



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

GABRIELA LIMA DE MIRANDA

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA E MICROESTRUTURAL DE
GEOPOLÍMEROS À BASE DE CINZA E FILITO, INCORPORANDO ESCÓRIA DE
ALTO-FORNO EM DIFERENTES GRANULOMETRIAS**

Marabá – PA

2017

GABRIELA LIMA DE MIRANDA

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA E MICROESTRUTURAL DE
GEOPOLÍMEROS À BASE DE CINZA E FILITO, INCORPORANDO ESCÓRIA DE
ALTO-FORNO EM DIFERENTES GRANULOMETRIAS**

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:

Profº. Dr. Elias Fagury Neto

Marabá – PA

2017

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

Miranda, Gabriela Lima de

Síntese e avaliação morfológica e microestrutural de geopolímeros à base de cinza e filito, incorporando escória de alto-forno em diferentes granulometrias / Gabriela Lima Miranda de; orientador, Elias Fagury Neto. — 2017.

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, 2017.

1. Geopolímeros. 2. Concreto. 3. Reaproveitamento (sobras, refugos, etc.). 4. Resíduos industriais - Reaproveitamento. I. Fagury Neto, Elias, orient. II. Título.

CDD: 23. ed.: 620.192

GABRIELA LIMA DE MIRANDA

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA E MICROESTRUTURAL DE
GEOPOLÍMEROS À BASE DE CINZA E FILITO, INCORPORANDO ESCÓRIA DE
ALTO-FORNO EM DIFERENTES GRANULOMETRIAS**

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: 23 de Março de 2017

CONCEITO: _____.

BANCA EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. Jeanderson de Melo Dantas
(FECEEL – IGE – UNIFESSPA – Membro Interno)

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

Dedico este trabalho aos meus pais, Gabriel e Marinalva, que nunca mediram esforços para as minhas realizações.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida.

Ao meu pai Gabriel por todo o apoio e incentivo, a minha mãe Marinalva por todo o carinho e cuidado, aos meus irmãos Rafael e Daniela pelo companheirismo, e a minha linda sobrinha Bianca por ter tornado os meus dias mais felizes.

Agradeço a uma mulher extraordinária, que é como uma mãe pra mim, Nira, obrigada pelos conselhos, por sempre saber o que me dizer quando eu mais precisei, você é maravilhosa. Agradeço também ao Kalel Kiyoshi que teve participação no início da minha graduação e sabe como foi difícil chegar até aqui, obrigada por ter me feito forte e me ajudar a superar muitas adversidades.

Agradeço a um grande amigo Welliton Brito, pelo companheirismo, cuidado e por sempre apoiar minhas decisões, e a sua mãe Raimunda Araújo pelo incentivo e conselhos.

A minha amiga de infância, de ensino fundamental, médio e minha parceira na graduação também, Naira Cavalcante, por ter me ensinado muitas coisas, por ter me ajudado nesses pouquíssimos 19 anos de amizade e na graduação também, obrigada por sempre estar comigo.

Agradeço aos grandes amigos que a vida me deu, Jéssica Leão (kita), Lana Sousa, Géssica Marques, Diego Lopes, Kennedy Santos, Stefane Rodrigues e Alan Oliveira por me apoiarem e por estarem sempre comigo também nos momentos mais difíceis, vocês fazem parte do que sou hoje.

Um muito obrigado mais que especial ao meu amigo de turma, Sorato, por ter me ajudado neste trabalho e por ter me ensinado muitas coisas no decorrer deste curso.

Agradeço a minha amiga gêmea de loucura e piadas sem graça, Julliene Portela, por sempre me entender (inclusive as piadas), por me acompanhar nas crises de ansiedade e desespero no decorrer deste curso (porque nós somos dessas mesmo), e por sempre estar comigo nos ótimos e nos piores momentos, dentro e fora da universidade.

Agradeço ao meus amigos do Chuta, que sempre estiveram comigo, nos momentos em que precisei, Elias Bruno, Danilo, Lorena, Pryscila, Lázaro, Ana Paula, Kaline, Pedro, Charles e Gleisson.

Agradeço também aos meus colegas da turma de 2012, em especial, Wilker Oliveira, por sempre ter se disponibilizado a me ajudar quando eu precisei.

Gostaria de expressar minha gratidão à todos os amigos da minha turma e de outras turmas que participaram das mais variadas formas para a minha formação acadêmica, Pâmella, João Henrique, João André, Lucas, Amanda Cristina, Luanda, Géssica Padilha, Edileide, Mayron, Raelly, Orley e Lennon, obrigada pelos ótimos momentos juntos, e por compartilharem comigo muitas alegrias.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Elias Fagury Neto pela paciência, pela oportunidade e pelos conhecimentos adquiridos, e aos professores Mafra, Jeanderson, Iana, e ao vigilante Elton por terem contribuído para desenvolvimento deste trabalho.

Você precisa conquistar aquilo que o dinheiro não compra. Caso contrário, será um miserável, ainda que seja um milionário.

Augusto Cury

RESUMO

O presente trabalho concentrou-se no estudo e desenvolvimento de um material com propriedades cimentícias. Trata-se de um polímero inorgânico, formado pela ativação de aluminossilicatos ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) amorfos, que reagem em um meio fortemente alcalino, chamado geopolímero. O cimento geopolimérico é uma alternativa inovadora para obtenção de cimentos de alto desempenho e não agressivos ao meio ambiente, pois além de reduzir as emissões de CO_2 , também utilizam materiais residuais. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi produzir um cimento geopolimérico a partir de filito calcinado, cinza da queima de serragem, incorporando escória de alto-forno com granulometrias diferentes, afim de analisar o seu impacto na estrutura dos geopolímeros obtidos. Foram propostas três formulações de proporções iguais de matérias primas, variando somente a granulometria da escória de alto forno, que foram peneiradas nas malhas de 28, 35 e 65 Mesh/Tyler, com abertura de 0,589 mm, 0,417 mm e 0,208 respectivamente, enquanto o filito e a cinza de serragem foram peneirados na malha de 100 Mesh/Tyler, com abertura de 0,147 mm. Foi utilizado como ativador solução de NaOH 14 M. As amostras foram moldadas e curadas a 50 °C, e posteriormente submetidos a ensaios de resistência a compressão nas idades de 15 e 28 dias. Em seguida foram submetidos à análises mineralógicas e morfológicas, por difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS). Através das análises, foi possível identificar a formação de poros, os quais se mostraram maiores de acordo com o aumento da granulometria da escória incorporada, contribuindo assim para baixas resistências alcançadas no ensaio mecânico de compressão.

Palavras Chave: geopolímero, escória de alto-forno, filito, cinza, caracterização

ABSTRACT

The present work focused on the study and development of a material with cementitious properties. It is an inorganic polymer formed by the activation of amorphous aluminosilicates ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), which react in a strongly alkaline medium, called geopolymer. Geopolymeric cement is an innovative alternative to obtain high performance and non-environmentally aggressive cements, in addition to reducing CO_2 emissions, also using waste materials. In this context, the objective of this work was to produce a geopolymeric cement from the calcinated phylum, sawdust burning ash, incorporating blast furnace slag with different granulometries, in order to analyze its impact on the geopolymer structure obtained. Three formulations of equal proportions of raw materials were proposed, varying only the granulometry of blast furnace slag, which were sieved at 28, 35 and 65 Mesh/Tyler, with apertures of 0,589 mm, 0,417 mm and 0,208 mm respectively, while the Phyllite and sawdust ash were sieved in the mesh of 100 Mesh/Tyler, with aperture of 0,147 mm. Activator of 14 M NaOH solution was used as the activator. The samples were molded and cured at 50 ° C and then subjected to compression strength tests at the ages of 15 and 28 days. Afterwards, they were submitted to mineralogical and morphological analyzes, by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy and dispersive energy spectroscopy (SEM / EDS). Through the analyzes, it was possible to identify the formation of pores, which were larger according to the increase of the granulometry of the incorporated slag, thus contributing to the low resistance reached in the mechanical compression test.

Keywords: geopolymer, blast furnace slag, phylite, gray, characterization

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática dos polissialatos	20
Figura 2: Esquema do mecanismo de geopolimerização	21
Figura 3: Uso do geopolímero Pyrament, nos Estados Unidos, como material de reparação	23
Figura 4: Viga de concreto geopolimérico com camadas de composto de carbono aplicados	23
Figura 5: Diagrama triangular que mostra a faixa de composição química das escórias em relação a outros materiais	27
Figura 6: Fluxograma do procedimento experimental	28
Figura 7: Matérias primas no recipiente antes da mistura	32
Figura 8: Matérias primas misturadas a seco	32
Figura 9: Mistura das matérias primas com o ativador alcalino (NaOH)	33
Figura 10: Corpos de prova moldados	33
Figura 11: Amostra desmoldada	34
Figura 12: Equipamento usado para a caracterização por DRX	35
Figura 13: Equipamento para usado para análise de MEV/EDS	35
Figura 14: Prensa elétrica hidráulica	36
Figura 15: Difratoograma de raios-x da formulação com escória de granulometria 1 (0,589 mm) com 15 dias de cura	39
Figura 16: Difratoograma de raios-x da formulação com escória de granulometria 1 (0,589 mm) com 28 dias de cura	39
Figura 17: Difratoograma de raios-x da formulação com escória de granulometria 2 (0,417 mm) com 15 dias de cura	40
Figura 18: Difratoograma de raios-x da formulação com escória de granulometria 2 (0,417 mm) com 28 dias de cura	41
Figura 19: Difratométrica de raios-x da formulação com escória com granulometria 3 (0,208 mm) com 15 dias de cura	41
Figura 20: Difratoograma de raios-x da formulação com escória de granulometria 3 (0,208 mm) com 28 dias de cura	42
Figura 21: Micrografias de MEV das três amostras (G1-AB, G2-CD e G3-EF) com destaque para a presença de porosidade	43
Figura 22: Análise por EDS da G1 com 28 dias de cura	44

Figura 23: Análise por EDS da G2 com 28 dias de cura	44
Figura 24: Análise EDS da G3 com 28 dias de cura	45
Figura 25: Mapeamento dos elementos contidos na G1 com 28 dias de cura	46
Figura 26: Mapeamento dos elementos contidos na G2 com 28 dias de cura	46
Figura 27: Mapeamento dos elementos contidos na G3 com 28 dias de cura	47
Figura 28: Módulo de ruptura das amostras geopoliméricas curadas a 15 e 28 dias	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aplicações de materiais geopoliméricos com base da proporção atômica de sílica para alumina	24
Tabela 2: Proporção das matérias primas e suas respectivas granulometrias.....	31
Tabela 3: Composição química das matérias primas em %.....	37

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	GEOPOLÍMEROS	18
3.1.1	Origem	18
3.1.2	Estrutura e Classificação	19
3.1.3	Ativação alcalina	20
3.1.4	Aplicações	22
3.2	FILITO	25
3.3	CINZA DE SERRAGEM	25
3.4	ESCÓRIA DE ALTO FORNO	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1	MATÉRIAS-PRIMAS	28
4.1.1	Filito	29
4.1.2	Cinza de serragem	29
4.1.3	Escória de alto-forno	29
4.1.4	Ativador alcalino	29
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	30
4.2.1	Análise Química	30
4.3	EQUIPAMENTOS E VIDRARIAS	30
4.4	PROCESSOS EMPREGADOS	30
4.4.1	Obtenção da Escória de alto forno	30
4.4.2	Calcinação do filito e da cinza	31
4.4.3	Síntese do cimento geopolimérico	31
4.4.4	Processo de conformação e cura	33
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	34
4.5.1	Caracterização Mineralógica	34
4.5.2	Análise Microestrutural	35
4.5.3	Ensaio Mecânico	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37

5.1	ANÁLISE QUÍMICA DAS MATÉRIAS PRIMAS	37
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS GEOPOLIMÉRICAS OBTIDAS	38
5.2.1	Análise mineralógica das amostras (DRX)	38
5.2.2	Análise morfológica das amostras (MEV/EDS)	42
5.2.3	Ensaio mecânico	47
6	CONCLUSÃO	49
	REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

Os resíduos provenientes da indústria quando não recebem o tratamento adequado, causam sérios problemas ambientais, que podem ir desde a poluição do solo, ar e água até a desertificação. A reciclagem desses resíduos tem sido visto como uma alternativa de redução dessa problemática e ainda a valorização econômica desse material que seria descartado (SEVERO e COSTA, 2013).

