



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

PÂMELLA BIANCA COSTA MOREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE FILITO E METACAULIM
COM ADIÇÃO DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO**

**MARABÁ-PA
2017**

PÂMELLA BIANCA COSTA MOREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE FILITO E METACALUM
COM ADIÇÃO DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO**

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. Jailes de Santana Moura.

MARABÁ-PA
2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Biblioteca II da UNIFESSPA. CAMAR, Marabá, PA

Moreira, Pâmella Bianca Costa

Desenvolvimento de geopolímero a partir de filito e metacaulim com adição de escória de alto forno / Pâmella Bianca Costa Moreira; orientador, Jailes de Santana Moura. — 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. Reaproveitamento (sobras, refugos, etc.). 3. Resíduos industriais - Reaproveitamento. I. Moura, Jailes de Santana, orient. II. Título.

CDD: 23. ed.: 620.192

PÂMELLA BIANCA COSTA MOREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE FILITO E
METACAUULIM ATIVADO COM ADIÇÃO DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO**

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

Data de aprovação: 17/03/17

Conceito: EXCELENTE

BANCA EXAMINADORA



Prof. Jailes de Santana Moura
Orientador - UNIFESSPA



Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo
Examinador - UNIFESSPA



Prof. Márcio Paulo de Araújo Mafra
Examinador - UNIFESSPA

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria Moreira e Paulo Moreira, pela dedicação a minha criação e formação acadêmica e pela compreensão durante estes anos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todas as bênçãos e a oportunidade de chegar até aqui, pelo curso que Ele permitiu que eu cursasse, pela família maravilhosa que Ele me deu e os amigos que me acompanham e os que conheci através desse curso.

Aos meus pais, Maria e Paulo, pelo apoio incondicional e pela fé na pessoa que eu sou. Aos meus irmãos Paula Moreira e Paulo Jr. pela cumplicidade sempre e pela distração nos momentos de maior estresse, ao meu cunhado Rodrigo Paixão. A toda minha família avós, tios e tias, primos e primas, em especial a tia Sandra Acasio e o meu padrinho George Acasio pelo incentivo, oportunidades e confiança creditadas em mim, as minhas primas e mais que amigas que estão sempre comigo: Brena Acasio, Andrielly Valéria, Louanna Pereira e Fernanda Moreira.

Aos meus amigos, os de infância: Lorena Barata, Kamylla Yasmin, João Vitor e João Pedro. Os amigos que me acompanham desde o ensino médio: Rayane Kely, Ianna Santis, Thatianny Paixão, Brenda Alves e Hanna Mourão. A toda minha turma em especial a galera de maior afinidade: Paulo César, Wilker Costa, Hilbenária Mercedes, Fiama Costa, Wirland Melo e por último, mas não menos importante ao meu trio que estiveram comigo nos piores e melhores momentos dessa graduação que me aguentaram e me aguentam, Dayane Antunes, Samara Alves e Maria Rita Almeida.

Agradeço ainda as pessoas que junto comigo estiveram diretamente envolvidas no desenvolvimento de TCC meus amigos Sorato Gonçalves e Naira Cavalcante, ao meu orientador Prof. Jailes de Santana Moura e ao Prof. Márcio Mafra, muito obrigada pela ajuda, incentivo e persistência.

A todos os meus professores do colegiado de Engenharia de materiais, aos servidores técnicos, de limpeza e aos guardas; e todos que estiveram envolvidos direta e indiretamente nesse trabalho, meu muito obrigada.

“Não é sobre chegar no topo do mundo e saber que venceu, é sobre escalar e sentir que o caminho te fortaleceu.”

Ana Vilhena – Trem bala (Música)

RESUMO

Com o aumento dos problemas ambientais, alternativas sustentáveis vem se tornando um assunto frequente. Visto isso, a busca por materiais que possam substituir com qualidade e baixo custo os existentes é uma preocupação do mundo das novas tecnologias. Dentro desse ambiente vem surgindo uma nova classe de materiais, os geopolímeros. Estes são alternativas ao cimento Portland, que se mostrou um grande problema ao meio ambiente. Trata-se de um polímero inorgânico, formado pela ativação de aluminossilicatos ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) que reage em meio alcalino. Neste trabalho, visa-se o estudo de uma pasta geopolimérica à base de filito e metacaulim ativado com hidróxido de sódio a 14 M, no qual foi acrescentado rejeito de alto forno. Foram propostas três formulações distintas em percentagem de rejeito, com intuito de avaliar seu comportamento. Os corpos de prova foram moldados e curados a 50 °C e posteriormente submetidos a ensaios de compressão nas idades de 7 e 15 dias. As matérias-primas utilizadas, escória de alto-forno (EAF), filito e metacaulim, foram caracterizados por difração de raios-X (DRX). As amostras confeccionadas foram caracterizadas por difração de raios-X, ensaio de resistência à compressão e microscopia eletrônica por varredura. Os resultados foram satisfatórios, demonstrando que os rejeitos de Alto-Forno e o filito associados ao metacaulim e ativados com NaOH, são uma alternativa possível para a produção de materiais geopoliméricos.

Palavras chaves: Geopolímero, ativação alcalina, rejeito de alto forno, filito, metacaulim.

ABSTRACT

With the increase of environmental problems, sustainable alternatives have become a frequent subject. Given this, the search for materials that can replace with quality and low cost the existing ones is a concern of the world of the new technologies. Within this environment comes a new class of materials, geopolymers. These are alternatives to Portland cement, one of the great villains of the environment. It is an inorganic polymer, formed by the activation of aluminosilicates ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) that reacts in alkaline medium. In this work, the study of a geopolymer paste based on phyllite and metakaolin activated with sodium hydroxide at 14 M, in which was added blast furnace tailings. Three different formulations were proposed as percentage of tailings, in order to evaluate their behavior. The specimens were molded and cured at 50°C and then subjected to compression tests at the ages of 7 and 15 days. The raw materials used, blast furnace slag (EAF), phyllite and metakaolin, were characterized by X-ray diffraction (XRD). The samples were submitted to X-ray diffraction, compressive strength test. The results of the compressive strengths with 7 and 15 days of cure were satisfactory, and thus it has been demonstrated that the blast furnace and metakaolin-associated and NaOH-activated filaments are a possible alternative for the production of geopolymer materials.

Keywords: Geopolymer, alkaline activation, blast furnace tail, phyllite, metacaulim.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática dos polissialatos.	20
Figura 2: Esquema do mecanismo de geopolimerização.	21
Figura 3: Compósito de epoxi- carbono (esquerda), e um compósito de geopolímero carbono (direita).	22
Figura 4: Representação esquemática da estrutura da caulinita (a), da lamela (b), visão superior (c) e inferior (d) da lamela.	24
Figura 5: Estrutura da (a) caulinita e (b) metacaulinita, ilustrando a distorção da folha octaédrica e mudança de coordenação do Al(VI) da caulinita para Al(V) e Al(IV) da metacaulinita, e saída dos grupos hidroxilas.	25
Figura 6: Fluxograma do procedimento experimental.	29
Figura 7: Materia prima solida para a mistura geopolimerica; a) Escória de alto forno; b) Metacaulim; c) Filito.	31
Figura 8: Alguns dos principais equipamentos e vidrarias utilizados na preparação do geopolímero.	32
Figura 9: Mistura manual da pasta geopolimérica.	36
Figura 10: Moldagem e identificação das amostras.	36
Figura 11: Corpos de prova desmoldados, com 7 dias de cura e 10% de escória de alto forno.	37
Figura 12: Difratoograma de Raios-X caulim.	40
Figura 13: Difratoograma de Raios-X do metacaulim.	41
Figura 14: Difratoograma de Raios-X do filito.	41
Figura 15: Difratoograma de Raios-X da escória de alto forno.	42
Figura 16: Resultados das resistências à compressão em relação com o tempo de cura de 7 e 15 dias.	43
Figura 17: Difratoograma de Raios-X da formulação com 10% de escória com uma cura de 15 dias.	45
Figura 18: Difratoograma de Raios-X da formulação com 20% de escória com uma cura de 15 dias.	45
Figura 19: Difratoograma de Raios-X da formulação com 30% de escória com uma cura de 15 dias.	46
Figura 20: Microscopia Eletrônica de varredura, formulação com 10% de escoria de alto forno e aumento de 500x; a) cura de 7 dias; b) cura de 15 dias.	48

Figura 21: Microscopia Eletrônica de varredura, formulação com 20% de escoria de alto forno e aumento de 500x; a) cura de 7 dias; b) cura de 15 dias.....49

Figura 22: Microscopia Eletrônica de varredura, formulação com 30% de escoria de alto forno e aumento de 500x; a) cura de 7 dias; b) cura de 15 dias.....49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição das escórias de alto-forno no Brasil, comparativamente ao Cimento.....	27
Tabela 2: Matérias primas usadas na produção do geopolímero e suas procedências.....	30
Tabela 3: Composição dos geopolímeros.	35
Tabela 4: Razão molar dos geopolímeros sintetizados.	35
Tabela 5: Composição química do metacaulim, escória de alto forno e filito.....	39

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	17
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	GEOPOLÍMEROS.....	18
3.1.1	Estrutura dos Geopolímeros e Geopolimerização	19
3.1.2	Aplicações dos Geopolímeros	22
3.2	METACAULIM.....	23
3.3	FILITO.....	25
3.4	ESCÓRIA DE ALTO FORNO.....	26
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1	MATERIAIS.....	30
4.1.1	Matérias-primas	30
4.1.1.1	Metacaulim	30
4.1.1.2	Escória de Alto Forno	30
4.1.1.3	Filito.....	30
4.1.1.4	Ativador alcalino	31
4.1.2	Equipamentos e vidrarias	31
4.2	METODOLOGIA.....	32
4.2.1	Preparação das matérias primas	32
4.2.1.1	Preparação da Escória	32
4.2.1.2	Calcinação das fontes de aluminossilicato	32
4.2.2	Caracterização das matérias primas	33
4.2.2.1	Fluorescência de raios-X (FRX)	33
4.2.2.2	Difração de raios-X (DRX).....	33
4.2.3	Preparo das formulações	34
4.2.3.1	Síntese da pasta geopolimérica	34
4.2.3.2	Processo de conformação e cura.....	36
4.2.4	Caracterização das Amostras Geopoliméricas	37
4.2.4.1	Resistência à compressão	37
4.2.4.2	Caracterização por DRX.....	38

4.2.4.3	Caracterização microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X.....	38
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	39
5.1.1	Análise Química.....	39
5.1.2	Análise mineralógica por difração de raios-X.....	40
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO GEOPOLIMERO	42
5.2.1	Resistência Mecânica	42
5.2.2	Análise mineralógica por difração de raios-X.....	44
5.2.3	Análise por microscopia eletrônica por varredura (MEV).....	47
6.	CONCLUSÕES	50
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	51
	REFERÊNCIAS.....	52

1. INTRODUÇÃO

Segundo Rangan (2014), a mudança climática devido ao aquecimento global e proteção do meio ambiente tornou-se grandes preocupações. O aquecimento global é causado pela emissão de gases de efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO_2), para a atmosfera pelas atividades humanas. Entre os gases de efeito estufa, o CO_2 contribui com cerca de 65% do aquecimento mundial.

