETO E. Síntese de mulita a partir de bauxita e caulim do estado do Pará. In: 59º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERAMICA, 20, 2015, Barra dos Coqueiros - SE - Brasil.

DANTAS SILVA, K.; MATHEUS COSTA; W.; SALES LEAL; A. P.; RABELO, A. A.; FAGURY NETO, E. Utilização de rejeito de cobre na fabricação de cerâmica estrutural. In: 59º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERAMICA, 20, 2015, Barra dos Coqueiros - SE - Brasil.

DANTAS SILVA, K.; FAGURY, R. L. P.; MAFRA, M. P A.; RABELO, A. A.; FAGURY NETO; E. Desenvolvimento de geopolímeros reforçados com fibras naturais da Amazônia. In: JORNADA DE PESQUISA E EXTENSÃO, Anais do I JEPE. 21 de setembro, 2015, Marabá-Pa-Brasil

DANTAS SILVA, K.; Filho, P.C.R.; Melo, L.M.; FAGURY, R. L. P.; MAFRA, M. P A.; RABELO, A. A.; FAGURY NETO; E. Desenvolvimento de geopolímeros reforçados com fibras naturais da Amazônia. In: 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIA DOS MATERIAIS, 06 de novembro 2016, Natal- RN – Brasil

Melo, L.M.; **DANTAS SILVA, K.**; Jabour, L.Z.; Medeiros, A.C.; Miranda, G.L.; Portela, J.O.; Leal, A.S.; RABELO, A. A.; FAGURY NETO, E. Desenvolvimento de geopolímero a partir de cinza de olaria e metacaulim ativado com adição de cinza de ossos bovinos. In: 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIA DOS MATERIAIS, 06 de novembro 2016, Natal- RN – Brasil