Atualmente muitas pesquisas são realizadas para afim de viabilizar o aproveitamento de rejeitos. A seleção preliminar desses resíduos é encarado hoje como atividade complementar ao sistema produtivo, podendo contribuir para o meio ambientes, assim como na diversificação dos produtos, diminuição dos custos finais, além de resultar em “novas” matérias-primas para uma série de setores industriais (MENEZES, 2005).

O geopolímero é um polímero inorgânicos que têm substituído pastas cimentíceas, plásticos e determinados produtos em diversas aplicações (BARBOSA, MACKENZIE e THAUMATURGO, 2000), é um material que já existe no mercado mundial há algumas décadas, e que apresenta um elevado potencial ecológico. Considerado de alto desempenho, tem encontrado aplicações estruturais e refratárias nas mais diversas áreas, desde 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, proteção ao fogo de prédios e de túneis (MELO, 2011), materiais para aplicações balísticas, cimentos para ambientes agressivos, cimentos para reparos estruturais, pavimentação, cimentação de poços de petróleo, suportes catalíticos, contenção de resíduos tóxicos e radioativos, remediação de solos contaminados e proteção contra vazamentos do núcleo de reatores nucleares (LIMA, SILVA e THAUMATURGO, 2005).

A produção de pastas geopoliméricas incorporando resíduos industriais vem se destacando nos últimos anos, não só como uma maneira de produzir materiais com menores custos (TEMUJIN, 2010), mas também como uma excelente alternativa para o reaproveitamento de resíduos de forma economicamente viável.

O geopolímero possui baixo custo de produção, pois é baseado em materiais aluminossilicatos que ocorrem em abundância na crosta terrestre ou derivam de resíduos industriais. O processo de produção é energeticamente econômico em

comparação à produção do cimento Portland. As matérias primas do cimento Portland devem ser aquecidas até 1600 °C por 8 horas, emitindo CO₂, enquanto que as do geopolímero podem ser aquecidas a 600 °C por 4 horas, emitindo apenas vapor da água, reduzindo em até 80% a emissão de gases poluentes (DAVIDOVITS, 1991).

“A qualidade do geopolímero depende essencialmente da natureza do material de origem” (MAURI, 2008), pois a composição química desses materiais tem ligação direta com a reação de geopolimerização e na aplicabilidade do geopolímero produzido.

Para que ocorra essa reação faz-se necessário o uso de um ativador alcalino, que pode ser simples ou composto. A diferença reside no fato de se utilizar um ativador constituído por uma única substância ou mais (DAVIDOVITS, 2008).

A busca por materiais alternativos tem por objetivo baratear os custos de um processo industrial. Com isso, este trabalho realizou uma pesquisa exploratória de âmbito inovador para obtenção de um geopolímero utilizando como matérias primas filito calcinado e cinza de serragem, incorporando a escória de alto-forno em diferentes granulometrias. Na tentativa de ampliar o conhecimento, esta pesquisa avaliou o comportamento mecânico, e as características mineralógicas e microestruturais dos geopolímeros obtidos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo principal produzir geopolímeros à base de filito e cinza de serragem, incorporando a escória de alto-forno em três granulometrias diferentes, e utilizando como agente ativador solução de NaOH 14 Molar.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Utilizar a escória de alto forno como agregado nas massas geopoliméricas;
- ✓ Caracterizar as matérias primas;
- ✓ Analisar as alterações nas amostras do geopolímero a partir variação da granulometria da escória incorporada;
- ✓ Caracterizar as amostras geopoliméricas obtidas quanto às suas microestruturas;
- ✓ Avaliar o desempenho mecânico dos geopolímeros obtidos;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 GEOPOLÍMEROS

Geopolímeros são materiais inorgânicos que vem substituindo o cimento convencional, tendo várias outras aplicabilidades no ramo da indústria, de acordo com abrangente desenvolvimento das pesquisas nesta área. A estrutura e aplicabilidade dessas pastas geopoliméricas está diretamente relacionada com a composição das fontes das matérias primas utilizadas. Trata-se de estruturas criadas a partir de um polímero Si-O-Al, semelhante às encontradas nas zeólitas (DAVIDOVITS, 1994).

Essas estruturas dos geopolímeros, são produzidas pela condensação de unidades tetraédricas de aluminossilicatos, com íons de metais alcalinos que equilibram as cargas associadas às estruturas tetraédricas de alumínio. A síntese dos geopolímeros acontecem partir de uma mistura de duas partes, constituído por uma solução alcalina e materiais sólidos fontes de aluminossilicato. A reação de geopolimerização ocorre à temperatura ambiente ou um pouco acima, essa reação é constituída de duas fases, a primeira é a lixiviação da matéria-prima fonte de aluminossilicatos quando misturada a solução alcalina, leva a transferência de espécies sólidas numa fase gel de crescimento, seguindo-se da segunda fase que é a nucleação e a condensação para formar um fase sólida aglutinante (FENG e PROVIS, 2012).

3.1.1 Origem

O termo “geopolímero” foi utilizado pela primeira vez em 1979 em patentes pelo prof. Davidovits para descrever uma família de aglomerantes minerais semelhantes às zeólitas artificiais. Estas estruturas consistem de um polímero Si-O-Al, semelhante às encontradas nas zeólitas (DAVIDOVITS, 1994)..

Segundo Davidovits, o geopolímero trata-se de uma adaptação moderna de processos de estabilização de solos caulíníticos ou lateríticos com cal $[Ca(OH)_2]$, feita pelos antigos Romanos e Egípcios na confecção de aglomerantes estruturais. A descoberta do geopolímero veio da necessidade de se obter polímeros não inflamáveis, o que seria possível na indústria pela introdução de grupamentos contendo fósforo. Por isso, um grupo francês de pesquisadores, coordenado por

Joseph Davidovits, iniciou suas pesquisas em busca de polímeros não baseados em carbono. A idéia foi trabalhar com elementos geológicos constituídos por silício e utilizando baixa temperatura. A evolução das pesquisas nesta época foi prejudicada pela crise de petróleo, em 1973, pois o mercado financeiro não era favorável a investimentos. Davidovits continuou suas pesquisas sem investimentos e observou que era possível obter não só uma resina, mas também um material agregante e um cimento. Posteriormente, as pesquisas com geopolímeros foram orientadas em duas linhas: cimentos e materiais para imobilização de resíduos tóxicos (MARINHO, 2004).

Os geopolímeros são também conhecidos por polissialatos, grande cadeia molecular constituída de silício, oxigênio e alumínio. Sialato é uma abreviação para sílico-óxido-aluminato. Esta estrutura consiste de um polímero Si-O-Al análogo das zeólitas, entretanto sua estrutura é amorfa ou semicristalina (DAVIDOVITS, 1991).

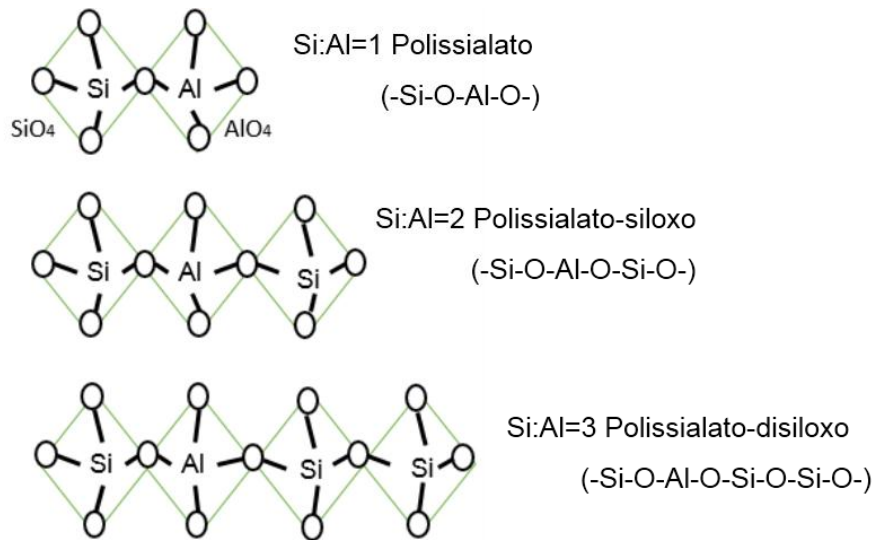
3.1.2 Estrutura e Classificação

Os geopolímeros podem ser vistos como equivalentes amorfos de certas zeólitas sintéticas, com relação à sua constituição química. Os aluminossilicatos hidratados com a mesma composição química das zeólitas divergem destas, no aspecto da estrutura que não é cristalina, mas é quase totalmente amorfa. Nas zeólitas a velocidade como se processa a reação é lenta e em abundante fase aquosa, o que favorece a formação de cristais, já nos geopolímeros como esta reação é mais rápida e a fase líquida é apenas a indispensável para hidratação dos vetores de reação dos geopolímeros, a estrutura formada é caracterizada pela amorficidade. (SOUSA, 2011).

Na reação dos polímeros inorgânicos, tetraedros de SiO^{4-} e AlO^{4-} formam uma rede tridimensional ao se ligarem pelo compartilhamento de todos os seus átomos de oxigênio, devendo essa rede ser estabilizada pela presença de cátions monovalentes tais como Na^+ e K^+ , elementos provenientes do tipo de ativador alcalino. Sua síntese se dá a partir das reações entre fontes de silico-aluminatos em um meio aquoso e alcalino, podendo a estrutura do sólido obtido variar entre completamente amorfa a semicristalina. (BITENCOURT, 2007).

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

Figura 1: Representação esquemática dos polissialatos



Fonte: Moura (2014)

Os polissialatos (Figura 1) possuem estruturas que representam polímeros naturais resultantes da reação chamada geossíntese – “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). Essa reação de geossíntese induz o alumínio em uma estrutura de matriz silicosa por ativação alcalina (SILVA, 2000). Trata-se de uma organização e arranjo tridimensional em que os átomos de silício (Si) alternam com os de alumínio em coordenação tetraédrica, compartilhando os oxigênios. Onde a razão Si/Al é definida de acordo com os arranjos formados (MOURA, 2014).