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

Os geopolímeros são uma nova família de materiais à base de aluminossilicatos polimerizados, obtidos por um processo semelhante àquele empregado na síntese de zeólitas cristalinas (DAVIDOVITS, 1988). Riessen (2013) afirma que polímeros inorgânicos ou geopolímeros aluminossilicatos são materiais amorfos que têm o potencial para substituir o Cimento Portland Comum (CPC) como ligantes cimentícios. Vantagens que os geopolímeros têm sobre o CPC incluem; sua elevada resistência à flexão e a compressão, resistência a alta temperatura, e impressionante resistência a ácido. Eles foram considerados como um substituto para CPC em aplicações tais como estradas, calçadas, aterros, vigas de ferrovia, canos de esgoto e muros de contenção de terras.

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. O geopolímero possui baixo custo de produção, pois é baseado em materiais aluminossilicatos que ocorrem em abundância na crosta terrestre (DAVIDOVITS, 1994).

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

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O trabalho tem como objetivo a produção de geopolímeros a partir de matérias naturais, filito e Caulim, ativados a 600°C, e do rejeito industrial, escória de alto forno, utilizando como ativador a solução de hidróxido de sódio (NaOH) 14 Molar.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Utilizar resíduo industrial para sintetização de geopolímero;
- ✓ Caracterização da matéria prima;
- ✓ Avaliar as melhores proporções das matérias primas trabalhadas;
- ✓ Avaliação da resistência mecânica das amostras geopoliméricas;
- ✓ Caracterizações e análise das microestruturas através do DRX e MEV.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 GEOPOLÍMEROS

Os geopolímeros são inorgânicos que em meio alcalino reagem entre si sob determinadas condições de pressão e temperaturas, formando produtos de natureza amorfa de combinação ímpar apresentando propriedades mecânicas, resistência térmica e baixa densidade, importantes para aplicações na construção civil (DAVIDOVITS, 1994).

Davidovits propôs que um líquido alcalino poderia ser utilizado para reagir com o silício (Si) e o alumínio (Al) em uma fonte de material de origem geológica ou materiais de subproduto, tais como cinzas volantes, escória de alto forno, e cinza de casca de arroz para produzir ligantes. O fato da reação química que ocorre neste caso ser um processo de polimerização, o autor cunhou o termo 'geopolímero' para representar estes produtos. (RANGAN, 2014).

Na 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).

Davidovits empregou essas condições para gerar uma nova classe de minerais ligantes, os geopolímeros, que apresentam estruturas e propriedades semelhantes as cerâmicas. 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).

Basicamente, são formados por dois componentes: os materiais cimentícios suplementares e os líquidos alcalinos. A escolha dos materiais depende de fatores como a disponibilidade, o custo, o tipo de aplicação e demanda específica do produto final. Os líquidos alcalinos são metais alcalinos solúveis, que geralmente são à base de sódio ou potássio, sendo os mais utilizados o hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), muitas vezes, combinados com silicato de sódio ou de potássio (WALLAH, 2006).

3.1.1 Estrutura dos Geopolímeros e Geopolimerização

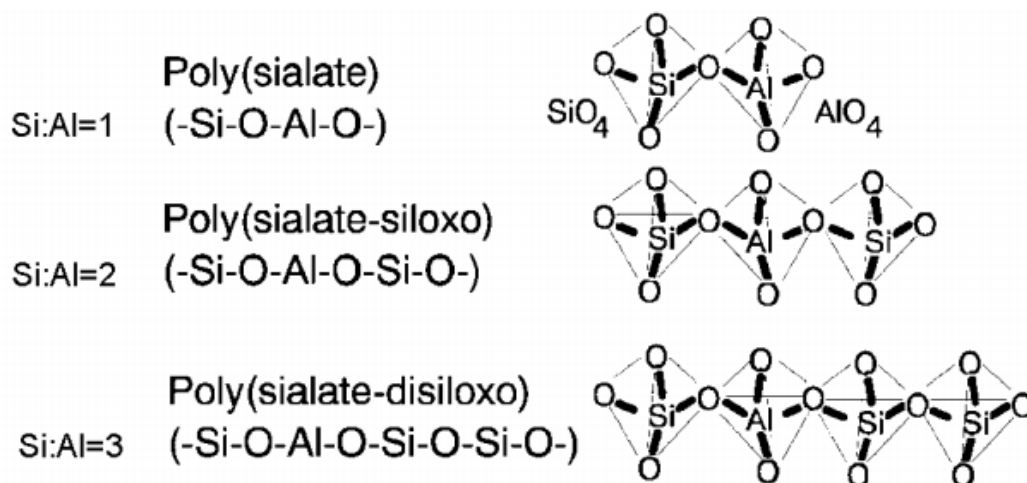
Segundo Bintercourt (2007), os geopolímeros podem ser definidos como polímeros inorgânicos em que tetraedros de SiO e AlO formam uma rede tridimensional ao se ligarem pelo compartilhamento de todos os seus átomos de oxigênio, devendo essa rede ser estabilizada pela presença de cátions monovalentes tais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

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).

A estrutura dos polissialatos representa polímeros naturais resultantes da reação chamada geo-síntese - 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 (DAVIDOVITS, 1994).

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

Figura 1: Representação esquemática dos polissialatos.



Fonte: Davidovits, J. (2002)

A obtenção do geopolímero se dá pela polimerização de matérias primas naturais de origem geológica contendo aluminossilicatos (PINTO, 2006). Para Melo (2011) geopolímeros são definidos como estruturas produzidas pela condensação de unidades tetraédricas de aluminossilicato, com íons de metais alcalinos que equilibram as cargas associadas às estruturas tetraédricas de alumínio. Convencionalmente, geopolímeros são sintetizados a partir de uma mistura de duas partes, constituído por uma solução alcalina (frequentemente silicato solúvel) e materiais sólidos de aluminossilicato.

A geopolimerização ocorre à temperatura ambiente ou ligeiramente elevada constituída de duas fases. Fases em que a lixiviação da matéria-prima de aluminossilicato sólido em solução alcalina leva à transferência de espécies de lixiviados a partir de superfícies sólidas numa fase gel de crescimento, seguindo-se a nucleação e a condensação da fase de gel para formar um sólido aglutinante (VASSALO, 2013).

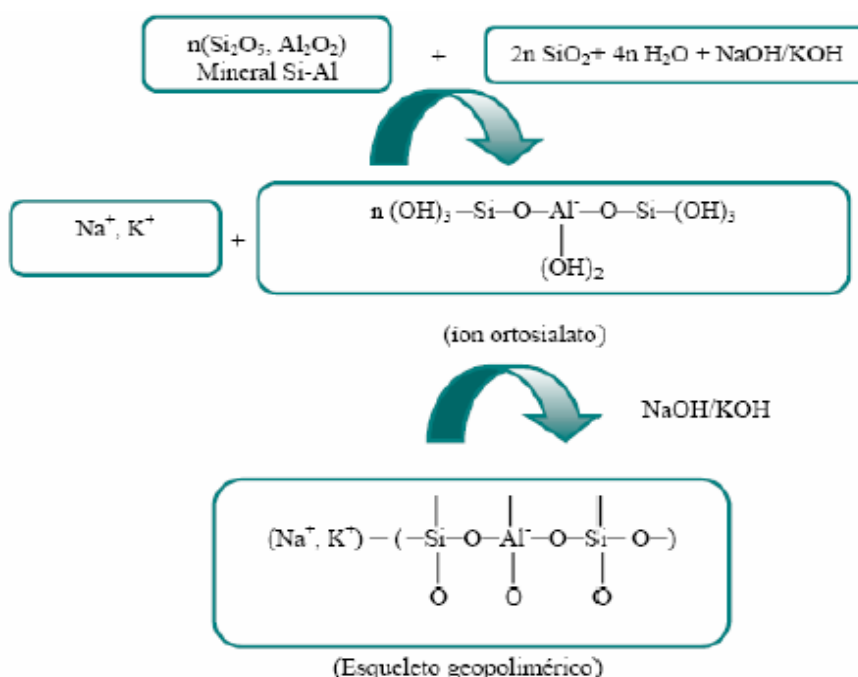
Pinto (2006) considera o resultado desse processo de polimerização um produto cuja estrutura é comparada a uma rocha e a composição química às zeólitas cristalinas, porém com uma relevante estrutura atômica amorfa hidrotérmicos fechados variando em torno de 175°C. O tempo de cristalização pode variar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

Para Santa (2012) a estrutura amorfa dos geopolímeros adquirida devido ao rápido endurecimento da matriz é uma das principais diferenças entre os geopolímeros e a estrutura cristalina das zeólitas.

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 ($n\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}$) ou silicato de potássio ($n\text{SiO}_2\text{K}_2\text{O}$). (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 2 apresenta o esquema do processo de geopolimerização.

Figura 2: Esquema do mecanismo de geopolimerização.



Fonte: Pinto, (2007).

3.1.2 Aplicações dos Geopolímeros

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

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

Segundo Vassalo (2013), em 1977 Davidovits descobriu a primeira resina polimérica mineral resultado da reação do metacaulim MK-750 e silicato solúvel ($\text{Si O Al O} + n\text{SiO}_2 + (\text{Na,K})\text{OH}$), com essa resina mineral foram capazes de criar, em 1986, o primeiro material compósito geopoliméricos, que tinha excelentes propriedades. A Figura 3 apresenta esse primeiro material compósito.

Figura 3: Compósito de epoxi- carbono (esquerda), e um compósito de geopolímero carbono (direita).



