

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

LORENA MONIQUE DA SILVA MELO

DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE CINZA DE OLARIA E METACAULIM ATIVADO COM ADIÇÃO DE CINZA DE OSSOS BOVINOS

Marabá-PA 2016

LORENA MONIQUE DA SILVA MELO

DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE CINZA DE OLARIA E METACAULIM ATIVADO COM ADIÇÃO DE CINZA DE OSSOS BOVINOS

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

Orientador:

Prof°. Dr. Elias Fagury Neto.

Marabá-PA 2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Biblioteca II da UNIFESSPA. CAMAR, Marabá, PA

Melo, Lorena Monique da Silva

Desenvolvimento de geopolímero a partir de cinza de olaria e Matacaulim ativado com adição de cinza de ossos bovinos / Lorena Monique da Silva Melo; orientador, Elias Fagury Neto. — 2016.

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, 2016.

1. Cimento - Tecnologia. 2. Polímeros. 3. Meio ambiente. 4. Bovino – ossos. I. Fagury Neto, Elias, orient. II. Título.

LORENA MONIQUE DA SILVA MELO

DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE CINZA DE OLARIA E METACAULIM ATIVADO COM ADIÇÃO DE CINZA DE OSSOS BOVINOS

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

DATA DA AVALIAÇÃO: 29 de Abril de 2016

CONCEITO: ______.

BANCA EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo (FEMAT – IGE – UNIFESSPA – Membro Interno) Prof. Jailes de Santana Moura (FEMAT – IGE – UNIFESSPA – Membro Interno)

> Dedico este trabalho aos meus pais, Maria Cléa e Júlio Cessar, por nunca medirem esforços para as minhas realizações.

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente a Deus por tudo que tem feito por mim, por iluminar sempre meus caminhos e colocar pessoas maravilhosas na minha vida.

Sobretudo, agradeço a minha Nossa Senhora, como mãe de todos nós, sempre olhando por mim e me enchendo de muitas benções.

Aos meus pais, Maria Cléa e Júlio Cessar, que sempre me deram incentivo para todos os projetos na minha vida. Ao meu irmão que Deus me concedeu, Álvaro Gabriel, por sempre aguentar as minhas chatices e por amar a irmã mandona e mais velha que sou. As minhas tias-mães Conceição e Socorro por todo o apoio que me deram ao longo da minha vida.

De todo o meu coração, dedico aos meus avós maternos Ana Maria e Vicente Melo, e à minha avó paterna que Deus levou para ficar ao seu lado, Dona Lorença. E a todos os meus familiares que sempre me apoiaram em tudo. Agradeço também àqueles os quais escolhi para fazer parte da minha vida e da minha família, que de algum modo estiveram presentes em momentos muito importantes e especiais para mim.

Agradeço a uma amiga mais que especial, Luanda Z. M. Jabour por ter feito a minha cabeça e me fazer escolher Engenharia de Materiais como futura profissão. Obrigado Phoebe Buffay. E a outra amiga muito querida, Amanda Cristina Medeiros, por sempre me dar conselhos e me ajudar quando mais precisei em algumas disciplinas do curso e em outros momentos.

Obrigado aos meus amigos verdadeiros que em momentos de desespero e desilusão me deram forças para continuar na graduação. Aos meus colegas de turma. E Ao pessoal que faz parte do Chuta que é macumba: Danilo (vulgo Black), Bruno, Kaline (parceira de crime), Sorato, Julliene (amizade de amor e ódio), Gabriela (Japa do Paraguai), Pryscilla, Ana Paula (Paulete), Charles (Tigre Mestre), Lázaro, Pedro H., e Gleisson (vulgo Cawboy).

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Elias Fagury Neto pela paciência em me orientar e por ter sido um excelente professor durante toda minha graduação, foi uma honra trabalhar ao seu lado.

Obrigado a todos que me apoiaram direta ou indiretamente.

"Não existe elevador para o sucesso, você tem que subir degrau por degrau." (Escadaria Sumaré)

RESUMO

A constante preocupação com o meio ambiente tem se tornado cada vez mais presente no dia a dia. Visto isso, a busca por materiais alternativos e de baixo custo de produção viabilizou o surgimento de uma nova classe de materiais, os geopolímeros. Estes materiais constituem como uma alternativa de cimento de alto desempenho obtida através de matérias primas de baixíssimo custo. Neste contexto, este trabalho reporta um estudo exploratório em pastas geopoliméricas à base de metacaulim ativado com hidróxido de sódio. A cinza de olaria e a cinza de ossos bovinos foram utilizadas como fontes de sílica e cálcio, respectivamente. Foram propostas quatro formulações distintas, as quais a cinza de ossos bovinos fora incorporada. Os corpos foram moldados e curados a 65 °C, e posteriormente submetidos a ensaios de compressão nas idades de 15 e 28 dias. As matérias primas foram caracterizadas por fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX) e análise térmica diferencial-termogravimétrica (ADT/TG). As amostras estudadas passaram por difração de raios-X, ensaios de densidade aparente e resistência à compressão, este último para avaliar o grau de desempenho. Os resultados obtidos por densidade aparente mostraram valores em discordância com a literatura. Com 15 dias de cura os geopolímeros atingiram resistência à compressão de até 4,24 MPa e com a idade de 28 dias resultados de aproximadamente 5,5 MPa. Os difratogramas de raios-X das amostras geopoliméricas estudadas mostraram uma grande predominância de formação de zeólitas.

Palavras chaves: Meio ambiente, geopolímero, ativação alcalina, cinza de ossos bovinos

ABSTRACT

The constant concern with the environment has become increasingly present in everyday life. Seen it, the search for alternative materials and low cost production enabled the emergence of a new class of materials, the geopolymers. These materials are as a high-performance concrete alternative obtained from raw materials of very low cost. In this context, this paper reports an exploratory study in geopoliméricas folders based on metakaolin activated with sodium hydroxide. The gray pottery and bovine bone ash were used as sources of silica and calcium, respectively. There were four different formulations proposed, which gradually gray cattle bones was incorporated. The bodies were molded and cured at 65 ° C, and then subjected to compression tests at the ages of 15 and 28 days. The starting materials were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric-differential thermal analysis (TDA / TG). The samples studied have undergone X-ray diffraction, apparent density and compressive strength tests, the latter to evaluate the degree of performance. The results obtained showed a bulk density values in disagreement with the literature. After 15 days cure the geopolymers reached Compressive strength 4.24 MPa and up to 28 days old results of approximately 5.5 MPa. The XRD patterns of X-ray geopoliméricas samples studied show a great predominance of zeolite formation.