3.1.3 Ativação alcalina

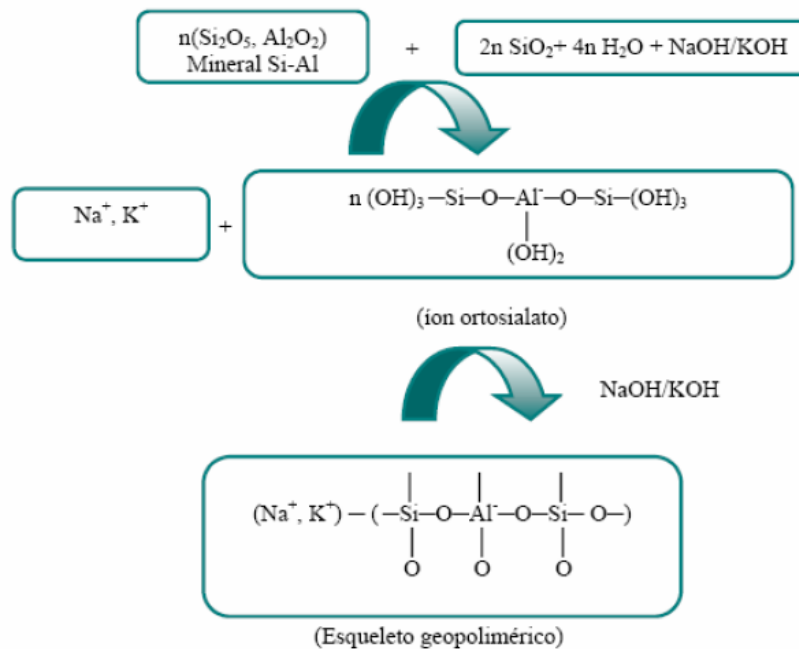
A ativação alcalina, conhecida também como geopolimerização, termo utilizado para este tipo de reação, é conhecida por esse nome pela semelhança com a síntese dos polímeros orgânicos por meio de condensação e utilização de materiais cimentícios suplementares (PINTO, 2004). A nomenclatura dada a materiais ativados alcalinamente, possui uma grande variedade, tais como: cimento ativado alcalinamente, geopolímeros, cerâmica alcalina, geocimento, polímero inorgânico.

Dependendo das condições de processamento do geopolímero e da seleção das matérias-primas que serão utilizadas na geosíntese, esses materiais ativados alcalinamente podem exibir uma grande variedade de características e propriedades, incluindo elevada resistência à compressão, baixa retração, cura rápida ou lenta, resistência a ácidos, resistência ao fogo e baixa condutividade térmica (SEVERO e COSTA, 2013).

A geosíntese manifesta-se em abundância na natureza e baseia-se na capacidade do alumínio induzir, por ativação alcalina, alterações químicas e cristalográficas numa estrutura de matriz silicosa. Numa abordagem simples e um ponto de vista estrutural, essa reação consiste na transformação, num tempo muito curto, de uma estrutura plana como é a da caulinite (um filo-silicato constituído por camadas tetra e octaédricas), numa estrutura reticulada espacial característica dos tecto-silicatos, em que os tetraedros de Si e Al se ligam alternadamente, compartilhando os oxigênios (DAVIDOVITS, 1994).

A policondensação (Figura 2) é o mecanismo de formação de geopolímeros ou geopolimerização, dá-se pelo fenómeno exotérmico, esta inclui uma etapa de dissolução inicial, onde a solução alcalina não só hidrolisa a superfície do mineral, mas também dissolve uma pequena quantidade de espécies Al e Si (VASSALO, 2013). As espécies aluminato e silicato começam a difundir para a fase aquosa, que pode conter silicato na solução de ativação, e formam espécies aquosas através da ação dos íons hidróxidos, completando o processo de dissolução.

Figura 2: Esquema do mecanismo de geopolimerização



Fonte: Marinho, (2004)

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 e RANGAN, 2006).

“A composição química do geopolímero tem grande influência nas propriedades e conseqüentemente nas suas aplicações. Variações mínimas nas concentrações de Si e Al afetam drasticamente as propriedades.” (DE SILVA, 2007).

Baixas razões molares Si/Al geram materiais com estrutura tridimensional rígida com aplicações voltadas para produção de tijolos e cerâmicas. Razões molares altas geram materiais com características poliméricas e são ideais para resistência ao fogo e ao calor, chegando a resistir a temperaturas de até 1200 °C (Davidovits, 1991; Davidovits, 1994; Barbosa, 2003 apud Melo, 2011, p. 36).

3.1.4 Aplicações

Embora a utilização dos concretos e cimentos geopoliméricos ainda restrinja-se 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, apud Vassalo, 2013, p. 33).

O concreto geopolimérico possui 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 3) (DAVIDOVITS, 2002).

Figura 3: Uso do geopolímero Pyrament, nos Estados Unidos, como material de reparação



Fonte: DAVIDOVITS (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 4. 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 de pontes danificadas, edifícios em terremoto e áreas propensas a furacão (VASSALO, 2013).

Figura 4: Viga de concreto geopolimérico com camadas de composto de carbono aplicados



Fonte: Davidovits (2012)

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

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

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

Fonte: Davidovits (2012)

3.2 FILITO

A busca por materiais alternativos tem por objetivo baratear os custos de um processo industrial. O filito, material de baixo valor agregado, é composto principalmente por Al e Si, e é uma rocha fácil de pulverizar, fornecendo um pó finíssimo. Seus componentes essenciais são filossilicatos de pequeno tamanho de grão, como a mica muscovita finamente dividida ou sericita, caulinita, e quartzo (Valera et.al., 2002; Abreu, 1973 apud Melo, 2012, p.23).

Dessa forma, a utilização do filito como precursor geopolimérico, é incentivada por sua abundância, baixo custo, e o fato de já ser aplicado nas indústrias cerâmicas como substituto parcial do caulim. É empregado em massas cerâmicas de grés sanitário, indústrias de argamassa, plastificante, ração animal, pigmentos, aglutinantes, concretos especiais, e materiais à prova de água devido à baixa permeabilidade (Santos, 1992; Motta et.al. 1998; Moreto, 2006; Garzón et.al., 2010, apud Melo, 2012).

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, avermelhada, e até mesmo negra (COSTA, 1969).

3.3 CINZA DE SERRAGEM

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

As cinzas, que podem ser tanto descritas como resíduos assim também como subprodutos (ETIÉGNI e CAMPBELL, 1991) apud (SANTOS, 2014), geralmente provenientes da queima de lenha 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 (Prma, 2000; Sander e Andrén, 1997, apud Santos, 2014).

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).

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

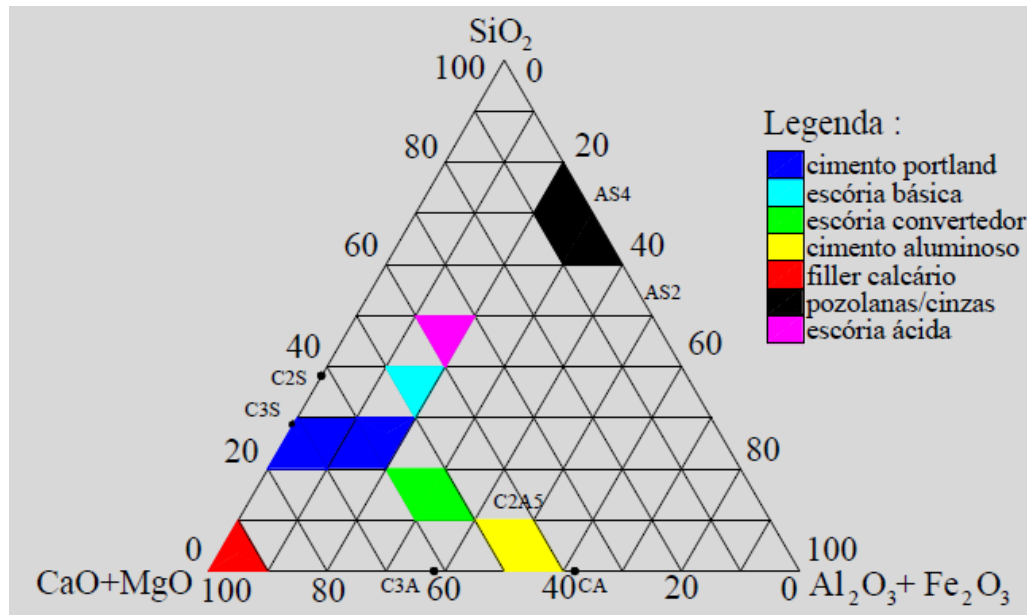
3.4 ESCÓRIA DE ALTO FORNO

Muitos materiais naturais e resíduos industriais têm sido utilizados na produção de geopolímeros, zeólitas e cimento Portland, como a metacaulinita, cinza volante, escória de alto forno, feldspatos alcalinos, cal, cinza de casca de arroz, casca de ovo calcinada, entre outros (Xu, 2002; Xu et.al., 2003; Zaharaki, 2007; Davidovits, 1991; Yip, 2003; Skaf, 2008; Bigno, 2007; Souza, 2005 Apud Melo 2011, p. 37).

A escória de alto forno é um subproduto do processo metalúrgico (com geração estimada entre 70 a 170 kg/t aço bruto) (ROSSA JR, 2012), obtido durante a fundição dos metais, quando as impurezas são separadas e removidas em diversas faixas granulométricas. A sua constituição química corresponde a uma mistura de óxidos, silicatos metálicos, metais nas suas formas elementares, tendo como componentes básicos os óxidos de Ca, Fe, Mg e Al, dentre outros (NEVILLE, 1997).

A composição química das escórias está ligada à qualidade do minério de ferro, à natureza do fundente, à natureza do combustível e ativador da redução (coque ou carvão vegetal), à viscosidade, etc (JOHN, 1995). A Figura 5, constitui-se de um diagrama triangular que mostra a faixa de composição química das escórias em relação a outros materiais.