Fonte: Davidovits, J. (2002)

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

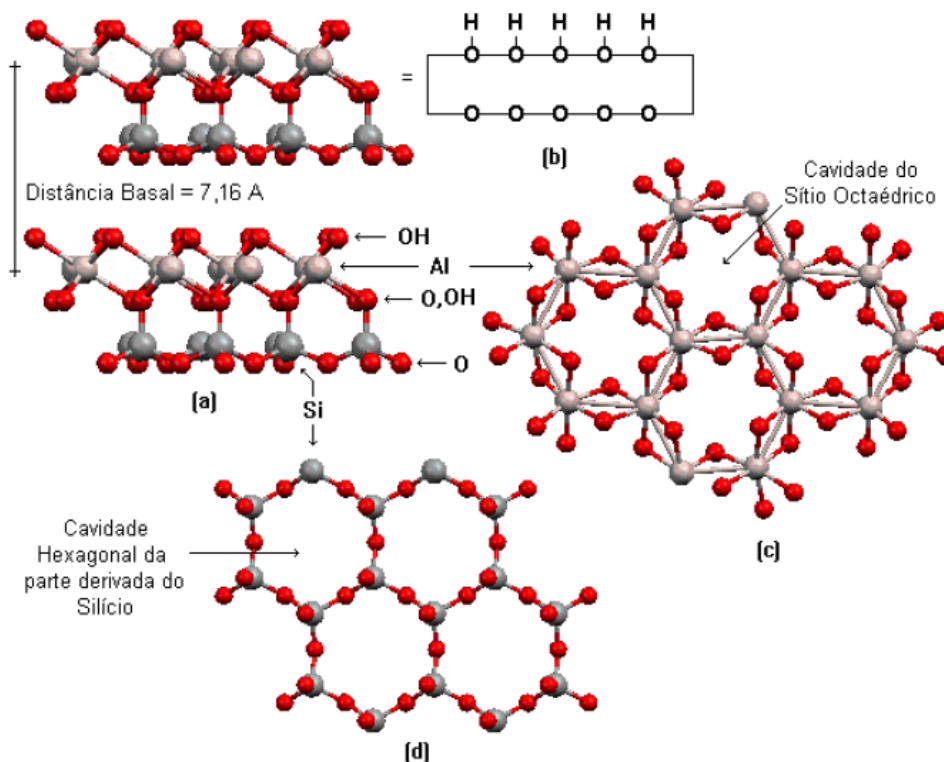
Metacaulim, precede do termo “meta”, que significa mudança e “caulim”, originado do termo chinês “Kauling”, ou “colina alta” que se refere a uma colina de Jauchau Fu, onde o material obtido é formado pela caulinita, apresentando cor branca ou quase branca devido ao baixo teor de ferro. (VASSALO, 2013).

É um material aluminossilicato termicamente ativado, com alta atividade pozolânica, gerado pela calcinação de argilas caulínicas em temperaturas entre 650°C a 800°C, dependendo da pureza e cristalinidade das argilas (LI *et al.* 2010). Outra fonte de obtenção é por meio do tratamento de resíduos da indústria de papel, constituído basicamente de um caulim beneficiado de extrema finura, brancura e pureza (DAL MOLIN, 2005). 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).

A composição química dos caulins aproxima-se de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, o que corresponde a cerca de 45,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 , 13,96% de H_2O e outros elementos em menor quantidades (MONTE *et al.* 2003).

Os caulins são formados pelo empilhamento regular de lamelas do tipo 1:1 de tetraedros de sílica e octaedros de gibsita ligadas entre si pelas ligações de hidrogênio, produzindo uma estrutura coesa (Figura 4) (VASSALO, 2013).

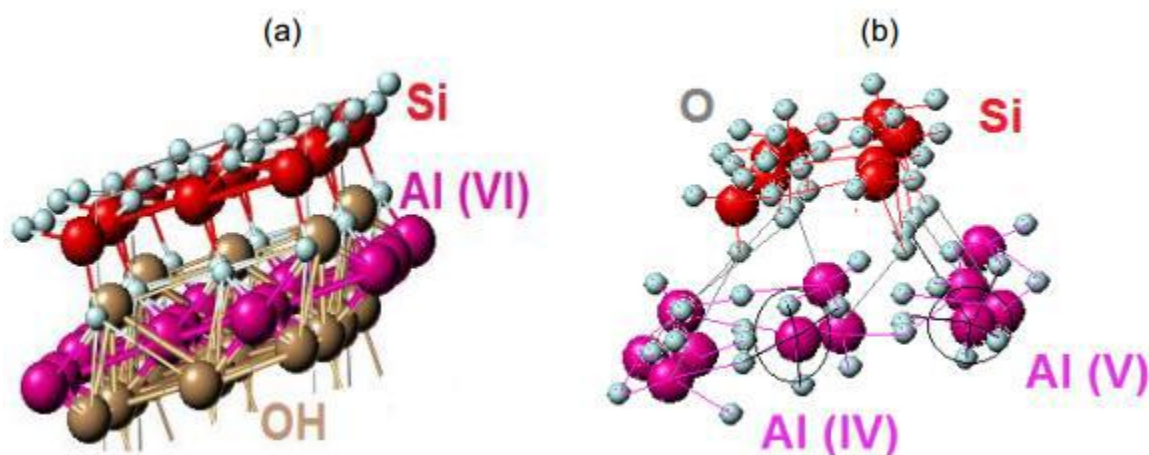
Figura 4: Representação esquemática da estrutura da caulinita (a), da lamela (b), visão superior (c) e inferior (d) da lamela.



Fonte: Wypych e Satyanarayana (2004).

Um dos fatores do mecanismo de reação para que haja polimerização é a quantidade de íons lixiviados de silício e alumínio. Quanto mais íons disponíveis para reagir, maior será a formação de redes tetraédricas (Figura 5), e conseqüentemente maior será a resistência mecânica do polissialato. Como o metacaulim dispõe de grande quantidade de aluminossilicato amorfo, é de substancial importância sua adição como uma das matérias primas do estudo em questão (SANTA, 2012).

Figura 5: Estrutura da (a) caulinita e (b) metacaulinita, ilustrando a distorção da folha octaédrica e mudança de coordenação do Al(VI) da caulinita para Al(V) e Al(IV) da metacaulinita, e saída dos grupos hidroxilas.



Fonte: Web mineral. (2011)

3.3 FILITO

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).

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

Estes materiais são empregados em massas cerâmicas de grês sanitário, indústrias de argamassa, plastificante, ração animal, pigmentos, aglutinantes, concretos especiais, e materiais à prova de água devido à baixa permeabilidade. Os filitos são utilizados como substitutos parciais da fração argilosa e do feldspato da fração fundente das cerâmicas. As características fundentes surgem devido ao alto conteúdo de álcalis, da ordem de 7%. Seu emprego em diversos teores aumenta a velocidade de sinterização de massas cerâmicas para louça de mesa, em ladrilhos de piso, em azulejos e em materiais refratários (suportam altas temperaturas sem

deformar ou fundir). Devido à diversidade da natureza química e mineralógica, suas propriedades são tanto de materiais plásticos como de não-plásticos (SANTOS, 1992).

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

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

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

3.4 ESCÓRIA DE ALTO FORNO

A escória de alto forno é um resíduo da produção de ferro gusa em alto forno. Em siderúrgicas que operam altos fornos a carvão de coque são geradas aproximadamente 300 Kilogramas de escória por tonelada de ferro gusa. Altos fornos que utilizam como combustível carvão vegetal a geração de escória é inferior a este valor (JOHN, 1995). A Tabela 1 apresenta as composições químicas típicas das escórias produzidas pelos diferentes processos. Como pode ser visto, os principais componentes são os mesmos encontrados no cimento Portland. As escórias de alto forno podem ser classificadas de acordo com a relação CaO/SiO_2 em ácidas (<1), normalmente produzidas em processos a carvão vegetal, ou básicas (>1) de produtos.

Tabela 1: Composição das escórias de alto-forno no Brasil, comparativamente ao Cimento.

	ESCÓRIA BÁSICA	ESCÓRIA ÁCIDA	CIMENTO PORTLAND
CaO	40 – 45	24 – 39	66
SiO₂	30 – 35	38 – 55	22
Al₂O₃	11 – 18	8 – 19	5
MgO	2,5 – 9	1,5 – 9	-
Fe₂O₃	0 – 2	0,4 – 2,5	3
FeO	0 – 2	0,2 – 1,5	-
S	0,5 – 1,5	0,03 – 0,2	-
CaO/SiO₂ média	1,31	0,68	3

Fonte: JOHN (1995).

Na produção do aço o carvão (vegetal ou mineral) exerce dupla função. Como combustível, permite alcançar altas temperaturas necessárias à fusão do minério. Como redutor, associa-se ao oxigênio que se desprende do minério com a alta temperatura, deixando livre o ferro. A remoção do oxigênio do ferro para ligar-se ao carbono ocorre no interior do alto-forno, e é conhecido como processo de redução. Neste processo, o ferro se liquefaz e é chamado de ferro gusa. Impurezas como o calcário, sílica, etc., formam a escória, que é o principal resíduo do alto forno. A etapa seguinte do processo é o refino. O ferro gusa é levado para aciaria, ainda em estado líquido, para ser transformado em aço, mediante queima de impurezas e adições de elementos de liga. O refino do aço se faz em fornos a oxigênio ou elétricos (SHREVE, 1977).

Além disso, existe um grande acúmulo das escórias produzidas a partir do carvão vegetal em diversas indústrias, demandando a sua reciclagem como forma de economia ambiental (MASSUCATO, 2005).

O principal mercado de consumo da escória de alto forno obtida com coque mineral é a indústria cimenteira, sendo esta uma importante forma de aproveitamento deste resíduo. A produção anual de cimento gera aproximadamente 7,9% de toda a emissão de gás carbônico no mundo inteiro, sendo que metade disto resulta da calcinação do calcário e o restante provém do uso de combustíveis fósseis na produção do clínquer (ROSTIK, 1999 e ERHERENBERG e GEISLER, 1999). A substituição parcial do clínquer na produção do cimento por materiais recicláveis, como no caso das escórias, corresponde a vantagens econômicas,

energéticas, e ainda reduz o impacto ambiental negativo na fabricação do cimento, com a diminuição na formação de gases, especialmente o gás carbônico; economia de energia devido à redução do calor de formação do clínquer; preservação de recursos naturais, qualificando-se como uma prática sustentável (MURPHY *et al*, 1997 e SHI e QIAN, 2000).