Key words: Environment, geopolymer, alkaline activation, gray cattle bones.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do mecanismo de geopolimerização	14
Figura 2: Representação esquemática dos polissialatos,	16
Figura 3: Arranjo estrutural do Na-Poli (Sialate) e Zeólita A	16
Figura 4: Fluxograma do processo de preparo dos ossos	22
Figura 5: Fluxograma do procedimento experimental	23
Figura 6: Mistura dos sólidos	27
Figura 7: Mistura do geopolímero	27
Figura 8: Moldagem dos corpos de prova	28
Figura 9: Identificação das amostras	28
Figura 10: Medidas das amostras geopoliméricas	29
Figura 11: Difratograma de raios X do Metacaulim.	32
Figura 12: Difratograma de raios X da Cinza de olaria	33
Figura 13: Difratograma de raios X da Cinza de ossos bovinos	34
Figura 14: Curva de ATD/TG do Caulim	35
Figura 15: Curva de ATD/TG da Cinza de olaria	35
Figura 16: Curva de ATD/TG da Cinza de ossos bovinos	36
Figura 17: Módulo de ruptura das amostras geopoliméricas curadas a 1	5 e 28 dias.
	38
Figura 18: DRX da formulação F I	40
Figura 19: DRX da formulação F II	40
Figura 20: DRX da formulação F III	41
Figura 21: DRX da formulação F IV.	41

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Composição dos geopolímeros	.26
Tabela 2: Análise química semiguantitativa das matérias-primas em %	.31
Tabela 3: Densidade aparente das amostras geopoliméricas em g/cm ³	.37

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	12
2.1	OBJETIVO GERAL	12
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1	GEOPOLÍMEROS	13
3.1.1	Ativação alcalina ou Geopolimerização	13
3.1.2	Classificação e estrutura dos Geopolímeros	15
3.1.3	Geopolímeros contendo cálcio	17
3.1.4	Vantagens e aplicação dos Geopolímeros	17
3.2	METACAULIM (MTC)	19
3.3	CINZA DE OLARIA (COL)	20
3.4	CINZA DE OSSOS BOVINOS (COB)	21
4	MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1	MATÉRIAS-PRIMAS	23
4.1.1	Metacaulim (MTC)	23
4.1.2	Cinza de olaria (COL)	24
4.1.3	Cinza de ossos bovinos (COB)	24
4.1.4	Ativador alcalino	24
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	24
4.2.1	Fluorescência de raios-X (FRX)	24
4.2.2	2 Difração de raios-X (DRX)	25
4.2.3	Análise térmica diferencial-termogravimétrica (ADT/TG)	25
4.3	PROCESSOS EMPREGADOS	25
4.3.1	Preparo das formulações	25
4.3.2	Síntese da pasta geopolimérica	26

4.3.3	Processo de conformação e cura	27
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS GEOPOLIMÉRICAS	29
4.4.1	Densidade aparente	29
4.4.2	Resistência à compressão	30
4.4.3	Caracterização por DRX	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	30
5.1.1	Análise química	30
5.1.2	Análise mineralógica	32
5.1.3	Análise térmica diferencial-termogravimétrica (ATD/TG)	34
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS GEOPOLIMÉRICAS	36
5.2.1	Densidade aparente das amostras	36
5.2.2	Módulo de ruptura à compressão	37
5.2.3	Análise mineralógica das amostras	39
6	CONCLUSÕES	43
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS	45
REFE	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o meio ambiente tem sido traduzida pela exigência, cada vez maior, feita à indústria, para a preservação ambiental. O alto consumo de energia e a elevada emissão de dióxido de carbono são os maiores problemas enfrentados pela indústria de cimento Portland, relacionados à poluição do meio ambiente (BIGNO, 2008).

Isto lança grandes desafios às indústrias e grandes centros de pesquisas (como universidades) a produzir materiais que não danifiquem o meio ambiente e que apresentem melhores propriedades química, física ou mecânica (CASTALDELLI, 2013).

A utilização de resíduos e subprodutos industriais na produção de materiais alternativos voltados para a construção civil apresenta-se como uma excelente alternativa para a redução do impacto ambiental já que este setor consome grande volume de recursos naturais (BIGNO, 2008). Na tentativa de se minimizar o impacto ambiental associado ao cimento Portland, vários estudos têm sido realizados com o objetivo de se substituir parcialmente o cimento Portland por materiais ambientalmente viáveis (VASSALO, 2013).

Um material que apresenta potencial ecológico e que já existe no mercado mundial há algumas décadas é o geopolímero. 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 (MELO, 2011).

A produção de uma tonelada de cimento geopolimérico gera 0,180 toneladas de CO₂, em comparação com uma tonelada de CO₂ para uma tonelada de cimento Portland produzido. Cimento geopolimérico gera quase seis vezes menos CO₂ 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 do gás do efeito estufa (MOURA, 2014).

Ainda segundo Moura (2014), 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.

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 40%), apresentando requisitos necessários para que ocorra a reação de geopolimerização. Para aumentar a quantidade de material amorfo na cinza de olaria (COL) e, consequentemente, o poder reativo, é necessário a adição de proporções de metacaulim, sintetizado a partir da calcinação do caulim (MOURA, 2014). A hidroxiapatita (COB) por ser uma matéria-prima rica em cálcio, pode ser incluída no material de origem, a fim de acelerar, definir tempo e alterar o regime adotado para a cura da mistura geopolimérica.

Estes materiais cimentícios produzidos com baixa energia e sem impacto ambiental surgem como uma nova classe de materiais de alto desempenho para aplicações estruturais como aglomerante mineral capaz de substituir total ou parcialmente o cimento Portland (BIGNO, 2008).

Dessa forma os geopolímeros tem suma importância para o desenvolvimento de uma construção com impactos ambientais minimizados, sem descartar o barateamento dos custos industriais. Neste contexto, este trabalho realizou uma pesquisa exploratória de âmbito inovador para obtenção de um geopolímero utilizando como matérias primas o metacaulim, a cinza de olaria e a cinza de ossos bovinos. Na tentativa de ampliar o conhecimento, esta pesquisa avaliou o comportamento microestrutural, mineralógico e mecânico do geopolímero obtido.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolvimento de pasta geopolimérica ativada com hidróxido de sódio (NaOH) a partir do metacaulim (MTC), cinza de olaria (COL) e cinza de ossos bovinos (COB).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Caracterizar as matérias primas através de FRX, DRX e análise térmica diferencial-termogravimétrica .
- Caracterizar as formulações propostas por DRX e ensaio de densidade aparente.
- Realizar ensaios destrutivos nos corpos de prova, para avaliar o desempenho mecânico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 GEOPOLÍMEROS

Os geopolímeros são polímeros inorgânicos cuja obtenção se dá pela polimerização de matérias-primas naturais de origem geológica contendo aluminossilicatos (VASSALO, 2013). Embora sejam materiais inovadores, baseiam-se em um princípio muito antigo, possivelmente o mesmo dos concretos e argamassas da época das pirâmides do Egito (LIVI, 2013).

Na procura de novos materiais resistentes ao fogo, na forma de plásticos inflamáveis e não-combustíveis, em meados da década de 1970, o cientista francês Joseph Davidovits observou que as condições hidrotérmicas utilizadas nas sínteses das resinas orgânicas eram semelhantes às das sínteses dos feldspatos e das zeólitas. Ambas requeriam meios altamente alcalinos, álcalis concentrados, pressão atmosférica e temperaturas menores do que 150 °C. Até então, a química desses minerais nunca tinha sido utilizada para sintetizar ligantes ou polímeros inorgânicos (MELO, 2011).