Figura 5: Diagrama triangular que mostra a faixa de composição química das escórias em relação a outros materiais



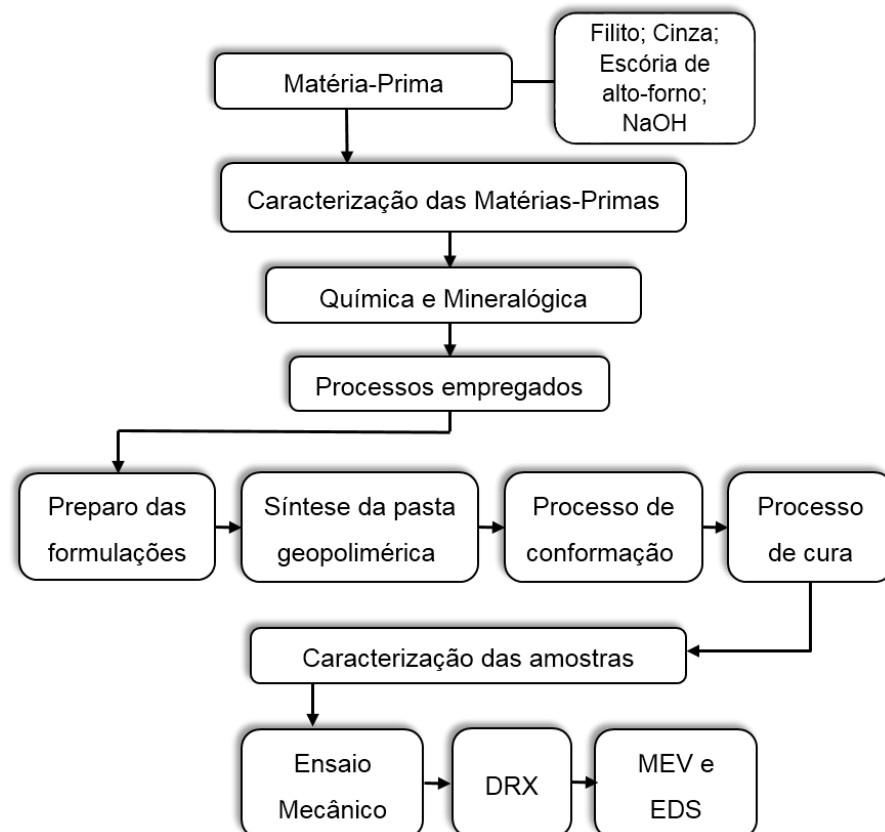
Fonte: (MONSHI & ASGARANI, 1999) (PEREIRA, 2010).

As escórias brasileiras de natureza básica, utilizadas na indústria cimenteira apresentam em média de 40% a 45% de CaO, 30% a 36% de SiO₂, 12% a 17% de Al₂O₃ e 2% a 8% de MgO (BATTAGIN e ESPER, 1988).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão apresentados os materiais e a metodologia abordada no desenvolvimento deste trabalho. A Figura 6 apresenta o fluxograma envolvendo, em ordem, as etapas do procedimento experimental que foram desenvolvidas.

Figura 6: Fluxograma do procedimento experimental



Fonte: Autor (2017)

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Nessa pesquisa foram utilizadas como matérias-primas o filito da região de Marabá-PA, cinza de serragem, escória de alto-forno proveniente da siderúrgica Norte Brasil (SINOBRAS, Marabá-PA). E como ativador alcalino, foi utilizado a solução de hidróxido de sódio a 14 molar.

4.1.1 Filito

Como fonte de Al-Si, foi utilizado o filito da região de Marabá-PA calcinado a 600°C por 4 horas, a fim de aumentar sua reatividade química e possibilitar desenvolver a atividade pozolânica.

4.1.2 Cinza de serragem

Como fonte alternativa de sílica foi utilizado a cinza de serragem. Devido ao seu grande acúmulo e quase nenhuma destinação, o presente trabalho propôs a sua incorporação na pasta geopolimérica. A cinza empregada neste trabalho foi coletada em olarias locais, onde é utilizada serragem de madeira para a queima de tijolos.

4.1.3 Escória de alto-forno

A escória de alto-forno foi escolhida pois sua constituição química corresponde a uma mistura de óxidos, silicatos metálicos, metais nas suas formas elementares, tendo como componentes básicos os óxidos de Ca, Fe, Mg e Al. Esta foi fornecida e coletada no pátio de escórias da empresa Sinobrás (Marabá-PA).

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).

No presente trabalho, para a síntese do geopolímero foi utilizado hidróxido de sódio (NaOH) comercial, fabricado pela empresa SOL, com concentração de 96-99%, com a qual foi preparada uma solução de concentração 14M.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

4.2.1 Análise Química

A composição química do filito, escória e cinza foi determinada 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 SiO_2 e de Al_2O_3 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.

4.3 EQUIPAMENTOS E VIDRARIAS

- Estufa da marca Nova Ética;
- Mufla da marca MARCONI modelo MA 385/3;
- Balança Marca MARTE e modelo UX8200S;
- Peneira (#100, #65, #35, #28 Mesh/Tyler) da marca BERTEL;
- Moinho de bolas;
- Luvas, backeres, bastão de vidro, cadinhos, pipetas espátula e cilindros plásticos.

4.4 PROCESSOS EMPREGADOS

4.4.1 Obtenção da Escória de alto forno

Após a coleta da escória de alto forno no pátio escórias da empresa Sinobrás, esta foi levada para a Mini Usina do Instituto de Geociências e Engenharia –IGE, para cominuição e redução granulométrica. O equipamento utilizado foi o Moinho de bolas de marca Bond, modelo MB-Wi 12- X12. Logo depois dessa etapa, a escória de alto-forno foi encaminhada para o Laboratório de Materiais Cerâmicos onde foi peneirada

na malha de #28, #35 e #65 Mesh/Tyler, afim de obter granulometria variadas para a síntese geopolimérica.

4.4.2 Calcinação do filito e da cinza

O filito e a cinza, primeiramente foram secos em estufa à aproximadamente 100 °C e depois desaglomeradas e peneiradas em malha de #100 mesh/Tyler.

Foi realizada então a calcinação do filito e da cinza de serragem a 600°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 1100°C.

4.4.3 Síntese do cimento geopolimérico

As proporções das matérias primas, as malhas das peneiras em que foram passadas e as suas respectivas aberturas usadas para o desenvolvimento da pasta geopolimérica deste trabalho estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Proporção das matérias primas e suas respectivas granulometrias

Matéria-prima (%)	Malha (Tyler) / Abertura (mm)		
Filito (56%)	#100/0,147	#100/0,147	#100/0,147
Cinza (24%)	#100/0,147	#100/0,147	#100/0,147
Escória (20%)	#65/0,208	#35/0,417	#28/0,589

Fonte: Autor (2017)

As matérias primas (filito, cinza e escória de alto-forno) foram pesadas separadamente de acordo com a proporção definida, adicionadas em um recipiente de plástico para iniciar o processo de mistura, como mostra a Figura 7.

Figura 7: Matérias primas no recipiente antes da mistura



Fonte: Autor (2017)

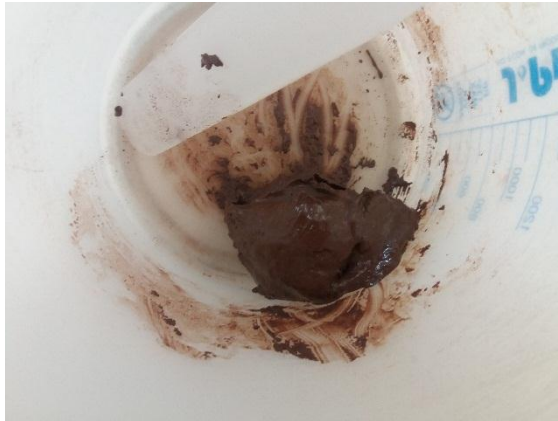
Em seguida foram misturadas a seco com uma espátula de plástico, antes de adicionar a solução alcalina, como mostra a Figura 8. A solução alcalina foi adicionada ao pó e misturada manualmente até obter a consistência desejada, como mostrado na Figura 9.

Figura 8: Matérias primas misturadas a seco



Fonte: Autor (2017)

Figura 9: Mistura das matérias primas com o ativador alcalino (NaOH)



Fonte: Autor (2017)

4.4.4 Processo de conformação e cura

Os corpos de prova cilíndricos de 2,5 cm de diâmetro e 5,0 cm de altura foram moldados de forma manual e identificados, como mostram as Figura 10.

Figura 10: Corpos de prova moldados



Fonte: Autor (2017)

Foi indispensável a utilização de luvas 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 mesmos foram levados para estufa, onde foram curados a 50 °C por 15 e 28 dias. Para cada idade de cura foram confeccionados 2 corpos de prova para cada granulometria de escória de alto-forno (G1= 0,589 mm, G2= 0,417 mm e G3= 0,208 mm). Após o tempo de cura, as amostras foram desmoldadas (Figura 11) para a realização do ensaio

mecânico. Vale ressaltar que o desmolde foi realizado momentos antes do ensaio mecânico.

Figura 11: Amostra desmoldada



Fonte: Autor (2017)

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.5.1 Caracterização Mineralógica

Os corpos de prova foram submetidos à identificação de fases mineralógicas, realizada por difratometria de raios-X (DRX) em um difratômetro modelo Miniflex 600 Rigaku, utilizando-se a radiação monocromática $\text{K}\alpha\text{-Cu}$, a velocidade 10^0 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 Committee of Power Diffraction Standards). A Figura 12 mostra o difratômetro empregado nesta pesquisa.

Figura 12: Equipamento usado para a caracterização por DRX



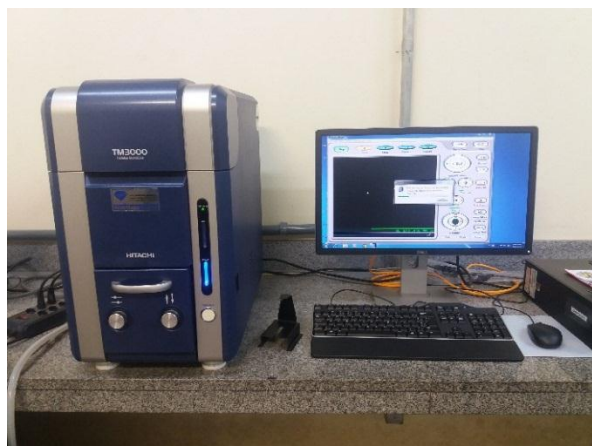
Fonte: Autor (2017)

4.5.2 Análise Microestrutural

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite analisar a morfologia das amostras 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 sistema de EDS espectroscopia de energia dispersiva de raios-x acoplado ao MEV, possibilita a determinação da composição química qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos.

Para a realização destas análise foi utilizado o microscópio de bancada Hitachi modelo TM 3000, operando a 15 kV. O sistema EDS acoplado ao MEV é da marca Oxford modelo ED 3000 (Figura 13).

Figura 13: Equipamento para usado para análise de MEV/EDS



Fonte: Autor (2017)

4.5.3 Ensaio Mecânico

A resistência mecânica à compressão das amostras geopoliméricas foi determinada pelo ensaio de compressão uniaxial. Os procedimentos deste ensaio seguiram a norma ASTM C133-97 e foram realizados na Prensa elétrica hidráulica digital I-3025-B com capacidade de 100T (Figura 15). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Construção Civil do Instituto Federal do Pará – IFPA.

Dessa forma, foi avaliada a resistência mecânica dos geopolímeros curados a 15 e 28 dias.