A produção de cimentos sem clínquer é uma possibilidade que já vem sendo explorada em países como Rússia, Ucrânia, Polônia e Canadá. Neste processo, a escória granulada moída é misturada a produtos químicos, conhecidos como ativadores. Inúmeros produtos podem ser utilizados para ativar a escória, gerando cimentos com características interessantes a diferentes aplicações (JOHN, 1995). Dentre os ativadores se destacam a cal hidratada, misturas de cal e gipsita, a soda cáustica e os silicatos de sódio. Como a escória de alto forno é menos rica em CaO que o clínquer Portland é possível a produção de cimentos sem clínquer com baixa alcalinidade. (AGOPYAN & JOHN, 1992; CINCOTTO & JOHN, 1989).

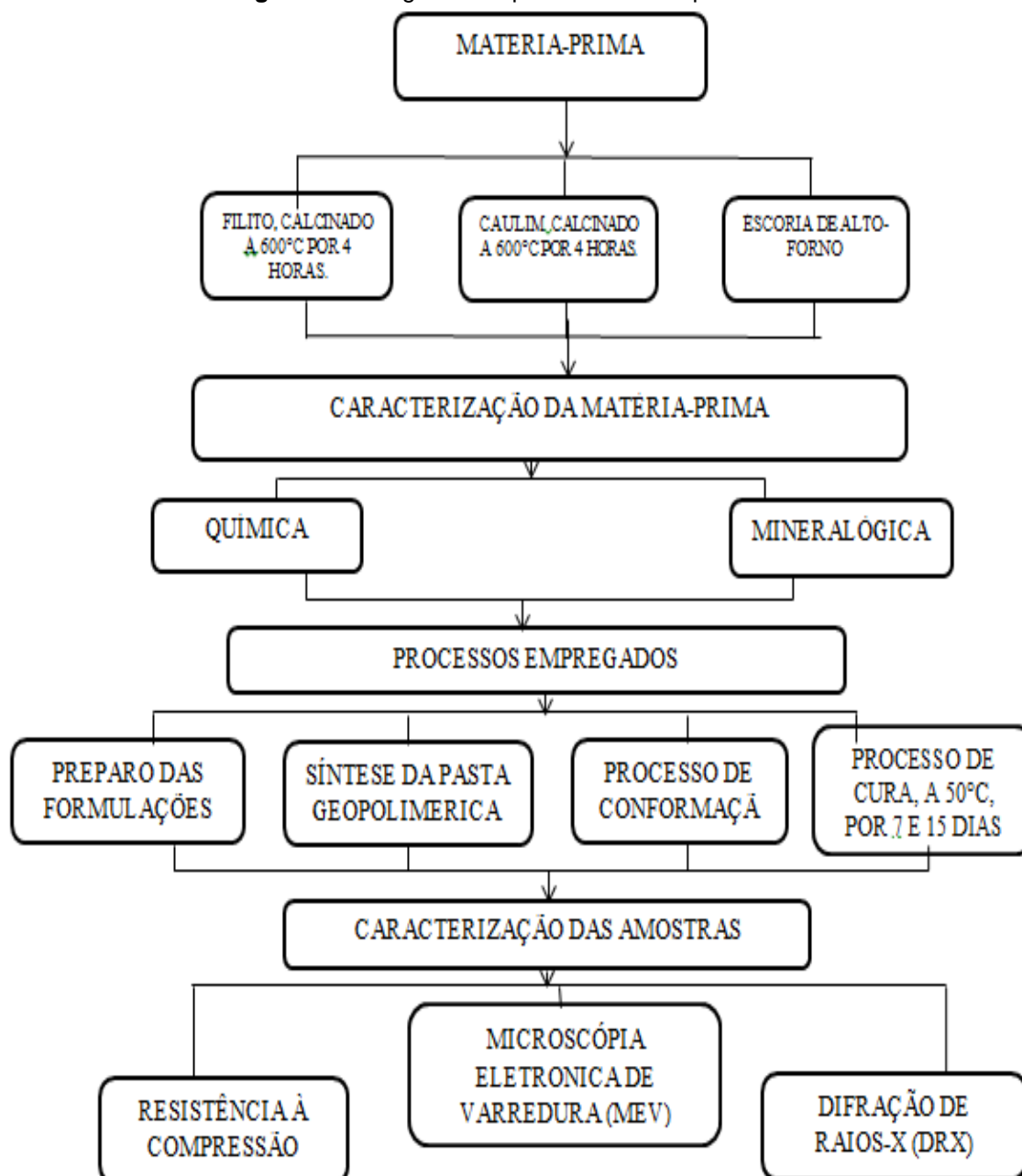
Uma outra forma de utilização da escória granulada de alto forno consiste no uso de suas propriedades cimentícias, em estruturas de concreto. Essas propriedades são associadas à reatividade da escória de alto forno em sua forma vítrea. Todavia, deve-se ressaltar que essa condição apenas não é suficiente para o seu emprego como aglomerante, pois é necessário que a escória seja solúvel, isto é, passível de ataque pela água, para que os elementos formadores dos compostos hidráulicos sejam liberados. Essa solubilidade é elevada em função do teor de óxido de cálcio e óxido de magnésio constituintes da escória, e a presença de íons cloreto e/ou sulfato na água, sendo a velocidade de reação favorecida pela finura da escória (CINCOTTO *et al.*, 1992).

A ciência do concreto é relativamente recente e é esperado que nos próximos anos, o seu desenvolvimento deverá implicar na produção de novos tipos de concretos que melhor satisfaçam diferentes necessidades sócio-econômicas (AİTCIN, 2000).

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 as etapas do procedimento experimental que foram desenvolvidas.

Figura 6: Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: Autor (2017).

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Matérias-primas

Para a realização desse trabalho utilizou-se as seguintes matérias-primas, descritas na Tabela 2.

Tabela 2: Matérias primas usadas na produção do geopolímero e suas procedências.

MATERIAL	PROCEDÊNCIA
METACULIM	Calcinação do caulim <i>flint</i> (Paragominas-PA)
ESCÓRIA DE ALTO FORNO	SINOBRAS S.A. (Marabá-PA)
FILITO	Município de Marabá-PA
HIDRÓXIDO DE SÓDIO	Comercial (96-99%)

Fonte: Autor (2017).

4.1.1.1 Metacaulim

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.

4.1.1.2 Escória de Alto Forno

Escória de alto forno proveniente dos fornos da empresa SINOBRAS, localizada na região de Marabá-PA.

4.1.1.3 Filito

Como fonte alternativa de sílica foi utilizado o Filito, da região de Marabá-PA. Devido ao seu grande acúmulo e quase nenhuma destinação, o presente trabalho propôs a sua incorporação na pasta geopolimérica.

4.1.1.4 Ativador alcalino

O ativador alcalino utilizado para garantir a geossíntese foi o hidróxido de sódio (NaOH, SOL, 96-99%) a uma concentração de 14 Molar.

A Figura 7 mostra as materiais primas, após o peneiramento a 100 mesh.

Figura 7: Materia prima solida para a mistura geopolimerica; a) Escória de alto forno; b) Metacaulim; c) Filito.



Fonte: Autor (2017).

4.1.2 Equipamentos e vidrarias

- ✓ Estufa da marca Nova Ética;
- ✓ Moinho de Bolas BOND MB-WI-12 X 12;
- ✓ Balança Marca MARTE e modelo UX8200S;
- ✓ Peneira (# 100 mesh) da marca BERTEL;
- ✓ Backeres, bastão de vidro, luvas, cadinhos, pipetas espátula e cilindros plásticos;
- ✓ Difratorômetro Rigaku miniflex;
- ✓ Microscópio Eletrônico de Varredura TM 3000, Hitachi com um Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) acoplado;
- ✓ Máquina de ensaio de compressão modelo I 3025 B série 313 PAVITEST da marca CONTENCO, Mufla da marca MARCONI modelo MA 385/3;

A Figura 8, mostra parte das vidrarias utilizadas na preparação do geopolímero.

Figura 8: Alguns dos principais equipamentos e vidrarias utilizados na preparação do geopolímero.



Fonte: Autor (2017).

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Preparação das matérias primas

4.2.1.1 Preparação da Escória

A escória utilizada precisou passar por um processo de cominuição para que fosse obtida a granulometria desejada, para isso ela foi moída no Moinho de Bolas BOND MB-WI-12 X 12, na usina da faculdade de Engenharia de Minas e Meio Ambiente na Uniffespa e posteriormente peneirada em malha 100 mesh Tyler, no laboratório de materiais cerâmicos da faculdade de Engenharia de Materiais da UNFESSPA para a obtenção da granulométrica desejada para a realização do trabalho.

4.2.1.2 Calcinação das fontes de aluminossilicato

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

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

No presente trabalho, foi realizada a calcinação do caulim e do filito 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.

4.2.2 Caracterização das matérias primas

As matérias primas foram submetidas às análises química e mineralógica.

4.2.2.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição química do metacaulim, 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. Os ensaios de FRX para esta pesquisa foram realizados em um Espectrômetro da marca modelo *Epsilon3-XL* da marca PANalytical, no Laboratório de análises da SINOBRAS de Marabá-Pa.

4.2.2.2 Difração de raios-X (DRX)

Os ensaios de difração de raios-X permitem a determinação mineralógica dos sólidos cristalinos presente no material. O ensaio consiste na produção de um feixe de raios difratados, quando um feixe de raios-X incide sobre um material cristalino. O ângulo de difração (θ) depende do comprimento de onda dos raios-X (λ) e da distância interplanar (d) (AZEVEDO DIAS, 2008).

A determinação das fases mineralógicas, constituintes das matérias-primas foi feita através de difratometria de raios-X, utilizando um difratômetro *Rigaku miniflex*, pertencente ao Instituto de Geociências e Engenharias no laboratório de caracterização estrutural da UNIFESSPA.

4.2.3 Preparo das formulações

Descrição dos processos realizados para confecção dos corpos de prova até a etapa de cura das pastas geopoliméricas.

4.2.3.1 Síntese da pasta geopolimérica

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

Preparou-se uma solução alcalina a 14 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:

$$C_n = \frac{m}{V \times MM} \quad (\text{Eq. 01})$$

Onde:

C_n : Concentração (mol/L);

m: Massa (g);

MM: Massa molar (g/mol);

V: Volume (L).

As composições das fontes sólidas, ou seja, metacaulim, filito e escória de alto forno, que foram utilizadas no desenvolvimento do geopolímero deste trabalho estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Composição dos geopolímeros.

FORMULAÇÃO	MTC (%)	FILITO (%)	EAF (%)
F I	30	60	10
F II	30	50	20
F III	30	40	30

Fonte: Autor (2017).

A razão molar ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) dos geopolímeros sintetizados estão mostradas na Tabela 4.

Tabela 4: Razão molar dos geopolímeros sintetizados.

FORMULAÇÃO	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
F I	3,75
F II	3,87
F III	4,02

Fonte: Autor (2017).