Assim, Davidovits empregou essas condições para gerar uma nova classe de minerais ligantes, os geopolímeros, que apresentam estruturas e propriedades semelhantes as cerâmicos. Porém, a síntese daqueles não requer as altíssimas temperaturas utilizadas na síntese destes. Assim como na síntese dos plásticos poliméricos, a geosíntese consiste em uma policondensação a baixas temperaturas. Apesar das semelhanças com as estruturas cerâmicas, os geopolímeros são polímeros inorgânicos com estruturas tridimensionais de aluminossilicatos reticulados, contendo íons metálicos alcalinos. Resultam em produtos amorfos ou cristalinos dependendo da razão entre silício e alumínio e outros fatores. A designação química destes materiais é polissialato, onde sialato é uma abreviação para silício-oxo-aluminato (MELO, 2011).

3.1.1 Ativação alcalina ou Geopolimerização

A ativação alcalina é a reação de síntese dos geopolímeros, sendo definida, de modo geral como uma reação de hidratação de alumino-silicatos com substâncias alcalinas ou alcalinoterrosos, sendo uma vasta gama de materiais aluminosilicosos suscetíveis a esse tipo de reação. Há uma grande variedade de nomenclaturas referente aos materiais ativados alcalinamente, tais como: cimento ativado alcalinamente, geopolímeros, cerâmica alcalina, geocimento, concreto de polímero inorgânico. De uma forma geral, dependendo da seleção de matérias-primas e condições de processamento, os materiais ativados alcalinamente podem exibir uma grande variedade de propriedades e características, incluindo elevada resistência à compressão, baixa retração, cura rápida ou lenta, resistência a ácidos, resistência ao fogo e baixa condutividade térmica (SEVERO, 2013).

O conhecimento atual sobre ativadores alcalinos mostra que hidróxidos e silicatos solúveis são os mais apropriados para utilização em geopolímeros. Foi constatado em um amplo estudo que os ativadores alcalinos mais utilizados são uma mistura de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio (NaOH e KOH) com silicato de sódio (*n*SiO₂Na₂O) ou silicato de potássio (*n*SiO₂K₂O). (CASTALDELLI, 2013).

O mecanismo de reação que dá origem aos materiais ativados trata-se de um processo químico complexo de dissolução alcalina e precipitação numa solução aquosa de um precursor, sendo responsável pelo endurecimento e propriedades dos álcali-ativados (SEVERO, 2013). Os produtos dessa reação (o principal deles é o gel de silicato de cálcio hidratado – CSH) dependem também do ativador e da matéria-prima e do sistema (Si + Ca). Para o sistema (Si + Al), os produtos da reação são zeólitos parecidos com polímeros (CASTALDELLI, 2013). A Figura 1 apresenta o esquema do processo de geopolimerização.



Figura 1: Esquema do mecanismo de geopolimerização.

Fonte: Pinto, (2007).

Durante a reação química é observado a liberação da água. Esta água expelida durante o processo de cura e secagem é benéfica ao desempenho dos geopolímeros, uma vez que, elimina nano-poros descontínuos da matriz. A água em uma mistura geopolimérica não tem nenhuma função na reação química ela apenas fornece trabalhabilidade à mistura durante a manipulação (VASSALO, 2013).

O endurecimento dos geopolímeros deve-se à policondensação do aluminato hidrolisado e o silicato (PINTO, 2004). A temperatura e o tempo de cura condicionam o comportamento mecânico. Esse comportamento foi comprovado através de estudos realizados com cinzas volantes, no qual o aumento da temperatura e do tempo de exposição da mesma, melhoram a resistência à compressão simples. Porém, cabe ressaltar que em resultados obtidos na literatura não se verificam ganhos significativos para temperaturas além de 60°C e nem após 48 horas de exposição (VASSALO, 2013).

Devido a essas características físico-químicas, os geopolímeros garantem propriedades de destaque no estado fresco como: boa trabalhabilidade, boa coesão e acabamento superficial, o que resulta em um ganho rápido de resistência mecânica e dureza superficial (PINTO, 2006). Porém, estudos demonstram que as propriedades dos geopolímeros podem ser afetadas por uma pequena alteração na quantidade de Si e Al disponíveis na reação. Portanto, uma compreensão completa da reatividade das matérias-primas ativadas alcalinamente é importante, principalmente para determinação das composições iniciais de síntese do geopolímero para alcançar as propriedades desejadas (VASSALO, 2013).

3.1.2 Classificação e estrutura dos Geopolímeros

Os polissialatos é também outra terminologia adotada pelo Davidovits em 1976 para os geopolímeros (VASSALO, 2013). São classificados segundo a razão atômica entre silício (Si) e alumínio (Al) em três grupos: polissialato, polissialatossiloxo e polissialatodissiloxo (LIVI, 2013).

É um material de grande cadeia molecular constituída de silício, alumínio e oxigênio que apresenta estrutura amorfa à semicristalina. A estrutura dos polissialatos representa polímeros naturais resultantes da reação chamada 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 (VASSALO, 2013). A reação de geosíntese 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 (MOURA, 2014). A Figura 2 expressa esquematicamente os diversos polissialatos.

Figura 2: Representação esquemática dos polissialatos,



Fonte: Moura, (2014).

No primeiro arranjo Poli(sialate), a estrutura forma uma estrutura semi cristalina, similar à Zeólita A (VASSALO, 2013), Figura 3.

Figura 3: Arranjo estrutural do Na-Poli (Sialate) e Zeólita A.



Fonte: Vassalo, (2013).

Para os mecanismos de formação da zeólita cristalina com razão Si/Al>2, nos arranjos Poli(sialate-siloxo) e Poli(sialate-disiloxo), requer que a cristalização do gel de silico-aluminato ocorra em sistemas hidrotérmicos fechados variando em torno de 175°C. O tempo de cristalização pode variar de horas a dias (VASSALO, 2013).

3.1.3 Geopolímeros contendo cálcio

Os geopolímeros são frequentemente confundidos com os cimentos álcaliativados, que foram originalmente desenvolvidos pelo Prof. Glukhovsky na Ucrânia durante os anos 1950. Glukhovsky trabalhou predominantemente com escórias álcali-ativadas contendo grandes quantidades de cálcio, enquanto Davidovits foi o pioneiro no uso de sistemas livres de cálcio, baseado em argilas calcinadas (BIGNO, 2008).

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 CO₂ em sua fabricação e utilizar matéria prima abundante e resíduos industriais (MELO, 2011).

Atualmente, as pesquisas que estudam matérias primas-capazes de sofrer geopolimerização têm utilizado diversos materiais que apresentam cálcio, como a casca de ovo, escória granulada de alto-forno e até mesmo o cimento Portland. Por outro lado, o geopolímero isento de cálcio resulta em uma resina, e tem aplicação de reforço estrutural (MELO, 2011).

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 (MOURA, 2014).

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

3.1.4 Vantagens e aplicação dos Geopolímeros

Embora a utilização dos concretos e cimentos geopoliméricos ainda se restrinja aos países desenvolvidos, têm-se importantes pesquisas dirigidas para o seu desenvolvimento, devido à ampla gama de aplicações para estes materiais. Na Austrália, Europa e no Canadá, o concreto geopolimérico é utilizado como dormentes de ferrovias, painéis pré-fabricados de edificações, blocos, refratários, reparações de rodovias, obras de infraestrutura e outros (VASSALO, 2013).