Figura 14: Prensa elétrica hidráulica



Fonte: Autor (2017)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE QUÍMICA DAS MATÉRIAS PRIMAS

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 filito, cinza e escória de alto-forno estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Composição química das matérias primas em %

Óxidos (%)	Filito	Cinza	Escória de alto-forno
Al₂O₃	21,67	13,38	13,07
SiO₂	55,95	50,99	31,29
Fe₂O₃	9,30	4,66	25,32
CaO	-	15,57	20,70
K₂O	5,05	3,95	0,51
MgO	1,13	5,58	4,32
Na₂O	0,15	-	-
P₂O₅	0,08	0,88	-
TiO₂	0,86	0,43	0,59

Fonte: Autor (2017)

A análise química do filito apresentou como componentes principais SiO₂ (55,95%) Al₂O₃ (21,67%) e Fe₂O₃ (9,30%). A cinza mostrou-se rica em óxido de silício (50,99 %), apresentando, também, em sua composição óxido de cálcio com teor relativamente significativo (15,57%). A escória de alto-forno apresentou teores de óxidos de silício, ferro, cálcio e alumínio aproximados, 31,29% 25,32%, 20,70% e 13,07% respectivamente. Os demais óxidos presentes apresentaram percentuais inferiores. A partir deste resultado determinou-se a razão molar de Al₂O₃/SiO₂= 5,32.

De acordo com a literatura, a razão estequiométrica entre Sílica e Alumina deve ser de (SiO₂/Al₂O₃=3,0) (DAVIDOVITS, 2016). Porém, como a quantidade de

partículas reativas é incerta, na prática essas razões podem não ser tão exatas (CASTALDELLI, 2013).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS GEOPOLIMÉRICAS OBTIDAS

5.2.1 Análise mineralógica das amostras (DRX)

A análise mineralógica foi realizada nas 3 granulometrias das idades de 15 e posteriormente nas de 28 dias, para analisar a influência do tempo de cura na estrutura das amostras. As figuras 15 a 20, mostram os difratogramas dessas amostras, as quais foi possível perceber que o tempo de cura foi de fundamental importância para que o geopolímero obtido adquirisse uma estrutura predominante amorfa e com menores intensidades dos picos de cristalinidade, como foi no caso das amostras analisadas com 28 dias. Já nas amostras analisadas com 15 dias, houve picos de cristalinidade com maior intensidade.

A fase gel (geopolimérica) possui ainda pequenas partículas cristalinas, descritas como matéria prima parcialmente dissolvida ou zeolíticas. A presença de micro e nanocristais nos geopolímeros tem sido objeto de controvérsia, especialmente por que ocorre grande variação da composição. Alguns autores consideram que as estruturas são completamente amorfas (KRIVEN *et.al.*, 2003; SCHMUCKER, 2005, BLACKFORD *et.al.*, 2007; BELL *et.al.*, 2009), enquanto outros invocam existência de nanocristais (PROVIS *et.al.*, 2005; DUXSON *et.al.*, 2005b; LIMA, 2004 apud MELO, 2011, p. 68)

Para todas as formulações houve uma grande predominância de formação de zeólitas, algumas específicas como $[\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ e de um mesmo silicato contendo alumínio cálcio e sódio (NaCaAlSi_2).

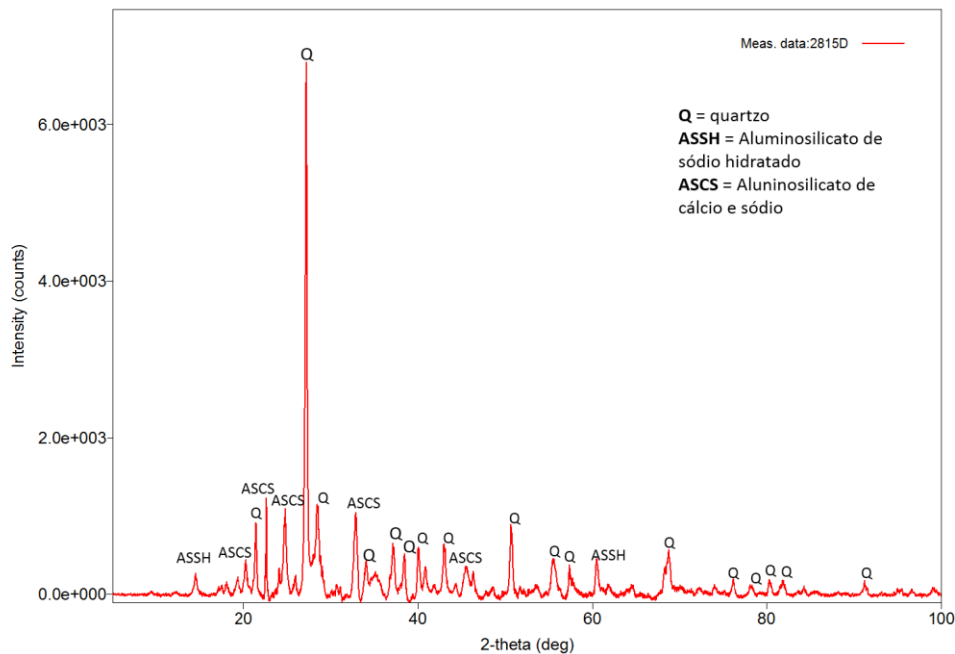
Foram identificados também intensos picos de quartzo (SiO_2), seguidos anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), coesita (SiO_2) e sodalita ($\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_3\text{Cl}$); esta última uma fase zeolítica muito comum, formada pela reação de geopolimerização. A presença de quartzo livre, indica que não houve uma total dissolução do quartzo para formação da estrutura geopolimérica (DANTAS SILVA, 2014).

A estrutura mais compacta das zeólitas é o mineral sodalita (Figuras 17 e 18), 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 100-150°C (MELO, 2011).

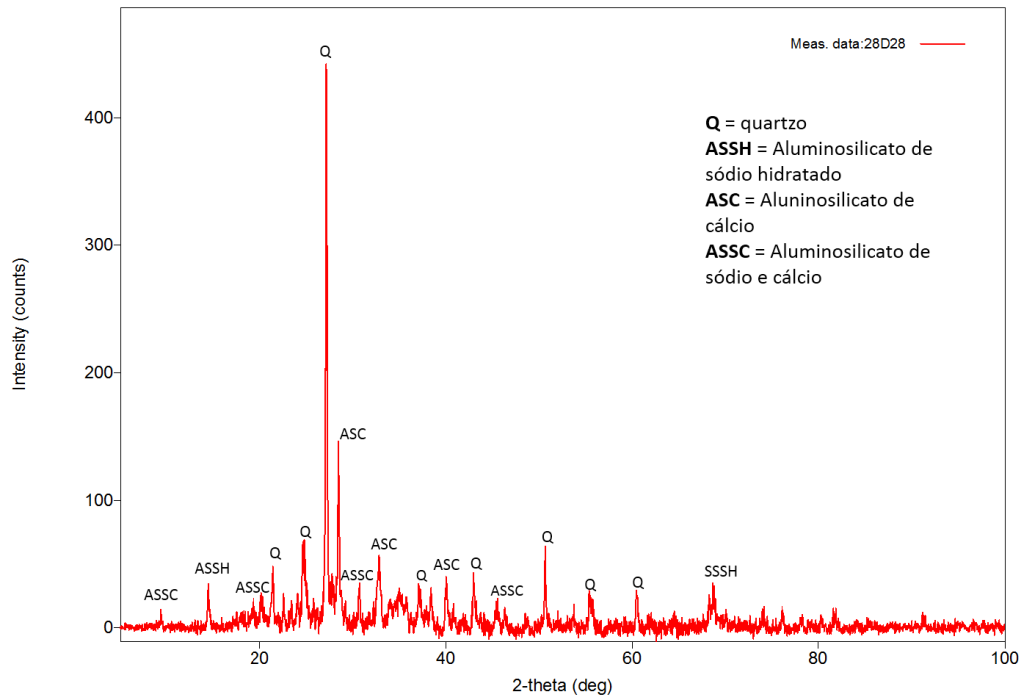
Do ponto de vista da constituição química, os geopolímeros, embora com a mesma constituição química das zeólitas aluminossilicatos, divergem no aspecto da estrutura, pois as zeólitas são de estrutura cristalina e a velocidade de reação se processa lentamente e em abundante fase aquosa. Já os geopolímeros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

Figura 15: Difratoograma de raios-x da formulação com escória de granulometria 1 (0,589 mm) com 15 dias de cura



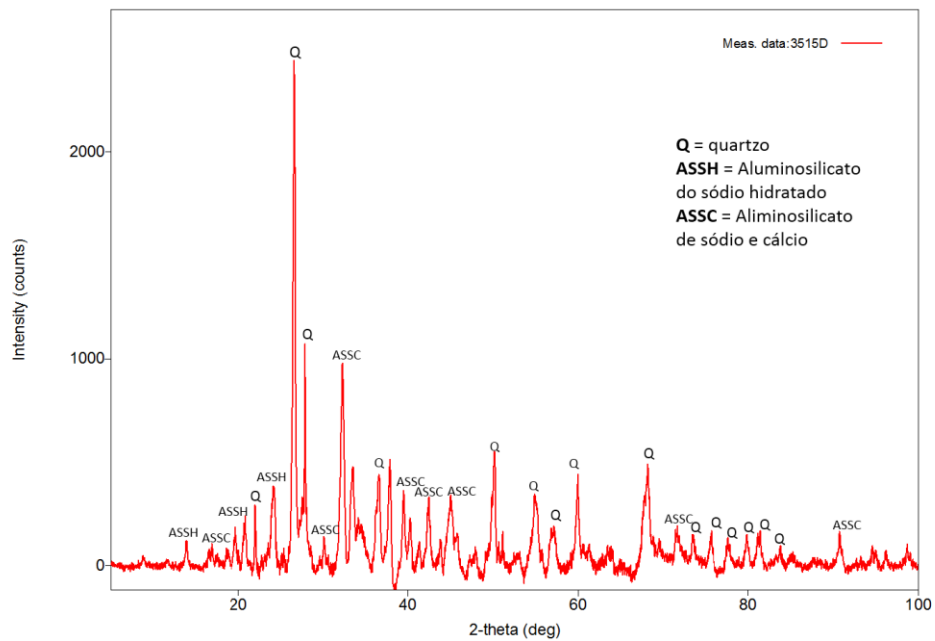
Fonte: Autor (2017)

Figura 16: Difratoograma de raios-x da formulação com escória de granulometria 1 (0,589 mm) com 28 dias de cura



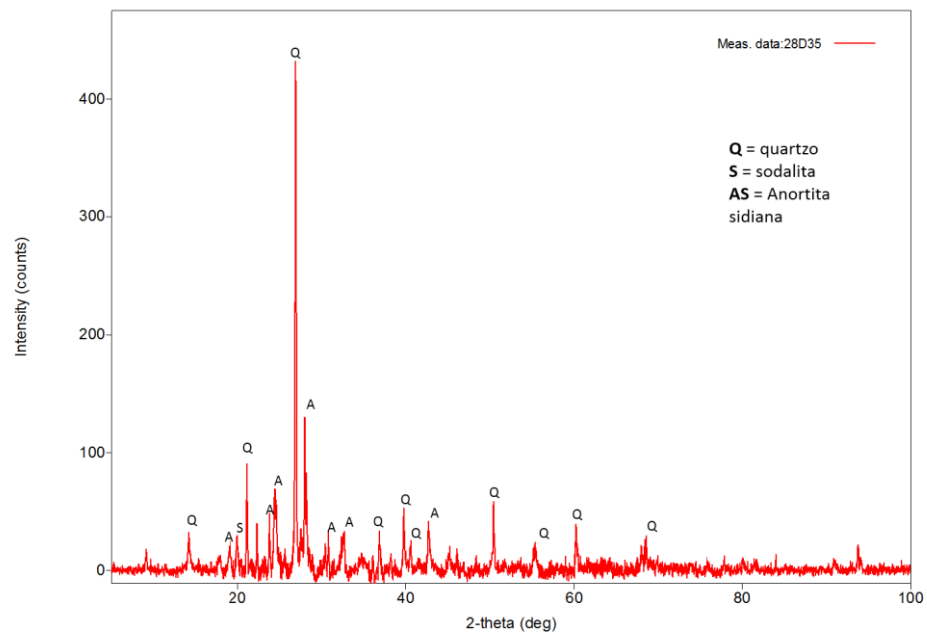
Fonte: Autor (2017)