Adicionou-se a solução alcalina as misturas dos pós, indicados na Tabela 3, a mistura foi feita manualmente, como pode-se observar na Figura 9.

Figura 9: Mistura manual da pasta geopolimérica.



Fonte: Autor (2017).

4.2.3.2 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, conforme o ilustrado na Figura 10, a utilização de luvas durante todo o processo é de extrema necessidade, pois a alcalinidade da pasta pode provocar queimaduras. Em seguida foram levados para a estufa da marca Nova Ética e curados a 50°C por 7 e 15 dias. Para cada mistura geopolimérica e tempo de cura, foram confeccionados dois corpos de prova. Durante o estágio da cura, a água, que é essencial a polimerização, foi retida no meio selando a parte superior do molde com um filme fino de polietileno. (BARBOSA et al., 2000 apud MELO, 2011).

Figura 10: Moldagem e identificação das amostras.



Fonte: Autor (2017).

Após a cura, as amostras foram desmoldadas conforme mostra a Figura 11. Os corpos de prova foram, então, submetidos a diferentes ensaios para avaliação e caracterização do produto obtido.

Figura 11: Corpos de prova desmoldados, com 7 dias de cura e 10% de escória de alto forno.



Fonte: Autor (2017).

4.2.4 Caracterização das Amostras Geopoliméricas

Os Geopolímeros produzidos foram caracterizados pela técnica de Difratoimetria de Raios-X (DRX), pelas suas microestruturas através do Microscópio Eletrônico de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), e foram também caracterizados pelas suas propriedades físico mecânicas pelo ensaio de resistência a compressão.

4.2.4.1 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 prensa de ensaios de concretos e argamassas, marca PAVITEST. Os ensaios foram realizados no laboratório de Ensaios de concreto do Instituto Federal do Pará.

Dessa forma, foi avaliada a resistência mecânica dos geopolímeros curados a 7 e 15 dias. Vale ressaltar que estes ensaios foram realizados em torno de 2 horas após a retirada das amostras da estufa.

4.2.4.2 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 $\text{K}\alpha\text{-Cu}$, a velocidade 10° 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*).

4.2.4.3 Caracterização microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X.

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite analisar a morfologia das amostras “bulk” em escala micrométrica, tais como as fases presentes nos materiais, tamanho médio de grãos, porosidade, distribuição de fases, identificação de trincas entre outras características e é possível ainda caracterizar os elementos presentes nas imagens atrás de Espectrograma de Energia Dispersiva de Raios-X. O equipamento utilizado foi o MEV TM 3000, Hitachi com um espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X acoplado, no Instituto de Geociências e Engenharias, pertencente ao laboratório de caracterização estrutural da UNIFESSPA.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

5.1.1 Análise Química

É importante o conhecimento da composição química dos precursores geopoliméricos, para que seja possível calcular as quantidades relativas de Si/Al na dosagem adotada. A composição dos principais óxidos encontrados através da fluorescência de raios-X no metacaulim, escória de alto forno e filito estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Composição química do metacaulim, escória de alto forno e filito.

ÓXIDOS %	METACALIM	EAF	FILITO
SiO ₂	51,54	25,444	55,95
Al ₂ O ₃	34,92	0,826	21,67
TiO ₂	0,37	0,299	0,86
CaO	-	12,041	-
MgO	-	3,154	1,13
MnO	-	2,759	-
Na ₂ O	-	-	0,15
P ₂ O ₅	-	-	0,08
K ₂ O	0,06	0,271	5,05
Fe ₂ O ₃	0,54	23,157	9,30

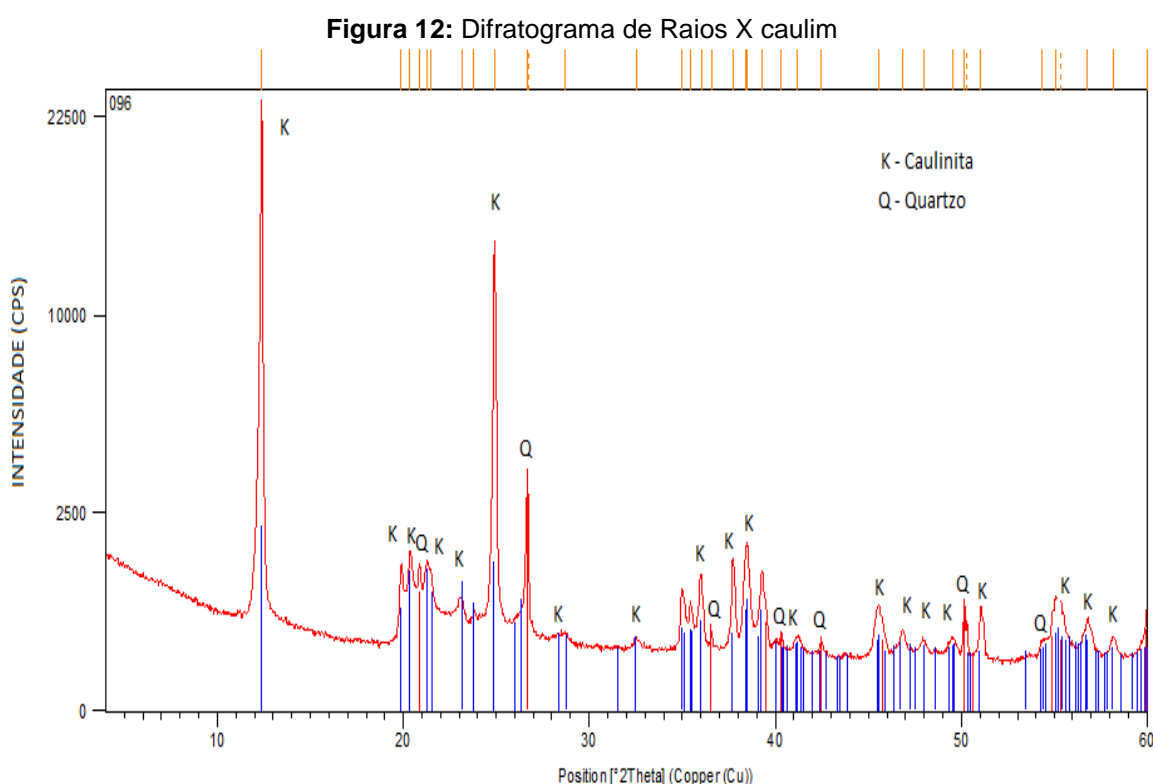
Fonte: Autor (2017).

O resultado da análise química do metacaulim mostra uma típica composição de caulins regionais, uma vez que 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 escória de alto forno se mostrou rica em SiO₂ com uma percentagem em torno de 25,444%, tal como em Fe₂O₃ em torno de 23,157%,

apresentou também baixo teor de Al_2O_3 . O filito utilizado neste trabalho se mostrou consideravelmente rico em SiO_2 (55,95%) e Al_2O_3 (21,67%).

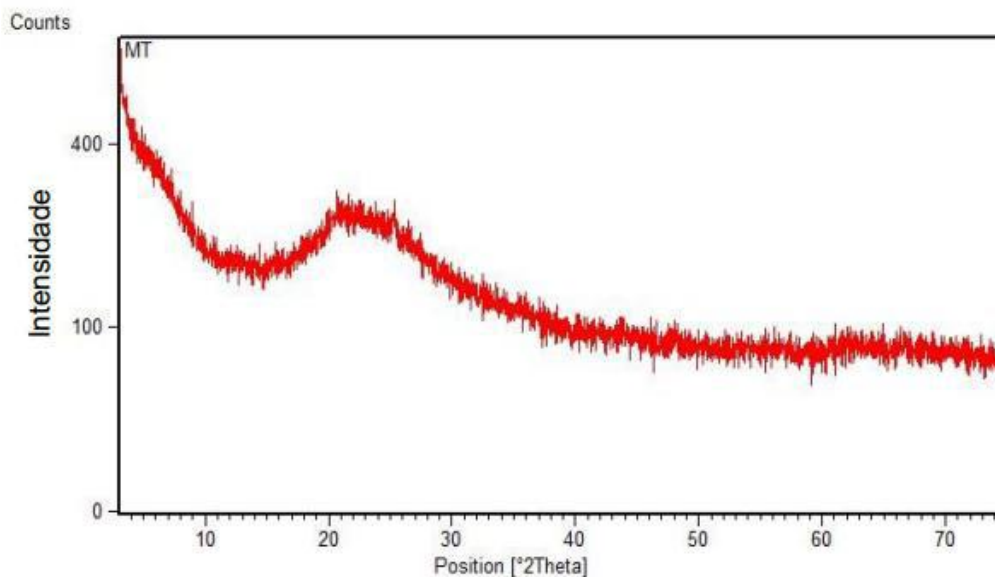
5.1.2 Análise mineralógica por difração de raios-X

A Figura 12, destaca a composição mineralógica do caulim. A presença de caulinita bem cristalizada em maior proporção e um menor teor de quartzo evidencia a característica principal de um caulim amazônico (VALERA, T.S, 2002).



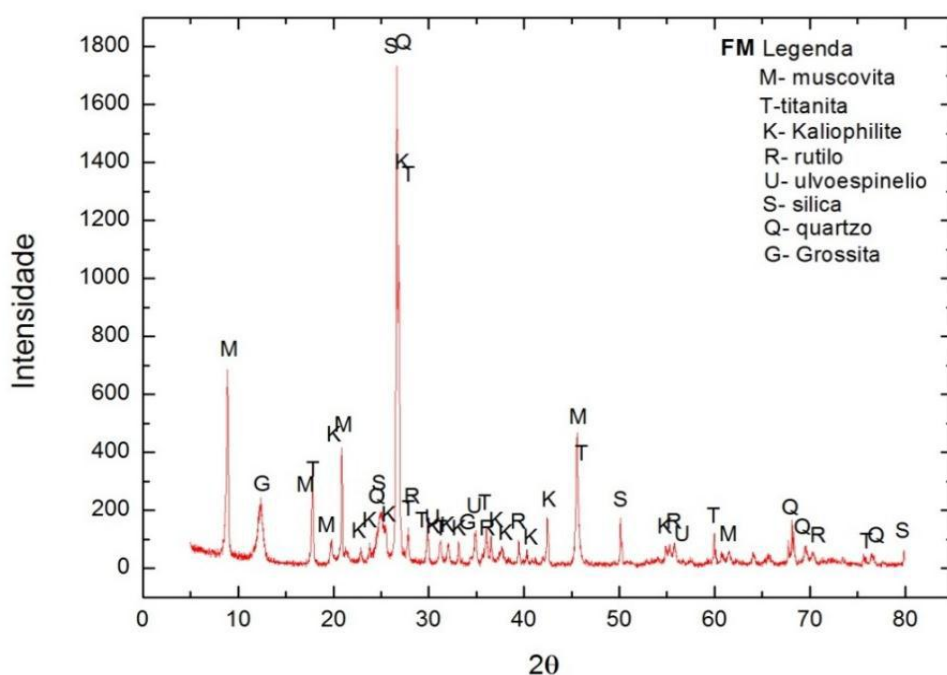
Fonte: Silva, (2016).