Quando comparado com o cimento Portland, os cimentos geopoliméricos possuem as seguintes características (BIGNO, 2008):

- Grande disponibilidade de recursos minerais: dentre eles algumas pozolanas ou outros materiais fontes de silicatos ou aluminossilicatos, que são prontamente dissolvidos na solução alcalina para a produção dos geopolímeros;
- Economia de energia e proteção ambiental: os geopolímeros não requerem grandes quantidades de energia para a sua produção. O processamento térmico dos aluminossilicatos a temperaturas relativamente baixas entre 600 e 800 °C resulta em uma economia de 3/5 de energia, quando comparado com a produção do cimento Portland. Outro aspecto é a redução significativa de emissão de CO₂ (80 a 90% a menos, de emissão);
- Boa estabilidade volumétrica: os geopolímeros apresentam retração mais baixa que a do cimento Portland;
- Técnica de preparação simples: o geopolímero pode ser sintetizado pela simples mistura de aluminossilicatos reativos às soluções alcalinas, e depois curados a temperatura ambiente. A preparação do geopolímero é muito similar à do cimento Portland;

Os geopolímeros podem ser utilizados como materiais refratários, materiais para aplicações balísticas, cimentos para ambientes agressivos, cimentos para reparos estruturais, pavimentação, cimentação de poços de petróleo, suporte catalíticos, contenção de resíduos tóxicos e radioativos, remediação de solos contaminados, isolamento de vazamento de reatores nucleares (LIMA, 2004).

Como são materiais versáteis, os geopolímeros têm elevado potencial para aplicação em diversos ramos industriais, tais como: automobilística, aeronáutica e nas indústrias de fundição de materiais não-ferrosos. Na indústria da construção civil estes materiais cimentícios, produzidos com baixa energia e sem impacto ambiental, surgem como uma nova classe de materiais de alto desempenho para aplicações estruturais como aglomerante mineral capaz de substituir total ou parcialmente o cimento Portland (BIGNO, 2008).

3.2 METACAULIM (MTC)

A matéria-prima para a produção do metacaulim é o caulim, que é uma argila formada pela alteração de uma variedade de rochas amorfas e cristalinas. Sendo que a caulinita é o principal argilomineral constituinte do caulim (BIGNO, 2008). 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. Diquita e nacrita são outras variedades polimórficas menos comuns na natureza (MOURA, 2014).

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).

A caulinita 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 oxigénio e 4 hidroxilos OH e apresenta um comportamento estável. (PINTO, 2006).

O metacaulim é produzido por meio do tratamento térmico do caulim a temperaturas entre 500 e 850°C. O processo visa remover apenas os grupos estruturais de hidroxila e criar instabilidade química pela mudança do número de coordenação do alumínio, de seis para quatro. Entre 1000 °C e 1050 °C ocorrem transformações de fase, passando o metacaulim para uma mistura de mulita, cristobalita e sílica-alumina (BIGNO, 2008).

Estas transformações de fase são indesejáveis, já que promovem o rearranjo dos átomos sob configurações de mais baixa energia, ou seja, ocorre cristalização do material, o que acarreta baixa reatividade quando utilizado para sintetizar o geopolímero (SILVA, 2000).

O processo de desidroxilação do caulim passando a metacaulim pode ser escrito pela reação 1.

$$AI_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4} \rightarrow AI_{2}O_{3}.2SiO_{2} + 2H_{2}O$$
Caulim Metacaulim (1)

A composição química dos caulins aproxima-se de $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, o que corresponde a cerca de 45,54% de SiO₂, 39,50% de Al_2O_3 , 13,96% de H_2O e outros elementos em menor quantidades (VASSALO, 2013).

Com a transformação do caulim em metacaulim, o material se torna muito mais reativo, com propriedades pozolânicas. Além disso, o produto obtido pode ter diferentes graus de finura, superfície específica e também apresentar colorações variadas. Essas características dependem da composição química e mineralógica do caulim de base (VASSALO, 2013)

As fontes de metacaulim usadas em geopolímero variam muito em tamanho de partícula, pureza e cristalinidade da origem da caulinita, embora, quando adicionadas à mistura, a dispersão dessas partículas afeta muito pouco o comportamento reológico e o grau de reação álcali-ativado (VASSALO, 2013).

3.3 CINZA DE OLARIA (COL)

A devastação das matas e florestas nativas para a retirada de lenha, para agricultura e pecuária tem transformado regiões abundantes em vegetais em início de desertos, com a degradação do solo, alteração do ciclo de chuvas e baixa umidade (LUCENA, 2007).

Segundo Santos (2014), as cinzas, que podem ser tanto descritas como resíduos assim também como subprodutos geralmente provenientes da queima de lenhas quando expostas à elevadas temperaturas (como as utilizadas em fornos de olarias para cozimento na produção de cerâmica estrutural), são um bom exemplo de um material que pode ser reciclado no próprio setor industrial em que é formado, assim como também em outros que não pertençam ao mesmo ramo de manufatura.

Em virtude das poucas informações disponíveis sobre as características químicas das cinzas e pela importância da madeira como combustível renovável para a geração de calor e energia há estudos na literatura em que alguns autores analisaram madeiras de pinus, carvalho e casca do carvalho, os mesmos verificaram, principalmente, a presença de cálcio, potássio e magnésio, e ainda observaram percentuais menores de 1% de silício e de alumínio (MELO, 2012).

No Brasil, em torno de 40 % da lenha é transformada em carvão vegetal. Tem sua maior utilização no setor residencial com 29 %, para cocção de alimentos em regiões rurais com uma proporção de que quatro pessoas consomem 1 m³ de lenha

20

por mês. Depois vem o setor industrial em torno de 23 % de consumo nas indústrias alimentícias, de bebidas, cerâmicas, papel e celulose (LUCENA, 2007).

Melo (2012) diz 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. Elas também podem ser usadas como corretivo de solo e como fíler na construção de pavimentos flexíveis para ruas e estradas.

Alguns autores 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 (MOURA, 2014).

3.4 CINZA DE OSSOS BOVINOS (COB)

O osso é um material vivo e muito vascularizado; junto com a cartilagem, forma o esqueleto dos homens e dos outros vertebrados. Microscopicamente, os ossos consistem de cristais de hidroxiapatita de cálcio e fibras de colágeno (MANO, 2013).

A hidroxiapatita é um fosfato de cálcio composto por três elementos químicos principais: cálcio, fósforo e oxigênio. Pode se decompor, sob a ação do calor, em β-fosfato tricálcico, CaO e água. Reação de decomposição inicia a temperaturas superiores a 600 °C (MIYAHARA *et al.* 2007), de acordo com a reação 2:

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightarrow 3 Ca_3(PO_4)_2 + CaO + H_2O$$
 (2)

Além da presença de cálcio e fósforo, os ossos apresentam pequenas quantidades de outros íons, em sua composição, como o sódio e o potássio, e, dependendo da lavagem, Fe proveniente do sangue (MIYAHARA *et al.* 2007).

O processo de fabricação da farinha de osso exige tratamento prévio, o qual é compreendido em três etapas expressas no fluxograma da Figura 4.



Figura 4: Fluxograma do processo de preparo dos ossos.

Fonte: Autor, (2016).

- Limpeza: processo de remoção de carnes e proteínas. Esta etapa pode ser realizada utilizando água quente, vapor ou solventes (CARUS, 2012);
- Calcinação: esta é a etapa principal do tratamento dada aos ossos e tem como objetivo a completa remoção dos componentes orgânicos da matriz óssea (CARUS, 2012);
- Moagem: compreende a ultima etapa do processo e é realizada com o intuito de reduzir a granulometria do material (CARUS, 2012).