Figura 17: Difratoograma de raios-x da formulação com escória de granulometria 2 (0,417 mm) com 15 dias de cura



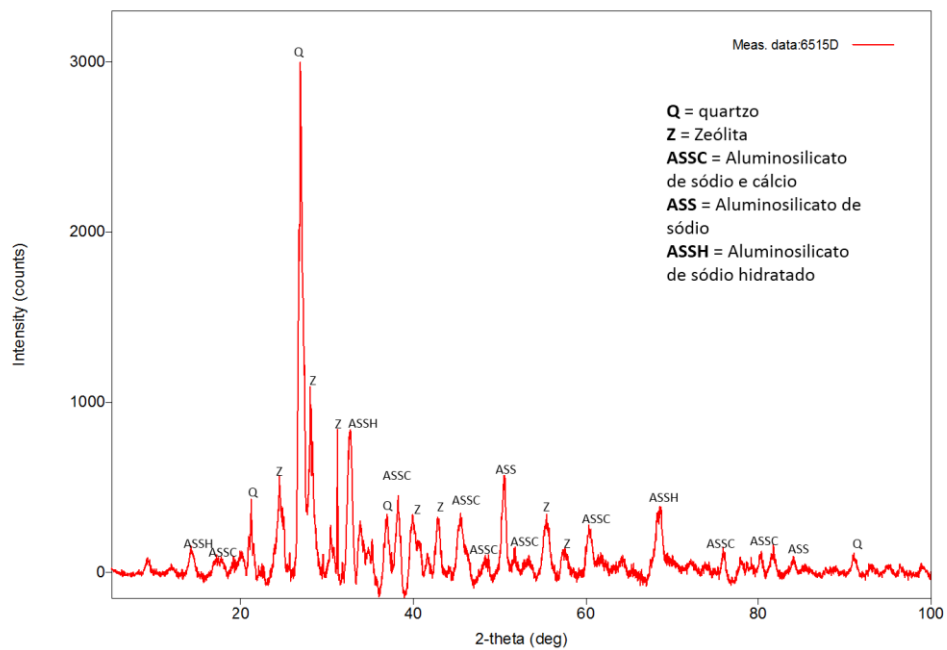
Fonte: Autor (2017)

Figura 18: Difratoograma de raios-x da formulação com escória de granulometria 2 (0,417 mm) com 28 dias de cura



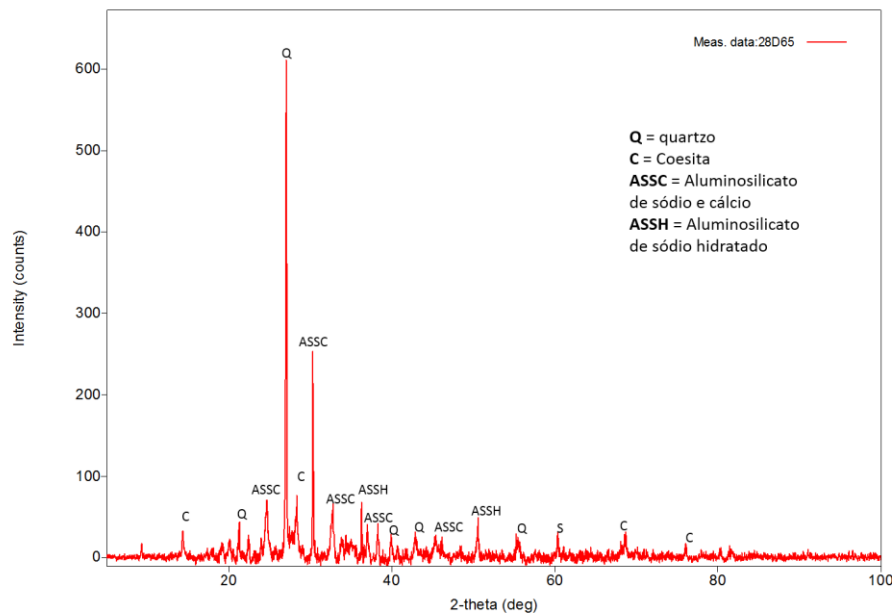
Fonte: Autor (2017)

Figura 19: Difratometria de raios-x da formulação com escória com granulometria 3 (0,208 mm) com 15 dias de cura



Fonte: Autor (2017)

Figura 20: Difratograma de raios-x da formulação com escória de granulometria 3 (0,208 mm) com 28 dias de cura



Fonte: Autor (2017)

5.2.2 Análise morfológica das amostras (MEV/EDS)

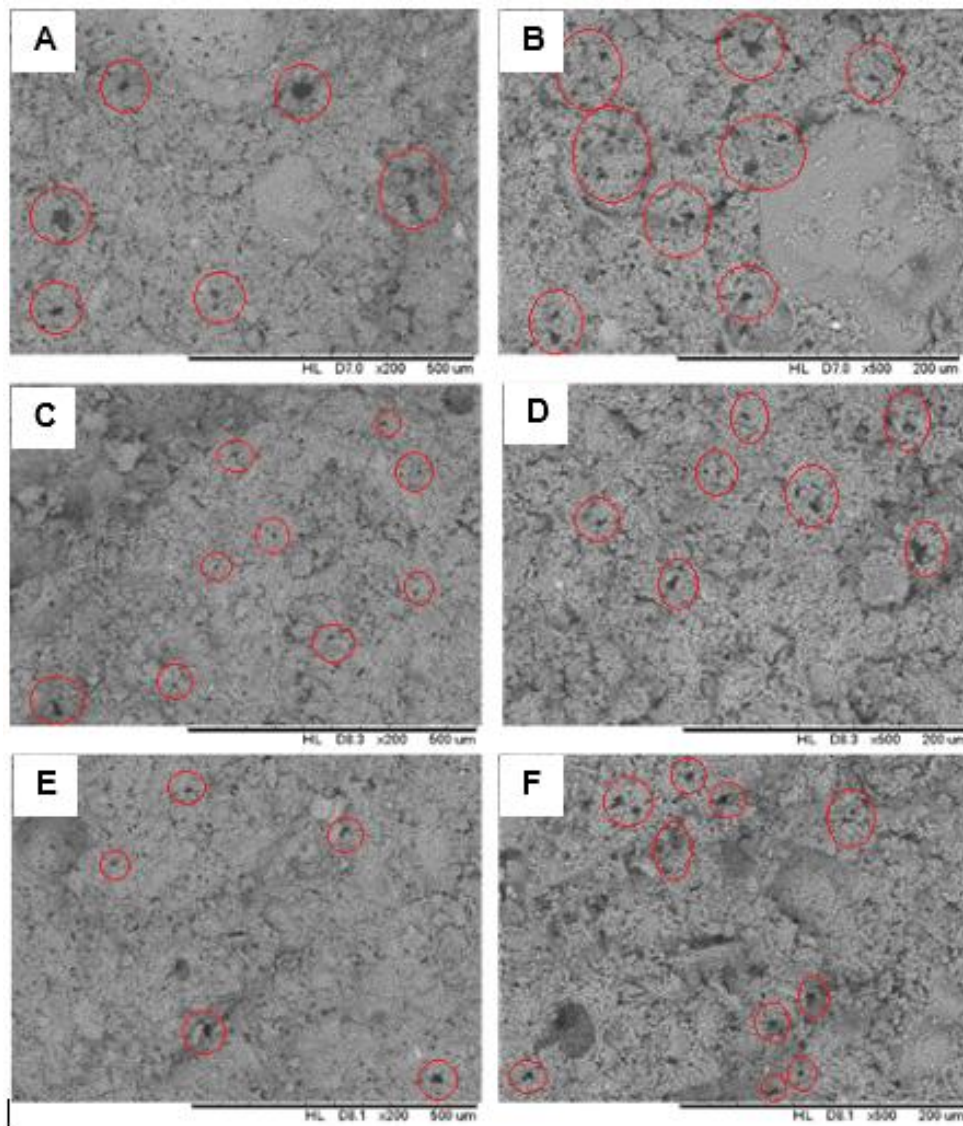
Considerando a diferença na estrutura dos geopolímeros obtidos com 15 e 28 dias de cura, foi feita a análise por MEV e EDS apenas das amostras que apresentaram uma estrutura predominante amorfa, que neste caso foram as amostras com 28 dias de cura. Através das análises feita pelo MEV, pode ser observado que a estrutura dos geopolímeros obtidos apresentaram um elevado grau de porosidade, como é mostrado na Figura 21. A presença de vazios e as microfissuras que estão em destaque em vermelho, são dados marcantes nas amostras.

Segundo Hartmann (2016) o tamanho das partículas tem uma relação direta com o mecanismo de geopolimerização. Partículas muito grandes podem ter baixa solubilidade no meio alcalino tendo como resultado a deficiência na composição das cadeias poliméricas. Essas fontes de aluminossilicatos também possuem grande variação entre os níveis dos dois principais componentes. Com isso, podemos observar também que o tamanho dos poros diminui gradativamente de acordo com que a granulometria da escória (0,589, 0,417 e 208 mm) se aproxima ao do filito e da cinza (0,147 mm), havendo uma maior dissolução entre as matérias primas com

granulometrias aproximadas. A Figura 21 (A, B; C, D; e E, F) mostra as micrografias das amostras G1, G2 e G3 respectivamente, nas quais nota-se a diferença no tamanho dos poros.

Segundo Castaldelli (2013), cinzas resultantes da queima de materiais vegetais, como é o caso da cinza utilizada neste trabalho e também cinza da casca de arroz ou do bagaço da cana de açúcar, possui altas taxas de carbono na composição. A presença de carbono também promove o aumento da absorção de água causando um aumento da porosidade.