Para produção de geopolímeros, a fase amorfa presente na matéria prima é de suma importância, pois é a fase amorfa que apresenta energia armazenada na estrutura, facilitando a reticulação da mesma. Os dados da análise por difração de raios-X (DRX) do metacaulim, calcinado a 600°C durante 4 horas (Figura 13) demonstra que, após a calcinação, o material apresenta poucos picos cristalinos e grande halo amorfo.

Figura 13: Difratoograma de Raios X do metacaulim.

Fonte: Moura, (2014).

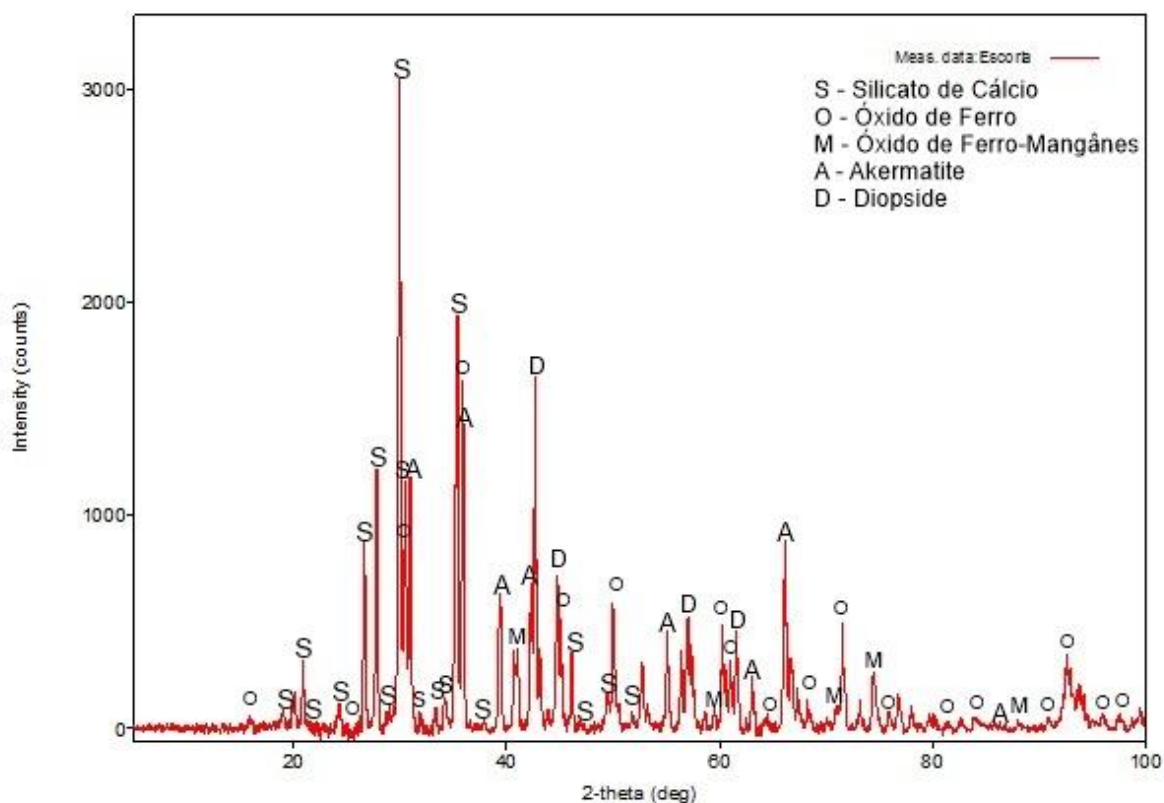
Conforme se observa na Figura 14, o difratograma do filito revela a presença de picos característicos, de muscovita e quartzo. Verificaram-se também picos de bastante intensidade de minerais tais como titanita (CaTiSiO_5), kaliofilito [$\text{KAl}(\text{SiO}_4)$], rutilio (TiO_2), ulvoespinelio (Fe_2TiO_4) e grossita (CaAl_4O_7).

Figura 14: Difratoograma de Raios X do filito.

Fonte: Silva, (2016).

Na Figura 15, o difratograma da escória de alto forno revela a presença de picos de bastante intensidade de minerais tais como silicato de cálcio (Ca_2SiO_4), Óxido de ferro (Fe_2O_3), Óxido de ferro-mangânes $[\text{FeO}(\text{MnO})]$, Akermanite $[\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)]$ e Diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$).

Figura 15: Difratograma de Raios X da escória de alto forno.



Fonte: Autor (2017).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO GEOPOLIMERO

5.2.1 Resistência Mecânica

A resistência mecânica à compressão fornece uma visão geral sobre a qualidade do material e pode servir como um parâmetro para avaliar o grau de polimerização, uma vez que quanto mais polimerizada estiver a estrutura, maior será a resistência. Alguns fatores podem afetar o desempenho mecânico dos materiais

geopoliméricos, entre os quais: a distribuição do tamanho das partículas, a proporção de dissolução da fase gel, a natureza amorfa da matéria prima sólida, o grau de cristalinidade, o teor percentual de cálcio na matéria prima, a relação de dissolução entre Si/Al, a concentração do ativador, entre outros. (SANTA, 2012).

A Figura 16 apresenta os resultados da resistência à compressão das formulações dos geopolímero que contem escória de alto forno em proporções de 10%, 20% e 30%, preparados com ativador com concentração de 14M. a avaliação foi feita em função da porcentagem de escória e dos tempos de cura.

A formulação com 10% de escória (F I) foi a que apresentou o menor desempenho quando comparados ao F II que tem 20% e F III com 30% de escória de alto forno, entretanto se compararmos a mesma formulação (F I) quanto ao tempo de cura, é possível observar que a resistência foi maior na cura de 15 dias. A F II (20% de escória de alto forno) apesar de ter mantido um resultado intermediário nos dois tempos de cura foi a que ganhou mais resistência no tempo de cura de 15 dias se comparado ao de 7 dias.

As F III (30% de escória de alto forno) foram as que apresentam melhor resultado nos dois tempos de cura, percebeu-se então que o melhor resultado de resistência a compressão foi o da formulação com 30% de escória que curou em um período de tempo de 15 dias, com uma resistência de 3,93 MPa.

Figura 16: Resultados das resistências à compressão em relação com o tempo de cura de 7 e 15 dias.



Fonte: Autor (2017).

Para cimento Portland comum, as especificações exigem, aos três dias de idade resistência mínima de 8 MPa. Aos sete dias, 15 MPa e, aos vinte e oito dias, 25 MPa (NBR 7215).

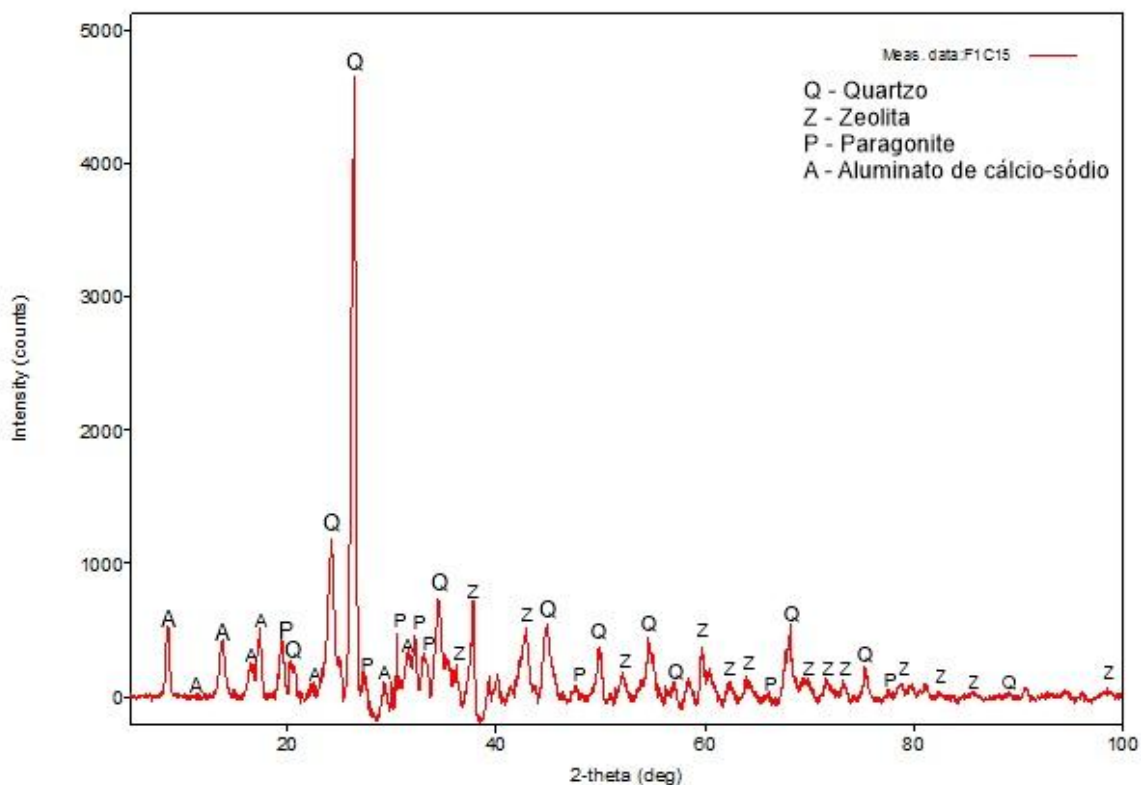
Melo Neto (2002), na sua pesquisa, utilizou escória de alto forno e obteve resistência à compressão acima de 20 MPa aos 28 dias para ativação com hidróxido de sódio (5% Na₂O), e utilizando o mesmo material ativado com hidróxido de sódio e silicato de sódio (4,5% Na₂O + 7,65% SiO₂) chegou à resistência à compressão superior a 80 MPa aos 28 dias.