O elevado custo energético do processamento dificulta o reaproveitamento de carcaças de animais que, são descartadas sem adequação às normas ambientais e fiscalização do setor público. Uma alternativa de baixo custo, fácil execução e que pode ser realizada na ausência é a produção de cinza de ossos a partir de carcaças de bovinos provenientes de abatedouros e açougues, expostas à queima (MATTAR, 2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão apresentados os materiais e a metodologia abordada no desenvolvimento deste trabalho. A Figura 5 apresenta o fluxograma envolvendo as etapas do procedimento experimental que foram desenvolvidas.



Figura 5: Fluxograma do procedimento experimental.

Fonte: Autor, (2016).

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Para desenvolver as pastas geopoliméricas deste trabalho, foram utilizados os seguintes materiais.

4.1.1 Metacaulim (MTC)

Como fonte de Al-Si padrão, foi utilizado um metacaulim, produzido pela calcinação do caulim *Flint* (Imerys, Paragominas-PA) a 600°C por 4 horas, a fim de aumentar sua reatividade química e possibilitar desenvolver a atividade pozolânica.

A calcinação foi executada em um forno mufla da marca MARCONI, modelo MA 385/3 com capacidade de aquecimento de até 1100 °C.

4.1.2 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.

Para que a cinza de olaria apresentasse uma granulometria adequada, foi necessário peneirá-la em malha de 100 mesh Tyler (150 μm).

4.1.3 Cinza de ossos bovinos (COB)

Para a incorporação da cinza de ossos no desenvolvimento da pasta geopolimérica deste trabalho, foi necessário que houvesse um tratamento prévio do osso *in natura*. Este tratamento consistiu numa pré-queima, a fim de se obter o carvão de ossos.

O carvão de osso já se encontrava em disponibilidade no Laboratório de Cerâmica da UNIFESSPA. A calcinação do carvão de ossos, para obtenção da hidroxiapatita, foi realizada a uma temperatura de 700°C por 4 horas em forno mufla. Posteriormente a cinza proveniente da calcinação do carvão de ossos, foi moída em moinho de bolas por 5 horas. O pó resultante foi peneirado de forma apresentar granulometria adequada peneirado em malha de 100 mesh Tyler.

4.1.4 Ativador alcalino

A escolha do ativador foi baseada na ampla utilização do hidróxido de sódio por pesquisadores da literatura. A concentração da solução de hidróxido de sódio pode variar no intervalo entre 8 e 16 mol/L (MOURA, 2014).

O ativador alcalino utilizado para garantir a geosíntese foi o hidróxido de sódio (NaOH, SOL, 96-99%) a uma concentração de 10 mol/L.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

As matérias primas foram submetidas às análises química, mineralógica e térmica.

4.2.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição química do metacaulim, COL e COB foram determinadas por meio de espectroscopia por fluorescência de raios X. Esta análise foi realizada para identificar os componentes presentes na amostra (análise qualitativa) e estabelecer a proporção em que cada componente se encontra presente (análise quantitativa) em termos de óxidos. Mediante aos resultados obtidos, foi possível determinar a quantidade de SiO₂ e de Al₂O₃ presentes nas matérias primas, elementos os quais são fundamentais para que ocorra a geopolimerização. Foi utilizado espectrômetro WDS sequencial, modelo *Axios Minerals* da marca *PANalytical*, o tratamento dos dados foram realizados através do software *SuperQ Manager* da *PANalytical*.

4.2.2 Difração de raios-X (DRX)

A determinação das fases mineralógicas, constituintes das matérias-primas foi feita através de difratometria de raios-X, utilizando um didtratômetro *Rigaku miniflex*, pertencente ao Instituto de Geociências e Engenharias da Unifesspa.

4.2.3 Análise térmica diferencial-termogravimétrica (ADT/TG)

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⁻¹ e 40 ml min⁻¹, respectivamente, sob atmosfera de N₂.

4.3 PROCESSOS EMPREGADOS

Os processos realizados para confecção dos corpos de prova até a etapa de cura das pastas geopoliméricas, são descritos a seguir.

4.3.1 Preparo das formulações

As composições das fontes sólidas, ou seja, metacaulim, cinza de olaria e cinza de ossos bovinos, que foram utilizadas no desenvolvimento do geopolímero deste trabalho estão descritos na Tabela 1.

Formulação	MTC (%)	COL (%)	COB (%)
FI	50	50	-
FII	40	35	25
FIII	40	30	30
F IV	35	30	35
FIV	35	30	35

Tabela 1: Composição dos geopolímeros.

Fonte: Autor, (2016).

4.3.2 Síntese da pasta geopolimérica

Foi preparada uma solução alcalina a 10 mol/L, na qual a massa de sólidos numa solução de NaOH varia dependendo da concentração da solução. A fórmula utilizada para definir a quantidade de NaOH necessária para preparar a solução foi a seguinte:

$$C_n = \frac{m}{V x M M} \tag{Eq. 01}$$

Onde:

C_n: Concentração (mol/L);

m: Massa (g);

MM: Massa molar (g/mol);

V: Volume (L).

O cálculo foi realizado para determinar a quantidade de NaOH necessário para preparar 700 ml de solução aquosa na concentração citada acima.

Os sólidos, MTC, COL e COB foram misturados separadamente, de acordo com a Figura 6. Figura 6: Mistura dos sólidos.



Fonte: Autor, (2016).

Em seguida a solução alcalina foi adicionada aos secos e misturada manualmente com o auxílio de uma espátula. A Figura 7 apresenta a mistura da pasta geopolimérica.



Figura 7: Mistura do geopolímero.

Fonte: Autor, (2016).

4.3.3 Processo de conformação e cura

Os corpos de prova cilíndricos de 2,5 cm de diâmetro e 5,0 de altura foram moldados de forma manual e identificados, como mostram as Figura 8 e 9.



Figura 8: Moldagem dos corpos de prova.

Fonte: Autor, (2016).

Figura 9: Identificação das amostras.



Fonte: Autor, (2016).

Foi indispensável a utilização da luva durante esta etapa, visto que a alcalinidade da pasta poderia provocar queimaduras em contato com a pele.

Os corpos de prova moldados foram selados com um filme plástico de forma a evitar a perda de água devido à reação exotérmica de geopolimerização. Os mesmo foram levados para estufa, os quais foram curados a 65°C por 15 e 28 dias. Para cada idade de cura foram confeccionados 4 corpos de prova para ambas as

formulações. Após o tempo de cura, os corpos de prova foram desmoldados e medidos, como mostra a Figura 10.



Figura 10: Medidas das amostras geopoliméricas.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS GEOPOLIMÉRICAS

Este tópico descreve o ensaio de densidade aparente e o ensaio destrutivo, os quais os corpos de prova foram submetidos.

4.4.1 Densidade aparente

A densidade aparente das amostras geopoliméricas foi obtida a partir do método de Arquimedes, o qual implica na razão entre a massa do corpo-de-prova seco e sua diferença das massas imersa com a massa úmida. A densidade aparente foi calculada utilizando a seguinte Eq. 02:

$$\rho = \frac{(m_s)}{(m_u - m_i)} \tag{Eq. 02}$$

Onde:

 ρ : densidade aparente da peça (g/cm³);

mu: massa úmida (g);

ms: massa seca (g);

mi: massa imersa (g).