Figura 21: Micrografias de MEV das três amostras (G1-AB, G2-CD e G3-EF) com destaque para a presença de porosidade

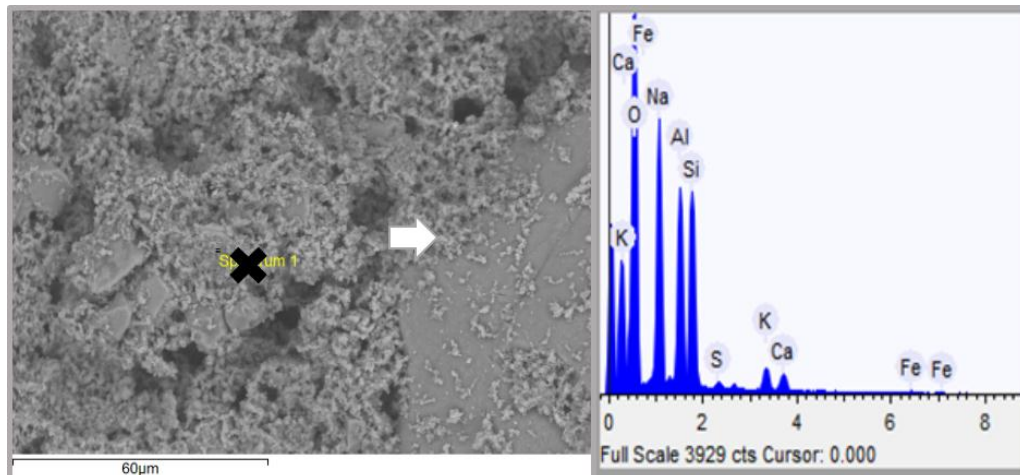


Fonte: Autor (2017)

As composições elementares ao longo das amostras foram determinadas por EDS. A análise por EDS realizado no ponto em destaque (Figura 22, 23 e 24) revela a presença de elementos majoritários como Fe, Na, Ca, Si, Al e O (em escala keV). Foram constatados também teores baixos dos elementos Ti e K.

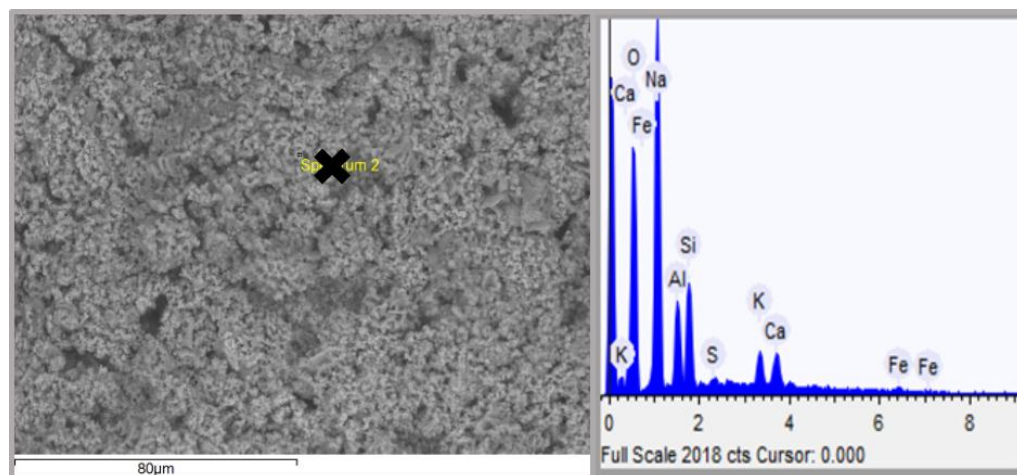
Na Figura 22, pode ser observado pela seta indicada, uma partícula sem formato definido, que apresenta majoritariamente Si e O identificado pelo mapeamento de EDS na Figura 25. As imagens por mapeamento de EDS do restante dos elementos não a destacaram, como ocorreu nas imagens de Si e O. Mostrando assim que essa partícula trata-se de quartzo, identificada também no DRX da Figura 16.

Figura 22: Análise por EDS da G1 com 28 dias de cura



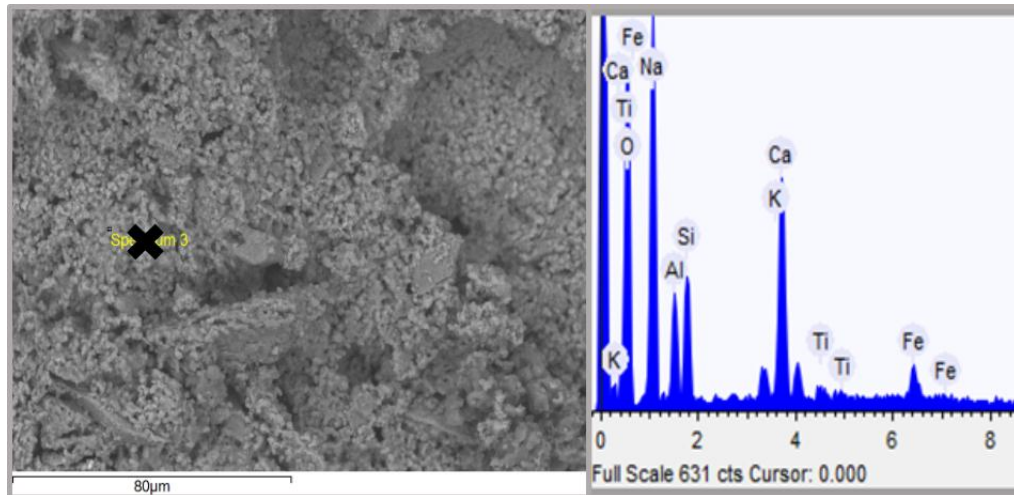
Fonte: Autor (2017)

Figura 23: Análise por EDS da G2 com 28 dias de cura



Fonte: Autor (2017)

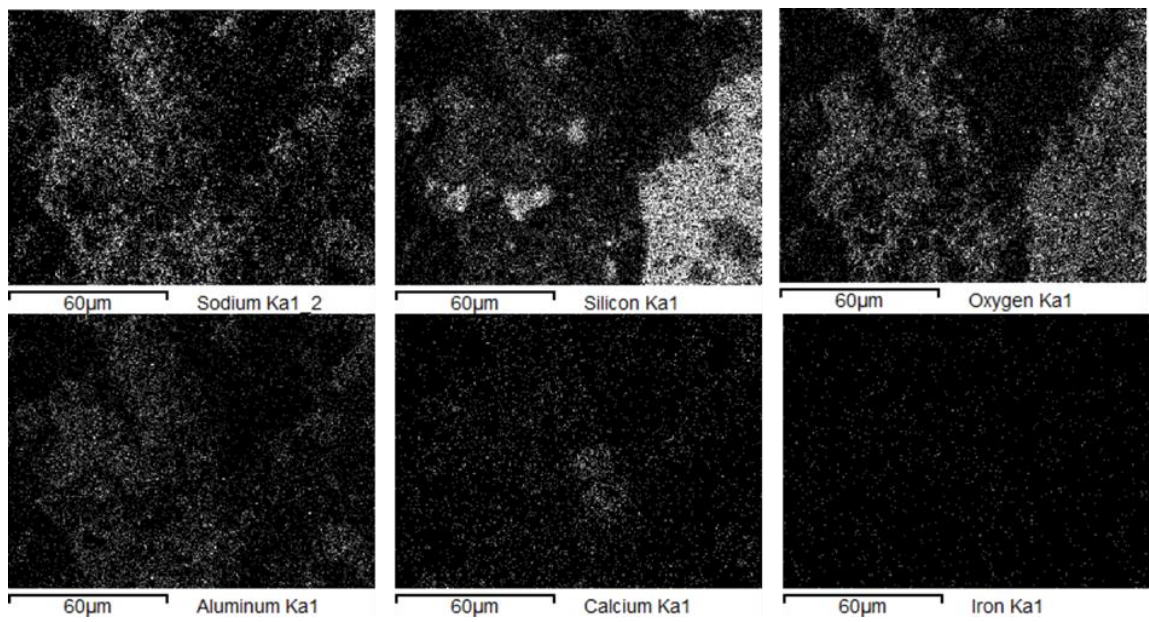
Figura 24: Análise EDS da G3 com 28 dias de cura



Fonte: Autor (2017)

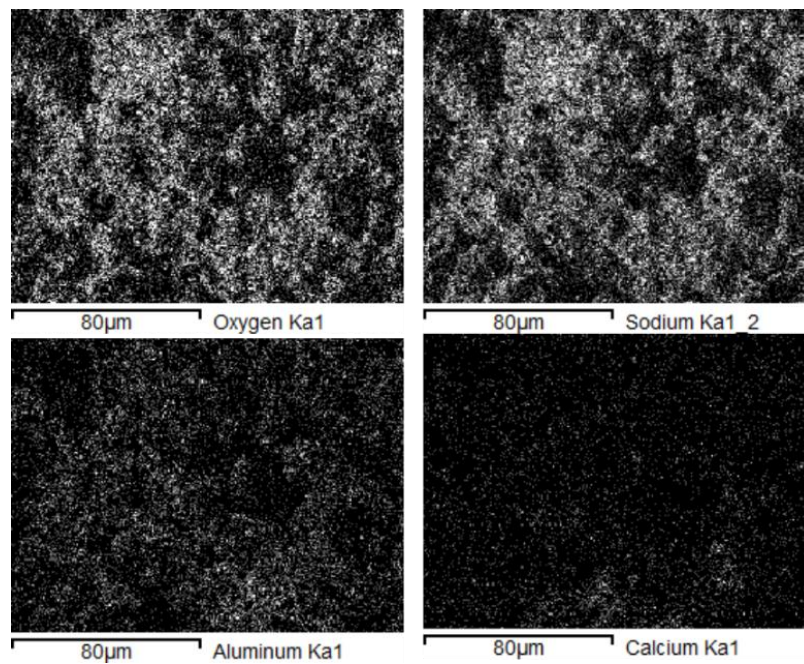
As imagens de mapeamento por EDS (Figuras 25, 26 e 27) mostraram a localização dos elementos, geralmente confinados em uma região. Através do mapeamento, foram identificados Si, Al, Na, Ca, O e Fe, indicando a presença de várias fases minerais. É claramente mostrado através do mapeamento que, quanto mais próxima a granulometria da escória de alto-forno se aproxima da granulometria do restante das matérias primas (filito e cinza), há uma maior dissolução dos elementos, ou seja, o mapeamento mostra partículas mais distribuídas na matriz geopolimérica. Como é mostrado nas Figuras 25, 26 e 27, a dissolução aumenta de acordo com a diminuição da granulometria.