Moura, (2014) obteve resistência à compressão de até 25 MPa em 28 dias de cura para geopolímeros produzidos a partir de cinza de olaria, refratário dolomítico *post-mortem* e metacaulim, utilizando como ativador o hidróxido de sódio a 14M.

5.2.2 Análise mineralógica por difração de raios-X

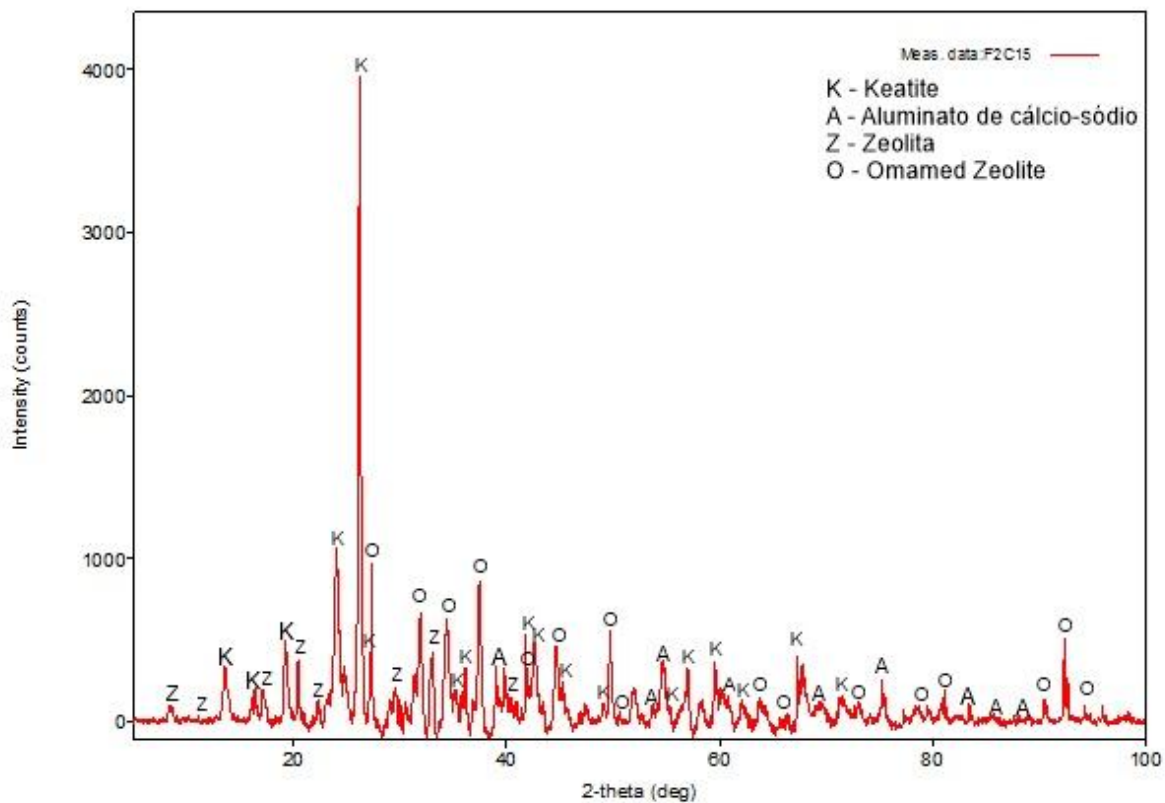
Nas Figuras 17, 18 e 19 são apresentados os diagramas de difração de raios-X dos geopolímeros obtidos. As amostras analisadas foram dos geopolímeros produzidos e curados por 15 dias em estufa a 50°C. É possível visualizar picos de cristalinidade para todas formulações, com zonas amorfas.

Figura 17: Difratoograma de Raios X da formulação com 10% de escória com uma cura de 15 dias.



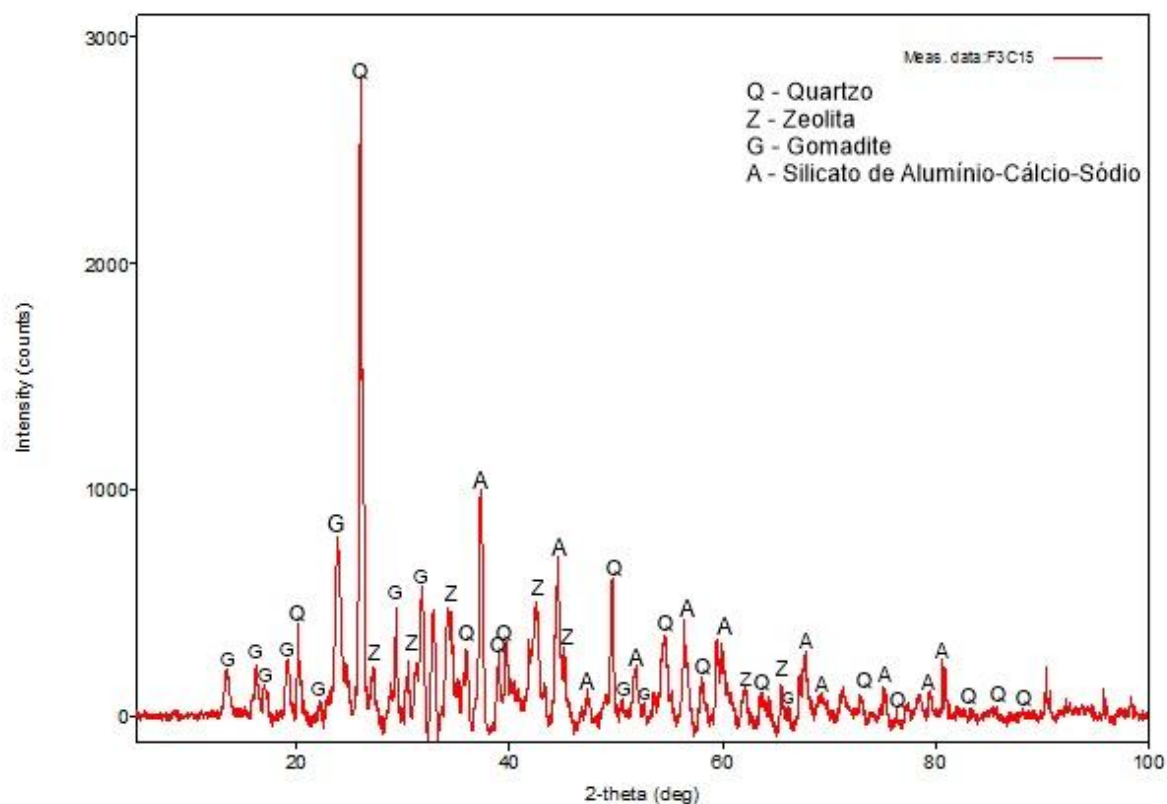
Fonte: Autor (2017).

Figura 18: Difratoograma de Raios X da formulação com 20% de escória com uma cura de 15 dias.



Fonte: Autor (2017).

Figura 19: Difratoograma de Raios X da formulação com 30% de escória com uma cura de 15 dias.



Fonte: Autor (2017).

Os gráficos das Figuras 17, 18 e 19 pode-se comparar os geopolímeros obtidos. Para todas as amostras analisadas foram verificados, por meio de seus respectivos difratogramas, picos característicos de quartzo, entretanto o quartzo na Figura 17 aparece na forma do mineral ketite. Esse mineral já estava presente no material precursor, de acordo com a composição química dos mesmos, portanto não é produto de síntese.

As três Figuras apresentam ainda fases comuns de uma zeólita específica $[\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ e de um mesmo silicato contendo alumínio cálcio e sódio (NaCaAlSi_2).

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

Alguns estudos constataram a presença de zeólitas com a utilização de várias técnicas em sistemas geopoliméricos, indicando a existência de uma relação entre

as zeólitas e os geopolímeros com razão Si/Al por volta de 2,5 curados a temperatura de 90°C ou abaixo (ROWLES, 2004).

A Figura 18 apresenta ainda uma outra fase de zeolita, de composição $[\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Na}_2]$, provavelmente, que pode ter sido formada devido à grande quantidade de SiO_2 e Al_2O_3 presentes nas materiais primas, como observado na Tabela 5; enquanto a Figura 17 apresentou a fase paragonite (NaAl_2) e a Figura 19 apresentou a fase gonnardite $[\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$, podendo justificar a ocorrência de fluorescência ou comumente chamada de carbonatação (Por ser um sólido higroscópico que facilmente absorve dióxido de carbono do ar, fazendo com que o material seja todo recoberto com uma massa branca) (BITENCOURT, 2012).

Através das análises realizadas, nas três formulações geopoliméricas, foi possível observar que os aluminossilicatos não se formaram da forma desejada para a geopolimerização, o que pode ter ocasionado a baixar a resistência mecânica, como foi analisado do ensaio de compressão.

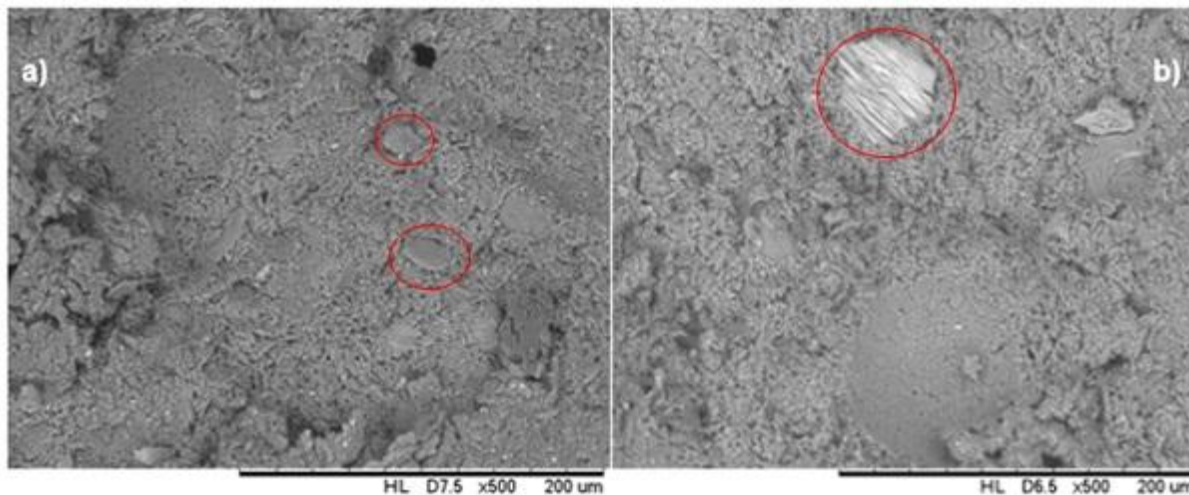
5.2.3 Análise por microscopia eletrônica por varredura (MEV)

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

As fases apresentadas nas Figuras 20, 21 e 22 foram identificadas por EDS. Foi possível perceber que os corpos de provas se encontravam predominantemente compostos por Na, O no que deveria ser a matriz geopolimérica, atribuiu-se então esse resultado a fluorescência que ocorreu nos corpos de prova, devido à alta molaridade do hidróxido de sódio. Através do MEV pode-se observar também estruturas de quartzo não reagidas e hidróxido de sódio não reagido formando pingos esbranquiçados na microestrutura do geopolímero formado. Em todas as Figuras foi possível observar a porosidade presente na matriz geopolimérica o que pode ter acarretado a baixa resistência mecânica.