Fonte: Autor, (2016).

4.4.2 Resistência à compressão

A resistência mecânica à compressão das amostras geopoliméricas foi determinada pelo ensaio de compressão uniaxial. Tais ensaios foram realizados com auxílio de uma máquina universal de ensaios, marca EMIC com capacidade de 100 kN, utilizando célula de carga de 20kN, com velocidade de ensaio de 5 mm/min. Os ensaios foram realizados no laboratório de Ensaios Destrutivos da Faculdade de Engenharia de Materiais da Unifesspa.

Dessa forma, foi avaliada a resistência mecânica dos geopolímeros curados a 15 e 28 dias. Vale ressaltar que estes ensaios foram realizados em torno de 2 horas após a retirada das amostras da estufa. Os corpos de prova foram devidamente lixados para que obtivessem uma superfície lisa e plana.

4.4.3 Caracterização por DRX

Os corpos de prova foram submetidos à identificação de fases, realizada por difração de raios-X (DRX) em um difratômetro modelo *Miniflex* 600 *Rigaku*, utilizando- se a radiação monocromática kα-Cu, a velocidade 2⁰ por minuto. A interpretação dos dados foi feita por comparação entre as intensidades e as posições dos picos de difração com os valores tabelados pelo JCPDS (*Joint Comitee of Power Diffraction Standards*).

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 (MOURA, 2014). Para tanto, a composição química dos principais óxidos encontrados através da fluorescência de raios-X no metacaulim, COL e COB estão mostrados na Tabela 2.

% Óxidos	MTC	COL	СОВ
SiO ₂	51,54	40,39	0,08
AI_2O_3	34,92	6,47	-
CaO	-	24,22	53,37
Fe ₂ O ₃	0,54	1,72	-
TiO ₂	0,37	0,37	-
MgO	-	6,90	1,11
MnO	-	0,288	-
Na ₂ O	-	0,75	1,32
P2O5	-	0,69	43,15
K ₂ O	0,06	4,17	-
Outros	-	-	-
P.F	12,67	13,47	0,97

Tabela 2: Análise química semiquantitativa das matérias-primas em %.

Fonte: Autor, (2016).

As matérias primas apresentaram como constituintes básicos os óxidos de silício, alumínio e cálcio, seguido do pentóxido de fósforo para a hidroxiopatita (COB). Proporções menores de óxidos de ferro, titânio, potássio, sódio, manganês e magnésio foram determinadas.

Observa-se que o metacaulim apresenta um alto teor de sílica e alumina. Contudo, o aquecimento deste componente à 600°C não altera a composição dos óxidos e sim a formação de fases amorfas a partir de fases cristalinas de aluminossilicatos.

A cinza de olaria mostrou-se rica em óxido de silício (40,39 %), apresentando, também, em sua composição óxido de cálcio com teor relativamente significativo (24,22%). Os outros componentes apresentaram percentuais inferiores.

A hidroxiapatita (COB) mostrou-se rica em óxido de cálcio (53,37%) e pentóxido de fósforo (43,15%), somando os dois componentes correspondem a 96,52%. Óxidos de ferro, titânio, manganês, potássio e alumínio não foram detectados pela análise.

Com base nos teores de óxidos, a razão molar SiO₂/Al₂O₃ dos geopolímeros estudados variou, atingindo valores de 3,8; 3,6; 3,5 e 3,6 para as formulações FI, FII, FIII e FIV, respectivamente. A literatura (DAVIDOVITS, 1982; DUXSON *et al.*, 2005; SILVA *et al.*, 2007; RADASH, 2013), indica que as razões molares ideais para a produção de geopolímeros variam de 3,0 a 5,5.

5.1.2 Análise mineralógica

O metacaulim é um principais precursores dos geopolímeros devido à melhor dissolução no meio alcalino, facilidade de controle da razão Si/AI e coloração branca, embora devido ao custo elevado não seja recomendado para o emprego em massa (LIVI, 2013). Segundo Moura (2014), para produção de geopolímeros, a fase amorfa presente na matéria-prima é de suma importância, pois é esta que apresenta energia armazenada na estrutura, facilitando a reticulação da mesma. Quando a argila caulinítica passa a desenvolver a atividade pozolânica, esta característica aumenta a durabilidade e a resistência dos geopolímeros.

A Figura 11 apresenta o difratograma de raios-X do metacaulim, o qual pode ser observado um material com estrutura predominantemente amorfa, proveniente da calcinação.



Figura 11: Difratograma de raios X do Metacaulim.

A dissolução do metacaulim em monômeros de silicato e aluminato resultam numa reação autocatalítica através de uma rota de polimerização. Portanto, a

Fonte: Moura, (2014).

geopolimerização torna-se simples, exigindo apenas a incorporação da oligomerização de silicato na solução alcalina ativadora, formando o gel de silicato de alumínio amorfo, componente do geopolímero (PROVIS *et al.* 2005)

A Figura 12 mostra o difratograma de raios-X da cinza de olaria, a apesar do caráter amorfo é possível observar picos de quartzo e cristobalita.



Figura 12: Difratograma de raios X da Cinza de olaria.

A Figura 13 apresenta o difratograma de raios-X da cinza de ossos bovinos, no qual pode ser observada uma grande predominância de picos cristalinos de hidroxiapatita. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos na análise química, pois a mesma apontou valores elevados de CaO e P₂O₅, visto que a hidroxiapatita é composta por três elementos químicos principais: cálcio, fósforo e oxigênio.

Fonte: Autor, (2016).



Figura 13: Difratograma de raios X da Cinza de ossos bovinos.

5.1.3 Análise térmica diferencial-termogravimétrica (ATD/TG)

O caulim que quando aquecido se transforma inicialmente em metacaulinita ate chegar à mulita. Na Figura 14 podem ser visualizadas as curvas obtidas das análises térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG). A partir de 400°C ocorre o início da formação da metacaulinita, prologando-se até aproximadamente 530°C (reação endotérmica) com acentuada perda de massa. Próximo a 1000°C ocorreu um evento exotérmico, provavelmente relacionado à nucleação da mulita secundária.

Fonte: Autor, (2016).



Figura 14: Curva de ATD/TG do Caulim.

A Figura 15 expressa os resultados do comportamento térmico da cinza, observa-se um pico endotérmico no intervalo de temperatura entre 30 a 100°C com a perda de massa devido à evaporação de água adsorvida. Um segundo pico endotérmico na faixa de 600 a 700°C, associado à transição do quartzo α para o quartzo β . A presença de um pico endotérmico em aproximadamente 800°C devese, provavelmente, à composição da calcita (CaCO₃), com liberação de CO₂.



Figura 15: Curva de ATD/TG da Cinza de olaria.

Fonte: Moura, (2014).

Fonte: Moura, (2014).

A Figura 16 apresenta as curvas de ATD/TG da hidroxiapatita (COB). Os resultados indicam que a partir de 200 °C inicia-se a diminuição da quantidade de massa do material, prolongando-se até 1200 °C, porém em uma taxa menor. Isto ocorre devido à perda de água na forma de vapor. A evaporação da água é uma reação endotérmica, mostrada pela curva de ATD. Miyahara (2007) diz que estudos termogravimétricos da hidroxiapatita demonstraram que, durante o aquecimento, ocorrem duas reações principais: uma de dessorção de água e a outra de desidroxilação. Essas reações podem explicar a perda de massa contínua observada até temperaturas elevadas (1200 °C).