Figura 25: Mapeamento dos elementos contidos na G1 com 28 dias de cura



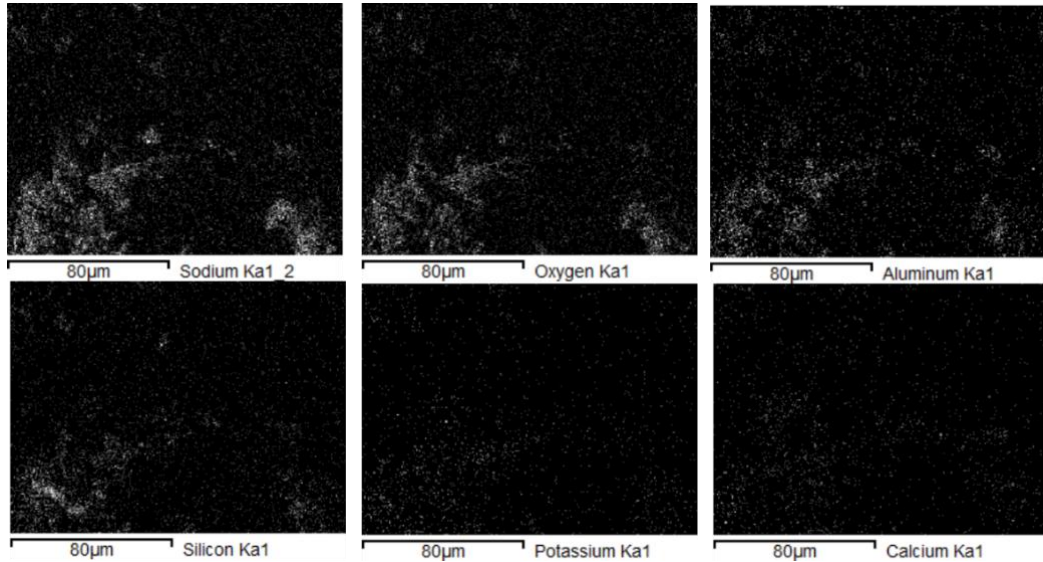
Fonte: Autor (2017)

Figura 26: Mapeamento dos elementos contidos na G2 com 28 dias de cura



Fonte: Autor (2017)

Figura 27: Mapeamento dos elementos contidos na G3 com 28 dias de cura

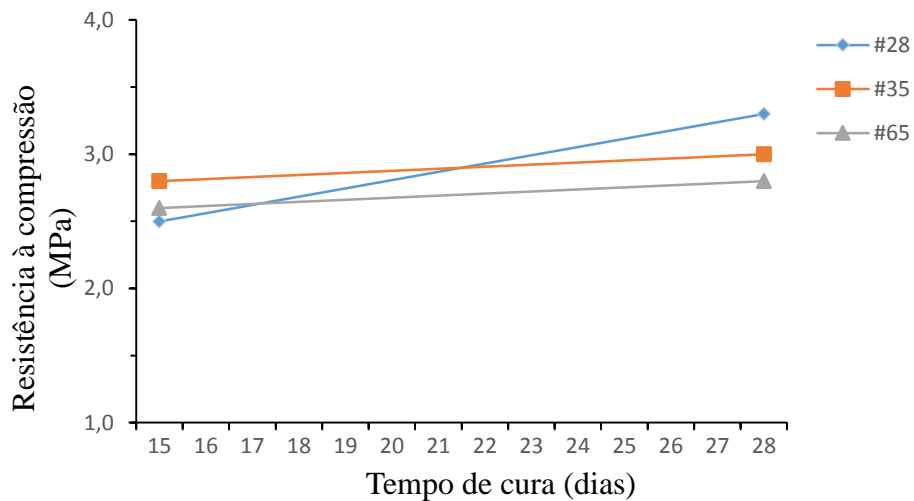


Fonte: Autor (2017)

5.2.3 Ensaio mecânico

A nível de conhecimento da resistência dos geopolímeros obtidos, foi realizado o ensaio mecânico. As amostras curadas a 50 °C nas idades de 15 e 28 dias foram submetidas ao ensaio de compressão, os resultados estão representados em valores médios. A Figura 28 expressa os resultados do ensaio de compressão.

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



Fonte: Autor (2017)

A amostra G1 (0,589 mm) apresentou a menor resistência para a idade de 15 dias de cura, em relação às demais. No entanto, é observado um significativo ganho de resistência ao atingir 28 dias, saindo de 2,50 MPa para a idade de 15 dias, 3,30 MPa para 28 dias. Vale ressaltar que esta formulação contém as mesmas proporções de matérias primas, o que diverge é apenas a granulometria, que neste caso foi a maior. Também pode ser observado no gráfico que houve um aumento na resistência de todas as amostras de acordo com o aumento do tempo de cura.

Diversos fatores podem influenciar na resistência do produto final destes materiais, tais como o teor de umidade, tempo e temperatura de cura, concentração e/ou tipo da solução alcalina utilizada, razão H_2O/SiO_2 e Al_2O_3 , razão Si/Al, entre outros. A razão Si/Al irá influenciar de forma direta no tipo de microestrutura formada nos geopolímeros. Sendo o Al mais facilmente dissolvido que o Si em meio alcalino, alguns estudos vêm avaliando o efeito de sua adição nestes materiais (COSTA, BEZERRA, *et al.*, 2013).

Duxson et al. (2005) relataram melhores propriedades dos geopolímeros obtidos em função das razões de SiO_2/Al_2O_3 na média de 3,0 a 3,8. Em experimentos com alterações dessas proporções foram encontrados resultados de sistemas de baixa resistência. Os autores ainda ressaltam que essa razão é válida apenas para o metacaulim, outros materiais terão suas razões específicas. Já Rashad (2013) amplia um pouco mais os valores ótimos de razões molares, variando de 3,5 a 5,5 as razões de SiO_2/Al_2O_3 , porém acrescenta que o tipo de ativador e estado de cura também são fundamentais para obtenção de material com boa resistência mecânica. Portanto, a definição da razão SiO_2/Al_2O_3 é primordial no desenvolvimento do geopolímero e de sua microestrutura (VASSALO, 2013).

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho alcançou os objetivos propostos, visando analisar a viabilidade da incorporação de escória de alto-forno em diferentes granulometrias para a síntese de pastas geopoliméricas, assim contribuindo para a o meio ambiente.

Os materiais utilizados foram escolhidos baseando-se em suas composições químicas, definidas através da fluorescência de raios-x (FRX), critério essencial para definir se os elementos são capazes de garantir que ocorra a reação de geopolimerização.

A análise de difração de raios-x (DRX) foi realizada nas amostras obtidas, constatando assim, que houve reações para a formação do geopolímero, obtendo assim fases predominantemente amorfas com alguns picos de cristalinidade. Pode ser notado também através dessa análise, que o tempo de cura das amostras foi de fundamental importância para dar continuidade ao processo de geopolimerização, tornando assim a estrutura mais amorfa com o aumento do tempo de cura.

Através das análises feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS), foi possível identificar a formação de poros, os quais se mostraram maiores de acordo com o aumento da granulometria da escória incorporada, contribuindo assim para baixas resistências alcançadas no ensaio mecânico de compressão.

O ensaio mecânico constatou que os geopolímeros obtidos não possuem resistência para aplicação estrutural, devido a elevada presença de poros. No entanto, segundo Hartmann (2016), geopolímeros porosos tem atraído também uma atenção na comunidade científica, possuindo características adicionais aos materiais existentes. Pode ser aplicado como isolamento térmico, adsorção de metais pesados e manutenção de pH em estação de tratamento de resíduos são algumas das funcionalidades extras apresentadas por estes novos materiais porosos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D.; THAUMATURGO, C. Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and sílica: sodium polysialate polymers. **International Journal of Inorganic Materials** 2, p. 309-317, 2000.

BATTAGIN, A. F.; ESPER, M. W. **Contribuição ao conhecimento das propriedades do cimento portland de alto-forno**. ABCP. São Paulo, p. 123. 1988. (ET-90).

CASTALDELLI, V. N. **Estudo de Geopolímeros Utilizando Cinzas Residuais do Bagaço de Cana-de-Açúcar**. São Paulo, 2013. Dissertação (Mestrado) – Programa de Mestrado em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, 2013.

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

COSTA, D. L. et al. Estudo da adição de alumina em corpos geopoliméricos a base de metacaulim. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 8.2, p. 96-100, 2013.

DANTAS SILVA, K. . R. A. A. . F. N. E. Desenvolvimento De Geopolímeros A Partir De Filito E Caulim Do Estado Do Pará. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Cuiabá, Novembro 2014.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers Inorganic Polymeric New Materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, p. 1633-1653, 1991.

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

DAVIDOVITS, J. **30 Years of Successes and Failures in Geopolymers Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs**. Geopolymer 2002 Conference. Melbourne, Austrália, 2002.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer: Chemistry & Applications**. 2^a. ed. Institut Géopolymère, França, 2008.

DE SILVA, P. . S.-C. K. . S. V. Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 512-518, 2007.

FENG, D.; PROVIS, J. L. A. V. D. J. S. J. Thermal Activation of Albite for the Synthesis of One-Part Mix Geopolymers. **Journal Am. Ceram. Soc.**, v. 95, n. 2, p. 565-572, 2012.

HARTMANN, E. A. **Argamassa Geopolimérica Utilizando Pó De Alumínio Como Agente Formador De Poros**. Joieville, p. 54. 2016.

JOHN, V. M. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. São Paulo. Tese (doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, p. 189. 1995.

LIMA, F. T.; SILVA, F. J.; THAUMATURGO, C. XANES NA BORDA-K DO Si DO SISTEMA CAULIM-METACAULIM-GEOPOLÍMERO. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, Rio de Janeiro, v. 24, p. 90-92, Agosto 2005. ISSN 22290-270.

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

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

MARINHO, E. P. **Desenvolvimento de pastas geopoliméricas para cimentação de poços de petróleo**. Tese de Doutorado. Centro de Ciências Exatas e da Terra. [S.l.]. 2004.

MARK, J. E. . A. H. R. . W. R. **Inorganic polymers**. 2^a. ed. Nova York: Oxford University Press, 2005.

MAURI, J. **Estudo da degradação de argamassa geopolimérica por sulfato de cálcio, de sódio e de magnésio**. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2008.

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

MELO, L. G. A. . T. C. **Filito: Um material estratégico para fabricação de novos cimentos**. Instituto Militar de Engenharia (IME). Rio de Janeiro. 2012.

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

MENEZES, R. R. . F. H. S. . N. G. A. . L. H. Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 1149-1158, 2005.

MORETO, A. L. R. **Características química, mineralógica e tecnológica dos filitos da região de Itapeva-SP empregados na indústria de cerâmica**. Paraná, 2006. Dissertação (Mestrado em Geologia Exploratória) - Universidade Federal do Paraná.,2006.

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

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 2ª. ed. São Paulo, SP: Editora Pini, 1997.

PEREIRA, R. S. **Ativação de cimento siderúrgico**. Belo Horizonte, 2010. Monografia apresentada ao Curso de Especialização em Construção Civil da Escola de Engenharia - UFMG, 2010.

PINTO, A. T. **Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina do Metacaulino**. Portugal, 2010. Tese Doutorado, Universidade do Minho. Portugal, 2004.

RANGAN, B. V. Geopolymer concrete for environmental protection. **The Indian Concrete Journal**, Australia, v. 88, p. 41-59, Abril 2014.

ROSSA JR, J. . P. K. F. Adição de escória de alto forno em argamassas colantes tipo AC-I. **Cerâmica 58**, p. 542-548, 2012.

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

SERSALE, R. Characterization and potential uses of steel slag. **Silicates Industriels**, v. 51, p. 163-170, 1986.

SEVERO, C. G. S.; COSTA, D. L. Ativação Alcalina de Resíduos minerais com NaOH. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 8.2, p. 106-109, Julho 2013. ISSN 1809-8797.

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

SOUSA, S. M. T. **Efeito Da Ativação Alcalina Dos Aluminossilicatos Nas Propriedades Mecânicas E Microestruturais De Compósitos Argilosos Prensados**. João Pessoa, 2011. Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal da Paraíba, 2011.

TEMUJIN, J. . V. R. A. . M. K. J. D. . Preparation and characterisation of fly ash based geopolymer mortars. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 1906–1910, 2010.

VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LUKEY, G. C. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. **Chemical Engineering Journal**, p. 89,63, 2002.

VASSALO, E. A. S. **Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado.** Minas Gerais, 2013. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, 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, p. 107. 2006.