Figura 16: Curva de ATD/TG da Cinza de ossos bovinos.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS GEOPOLIMÉRICAS

5.2.1 Densidade aparente das amostras

Os valores das densidades dos geopolímeros sintetizados estão expressos na Tabela 3.

Fonte: Da Silva, (2014).

Formulação	15 dias	28 dias
FI	1,03	1,02
FII	1,08	1,14
FIII	1,14	1,16
F IV	1,18	1,19

Tabela 3: Densidade aparente das amostras geopoliméricas em g/cm³.

Fonte: Autor, (2016).

Pinto (2007) encontrou em seus estudos valores de densidade entre 1,69 – 1,70 g/cm³. Bigno (2008) relata valores de densidade entre 1,58 – 1,97 g/cm³ para geopolímeros ativados alcalinamente em diferentes concentrações de NaOH. Vassalo (2013) encontrou valores menores de densidade entre 1.38 - 1.47 g/cm³ para geopolímeros à base de metacaulim.

Como pode ser observado na Tabela 3, houve um aumento da densidade das amostras analisada nas duas idades de cura, à medida que o COB aumentava na composição das formulações. Os valores de densidade dos geopolímeros deste trabalho não se encontram em concordância com a literatura.

5.2.2 Módulo de ruptura à compressão

Os valores da resistência à compressão dos corpos de prova rompidos curados a 65 °C a um tempo de 15 e 28 dias, estão representados em valores médios para 4 corpos de prova cilíndricos de 2,5 cm de diâmetro e 5,0 cm de altura, conforme expresso na Figura 10. A Figura 17 expressa os resultados obtidos por meio do ensaio de compressão.



Figura 17: Módulo de ruptura das amostras geopoliméricas curadas a 15 e 28 dias.

Fonte: Autor, (2016).

A formulação I (F I) apresentou a menor resistência para os dois tempos de cura distintos, em relação às demais visto que esta apresentou SiO₂/Al₂O₃ igual á 3,8 valor superior às outras formulações. Porém, é observado um significativo ganho de resistência ao atingir 28 dias. Vale ressaltar que esta formulação contém apenas metacaulim e cinza de olaria, com composições de 50% de cada componente.

A formulação II (F II) apresentou o melhor resultado de resistência à compressão, dentre as demais, ao atingir 28 dias de cura, com aproximadamente 5,5 MPa. A presença de 25% de COB nesta formulação pode explicar a hipótese da elevada resistência em relação às outras formulações. Com 15 dias de cura, foi observada para a mesma uma resistência inferior à formulação F IV e superior à formulação F III.

A formulação III (F III) obteve resultados superiores a F I, contudo, os mesmos foram inferiores aos resultados de F II e F IV. Com 15 dias de cura apresentou uma resistência de aproximadamente 3,5 MPa, em relação aos 28 dias, houve um ganho dessa resistência, chegando ao um valor de aproximadamente 3,75 MPa.

A Formulação IV (F IV) com 15 dias de cura obteve resultados superiores que as demais formulações, alcançando um valor médio de 4,25 MPa. Pode ser observado

um ganho de resistência à medida que o tempo de cura aumenta, saltando de 4,25 MPa para aproximadamente 5,1 MPa. Entretanto, apesar de que o aumento ocorreu com o aumento do tempo de cura, ao alcançar 28 dias de idade, a resistência relacionada à este tempo foi inferior aos resultados da F II.

De modo geral, para todas as formulações, o aumento da resistência mecânica foi proporcional com o aumento do tempo de cura.

5.2.3 Análise mineralógica das amostras

Nas Figuras 18, 19, 20 e 21 são apresentados os difratogramas das amostras geopoliméricas. Os resultados foram dos geopolímeros curados por 28 dias em estufa a 65 °C. É possível observar um caráter predominantemente amorfo, com picos de cristalinidade para todos os difratogramas. Para todas as formulações houve uma grande predominância de formação de zeólitas.

Do ponto de vista da constituição química, os geopolímeros, embora com a mesma constituição química das zeólitas aluminossilicatos, divergem no aspecto da estrutura, pois as zeólitas são de estrutura cristalina e a velocidade de reação se processa lentamente e em abundante fase aquosa. Já os geopolímeros quase totalmente amorfos reagem rapidamente e com fase líquida apenas o suficiente à hidratação dos vetores de reação (PINTO, 2004).

Figura 18: DRX da formulação F I.



Fonte: Autor, (2016).





Fonte: Autor, (2016).

Figura 20: DRX da formulação F III.



Fonte: Autor, (2016).





Fonte: Autor, (2016).

A análise de DRX serve para complementar a identificação de algumas fases cristalinas formadas durante o processo de geopolimerização, assim como na identificação da transformação de um material levemente cristalino, como é o caso das zeólitas.

Na literatura (LONGHI, 2015), a formação de estruturas zeolíticas de reduzido ordenamento estrutural (ou de curto alcance), e a formação desses produtos é dependente de algumas condições de reação como temperatura, álcali cátion, SiO₂/Al₂O₃, Na₂O/Al₂O₃ e água.

As formulações F I e F III apresentaram um mesmo tipo de zeólita, Faujasita-Na $[(Na_2Ca)_{0.075}(Al_{0.3}Si_{0.7})O_2(H_2O)_{0.22}]$. Segundo Vassalo (2013), os resultados apresentam semelhança com as zeólitas tipo A ($Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}27H_2O$) e hidroxisodalita ($Na_6Al_6Si_6O_{24}8H_2O$). A fase zeólita do tipo A surgiu nos diagramas das Figuras 18 e 20, os quais pertencem às formulações anteriormente citadas.

Usando a caulinita como precursor geopolimérico e condições experimentais hidrotérmicas em meio alcalino, houve a formação de uma estrutura do tipo sodalita idêntica a zeólita A, a mais simples das zeólitas sintéticas, a hidroxisodalita. As formulações F II e F III apresentaram as fases hidroxisodalita e hidroxiapatita.

Maia (*et al.* 2007) diz que do ponto de vista termodinâmico, a zeólita A é uma fase metaestável e tende a transformar em hidroxisodalita ao longo do tempo. Isto se deve com a velocidade que se processa a reação. Segundo Longhi (2015) sistemas de baixo Si favorecem a formação de zeólitas e as de alto Si são mais resistentes à cristalização, de modo que a adição de silicato proporciona um sistema mais homogêneo.

A Hidroxiapatita se manteve presente nas formulações F II, F III e F IV, o que já havia de se esperar, pois esta fase é característica da cinza de ossos bovinos (Fig. 13).

As zeólitas apresentam uma estrutura muito próxima ao gel aluminossilicato gerado na geopolimerização, por isso o mesmo pode ser considerado como um precursor onde estas são hidrotermalmente geradas. É possível a formação de zeólitas no formato amorfo para os sistemas à base de NaOH. A disponibilidade de silício durante a geopolimerização determina o caminho para conversão de zeólitas (LONGHI, 2015).

6 CONCLUSÕES

Os objetivos deste trabalho foram alcançados e com os resultados obtidos podese concluir que:

- Os valores das densidades das formulações estudadas mostraram-se abaixo daqueles encontrados na literatura; a possível explicação seria o fato dos poros formados no geopolímero serem muito pequenos e estes passarem a fazer, efetivamente, parte da estrutura da rede, reduzindo a densidade efetiva do gel.
- O aumento da resistência à compressão das formulações estudadas ocorreu com o aumento do tempo de cura. Os melhores resultados de resistência foram com idades de 28 dias para todas as formulações, visto que a formulação F II obteve o melhor resultado nessa idade com SiO₂/Al₂O₃ igual à 3,6. A formulação FI apresentou a menor resistência nas duas idades de cura estudadas em relação às demais, visto que nesta formulação contém apenas metacaulim e cinza de olaria, com composições de 50% de cada componente. Com a adição 25% de COB a resistência do geopolímero estudado aumentou em aproximadamente 77% com idade de 15 dias e com 28 dias um aumento de 46% aproximadamente.
- A análise dos difratogramas dos geopolímeros sintetizados com metacaulim revelou que, apesar do material inicialmente ser amorfo, evidências do mesmo mecanismo de reação responsável pela formação do geopolímero e de zeólitas puderam ser observadas, com formação das mesmas com idades de 15 e 28 dias de cura.
- A fase hidroxiapatita encontrou-se presente nas formulações F II, F III e F IV, as quais o COB fora adicionada. A síntese a pasta geopolimérica favoreceu a formação da hidroxisodalita a qual se manteve presente nas formulações F II e FIII.
- Por meio da caracterização da cinza de olaria e da cinza de ossos bovinos e dos resultados das pastas geopoliméricas deste trabalho, conclui-se que COL e COB são materiais que podem ser utilizados para produção de geopolímeros. Porém, devido aos baixos resultados mecânicos obtidos a aplicabilidade estrutural não deve ser cogitada. Neste caso, sugere-se a

aplicação destes geopolímeros em outras instâncias, tais como adsorventes, catalizadores, argamassas, etc.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, são feitas as seguintes recomendações:

- Mudar as proporções das matérias primas;
- Variar a concentração do ativador alcalino;
- Estudar o efeito do tempo e da temperatura de cura das pastas geopoliméricas no desenvolvimento da resistência à compressão;
- Analisar a durabilidade dos geopolímeros;
- Utilizar-se de outra fonte de cálcio para o geopolímero;
- Análise da microestrutura em diferentes idades.
- Realizar testes de adsorção/dessorção de metais pesados e corantes em solução.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BIGNO, I. C. Geopolímeros à base de resíduos agrícolas e groindustriais. 2008.280 p. Tese (Doutorado)- Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais, InstitutoMilitar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.

CARUS, L. A. **Caracterização reológica de formulações de porcelana de ossos, com fundentes feldspato, espodumênio, wollastonita e vidro reciclado**. 2012. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

CASTALDELLI, V. N. Estudo de geopolímeros utilizando cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar. 2013. 89 p. Tese (Mestrado)- Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, SP, 2013.

DA SILVA, J. C. Avaliação das propriedades cerâmicas das porcelanas de ossos produzidas com matéria prima da região Sudeste do Pará. 2014. 41 p. Trabalho de conclusão de curso- Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, 2014.

DAVIDOVITS, J.; **Mineral polymers and methods of making them**, US Patent 4, p.349-386, 1982.

DUXSON, P. *et al.* Study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels. Langmuir, vol.21, p.3028-3036, 2005.

FREITAS, S. M. B. A. Adição de geomanta e tecido não tecido de polipropileno em cimentos geopoliméricos de pega rápida. 2008. 89 p. Dissertação (Mestrado)-Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

FREITAS, V. A. A. *et al.* Caracterização e análise estrutural da hidroxisodalita sintetizada a partir de amostras de solo amazônico. Cerâmica, v. 57, p. 281-287, 2011.

LIMA, F. T. Caracterização micro e nanoestrutural de compósitos geopoliméricos metacauliníticos. 2004. 162 p. Dissertação (Mestrado)- Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro. 2004.

LIVI, C. N. **Desenvolvimento de pasta de geopolímeros a base de cinza volante e hidróxido de sódio**. 2013. 193 p. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Cataria. Florianópolis, 2013.

LUCENA, M. M. Efeito da introdução de resíduos de cinza de forno cerâmico em massa para cerâmica industrial. 2007. 85 p. Dissertação (Mestrado)-Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MAIA, A. A. B. et al . *Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A*. Cerâmica, São Paulo, v. 53, p.327, 2007.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. A natureza e os polímeros: meio ambiente. Geopolímeros, fitopolímeros e zoopolímeros. ed. Blucher. São Paulo. 2013.

MATTAR, E. P. L. *et al.* Caracterização físico-química de cinza de osso bovino para avaliação do seu potencial uso agrícola. Pesq. Agropec. v. 44, n. 1, p 65-70, 2014.

MELO, L. G. A. Síntese e caracterização de geopolímeros contendo filitos. 2011.
185 p. Dissertação (Mestrado)- Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 2011.

MELO, F. C. A. C. Análise de argamassas com substituição parcial do cimento Portland por cinza residual de lenha de Algaroba. 2012. 103 p. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

MIYAHARA, R. Y. *et. al.* **Obtenção e caracterização de cinza de ossos bovinos visando à fabricação de porcelana de ossos - bone China**. Cerâmica, v. 53, n. 327, p. 234-239, 2007.

MOURA, J. S. **Desenvolvimento de geopolímero a partir de cinza de olaria, refratário dolomítico post-mortem e metacaulim**. 2014. 57 p. Trabalho de conclusão de curso-Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, 2014.

PINTO, A.T. Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina do Metacaulino. 2004. Tese (Doutorado), Universidade do Minho, Portugal. 2004.

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

PINTO, E. N. M. G. Aditivação de pastas geopoliméricas com tetraborato de sódio e látex não iônico para cimentação de poços de petróleo. 2007. 96 p. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

PROVIS, J.L. *et al.* **The Role of Mathematical Modelling and Gel Chemistry in Advancing Geopolymer Technology.** Chemical Engineering Research and Design, Vol. 83, Issue 7, p. 853-860, 2005.

RASHAD, A. M. Alkali-activated metakaolin: A short guide for Civil Engineer – An overview. Construction and Building Materials, p. 41 751–765, 2013.

RIBEIRO, D. B. Influência da adição de cálcio nas propriedades de pasta geopoliméricas destinadas a cimentação de poços de petróleo. 2012. 69 p. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

SANTOS, L. L. Adição de argamassas da lenha de Algaroba (*Prosopis juliflora*) em massa cerâmica para revestimento. 2014. 154 p. Dissertação (Mestrado)-Curso de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

SEVERO, C. G. S. *et al.* Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. Revista Eletrônica de Materiais e Processos. v 8.2, p. 55-67. 2013.

SILVA, F. J. **Reforço e fratura em compósitos de matriz álcali-ativada**. 2000. 271 p. Tese (Doutorado)- Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de janeiro. 2000.

SILVA, P. D. *et al.* **Kinectis of Geopoly-merization: Role of Al2O3 and SiO2**. Cement and Concrete Research, v.37 p. 512-518, 2007. VASSALO, E. A. S. **Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado**. 2013. 104 p. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.