Na Figura 20 que mostra a microscopia de uma formulação com 10% de escória de alto forno foi possível perceber quartzos não reagidos (Figura 20.b) e ainda parte da escória não reagida (Figura 20.a).

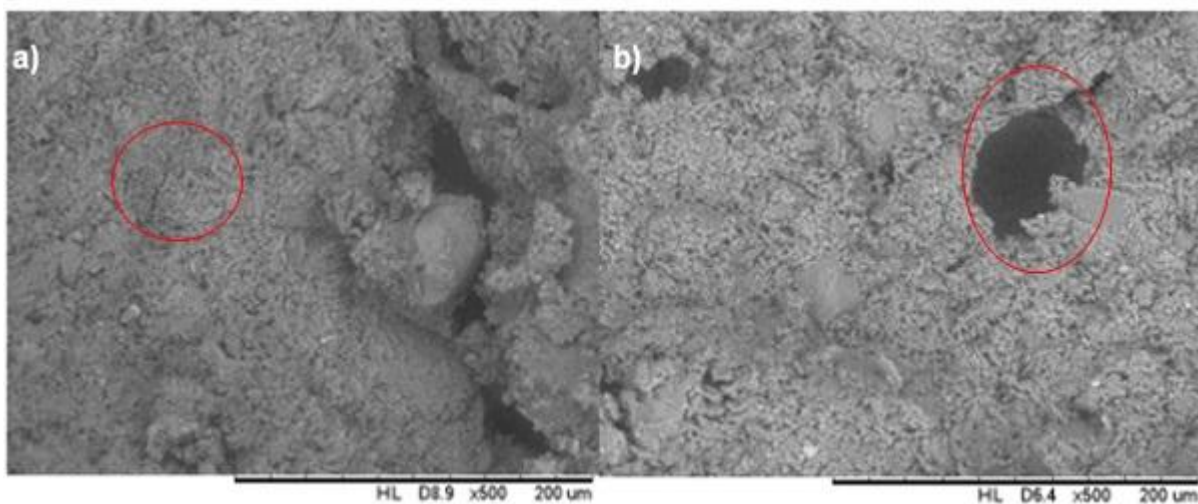
Figura 20: Microscopia Eletrônica de varredura, formulação com 10% de escória de alto forno e aumento de 500x; a) cura de 7 dias; b) cura de 15 dias.



Fonte: Autor (2017).

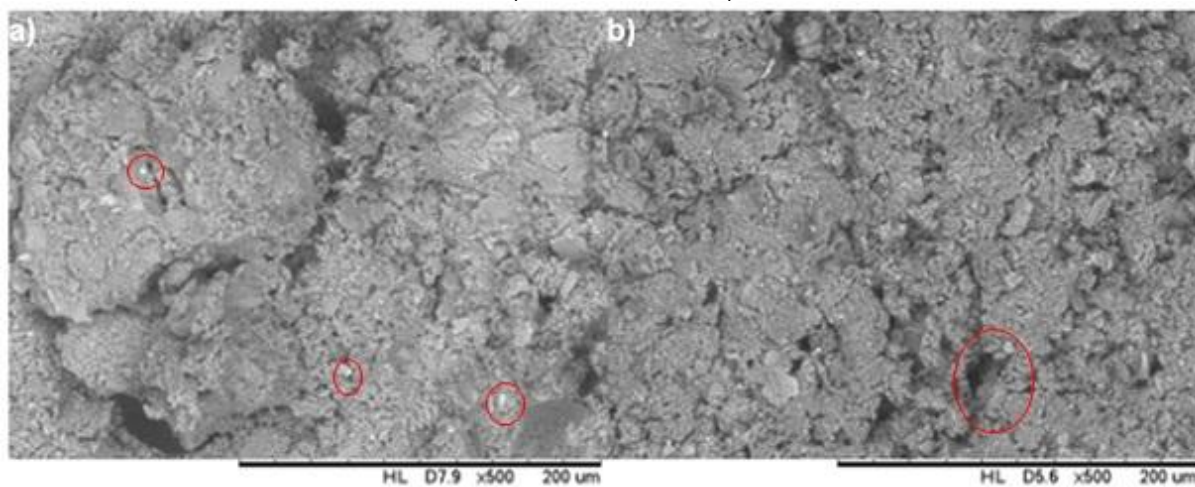
Nas Figuras 21 e 22 que mostram as microscopias com formulações com 20% e 30% de escória de alto forno respectivamente, foi possível observar a presença de vazios que podem ser atribuídos a segregação da matéria prima não reagida, pode-se observar também pequenos pingos brancos (Figura 22.a) que são atribuídos ao hidróxido não reagido, o qual se teve esse comportamento devido a sua molaridade, e ainda a porosidade da matriz geopolimérica formada apesar de observado que a ausência das fases características da geopolimerização, como é o caso também da Figura 20.

Figura 21: Microscopia Eletrônica de varredura, formulação com 20% de escoria de alto forno e aumento de 500x; a) cura de 7 dias; b) cura de 15 dias.



Fonte: Autor (2017).

Figura 22: Microscopia Eletrônica de varredura, formulação com 30% de escoria de alto forno e aumento de 500x; a) cura de 7 dias; b) cura de 15 dias.



Fonte: Autor (2017).

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho propôs a formulação de geopolímero, visando retirar resíduos sólidos do ambiente e assim contribuir para a redução do consumo de matérias-primas não renováveis. Além disso, foram produzidos com baixa emissão de CO₂, quando comparados com cimentos convencionais. Os materiais utilizados foram escolhidos baseando-se em suas composições químicas, critério essencial para síntese de geopolímeros. A pesquisa concluiu, portanto, através das amostras sintetizadas e analisadas, que as matérias-primas filito, metaculim e escória de alto forno, podem estar aptos a sofrer ativação, entretanto poderia ter sido utilizado um ativador de menor molaridade para um aumento da resistência mecânica e maior dissolução das matérias primas que se mostraram em todas formulações não reagidas em sua maioria e com uma quantidade de sódio relativamente grande na matriz.

Nos ensaios de resistência à compressão das pastas geopoliméricas, em todas as amostras foi observado que, quanto maior o tempo de cura, maior a resistência dos materiais. Os ensaios foram analisados 7, 15 dias de cura, em temperatura de 50°C, e os resultados de resistência à compressão obtidos variaram entre 2,5 a 3,9 MPa.

De acordo com a norma NBR para cimento Portland comum, as especificações exigem, aos três dias de idade resistência mínima de 8 MPa. Aos sete dias, 15 MPa e, aos vinte e oito dias, 25 MPa. Constatando assim, que o geopolímero produzido neste trabalho é inviável para aplicação estrutural, podendo ser utilizado em outras aplicações como adsorventes por exemplo, ao qual não é exigido alta resistência mecânica.

Entretanto foram alcançados os objetivos propostos no trabalho, com relação à caracterização das matérias-primas através das análises de FRX e DRX, além do estudo do comportamento mecânico, e análises mineralógicas e microestrutural do geopolímeros produzidos com escória de alto forno.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalhos futuros, a escória de alto forno, o filito e o metacaulim podem ser ativados com solução alcalina de diferentes molaridades, mudar as proporções das matérias-primas e, ainda modificar a temperatura de cura das pastas geopoliméricas.

REFERÊNCIAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7215 Cimento Portland-Determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro. 1996.
- AGOPYAN, V.; JOHN, V.M. Durability evaluation on vegetable fibre reinforced materials. **Building Research and Information**, v. 20, n.4, 1992 p.233-235.
- AÏTCIN, P. Cements of yesterday and today – Concrete of tomorrow. In: *Cement na Concrete Research*. Canadá, 2000.
- BIGNO, I. C. **Geopolímeros à base de resíduos agrícolas e groindustriais**. 2008. 280 p. Tese (Doutorado)- Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.
- BITENCOURT, C. S. et al. **A geopolimerização como técnica para a aplicação do resíduo de bauxita**, São Paulo, v. 58, n. 345, Mar. 2012.
- CINCOTTO, M.A.; JOHN, V.M. Cimento alternativo à base de escória de alto-forno. **Construção São Paulo**, nº2204, Mai. 1990. (Encarte Tecnologia de Edificações nº9).
- 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.
- COSTA, Botelho. **Estudo e classificação das rochas por exame macroscópico**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1969. 160 p.
- DAL MOLIN, D. C. C. **Adições minerais para concreto estrutural**. In: ISAIA, G. C (Ed.). *Concreto: ensino, pesquisa e realizações*. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, vol.1, cap.12, p. 345-380, 2005.
- DAVIDOVITS, Joseph. **Geopolymer Chemistry and Properties**. In: *Geopolymer '88 – First European Conference on Soft Mineralurgy*. Compiègne, França. V. 1, p. 25-48, 1988.
- DAVIDOVITS, J.– **Properties of geopolymer cements, Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes**, V. 1, SRIBM, Kiev, Ukraine, p. 131-149, 1994.
- DAVIDOVITS, J. Environmentally Driven. **Geopolymer Cement Applications**, Australia, p. 1-9, Out. 2002.
- DAVIDOVITS, J. Geopolymer Cement. **A review**, Geopolymer Institute Library, p. 1-11, Jan. 2013.
- EHRENBERG, A.; GEISLER, J Carbon dioxide emissions with cement production. In: *Iron and steel slags – properties and utilization*. Duisburg: 2000. PI. 281 – 292. Artigo

apresentado no International Symposium on the Utilization of Metallurgical Slag – ISUS'99, 1999, Beijing, China.

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

JOHN, V.M. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. São Paulo : EP USP, 1995 (Tese de Doutorado).

LI, C. ; SUN, H.; LI, L. **A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements**, Cem. Conc. Res., vol. 40 ,p.1341–1349, 2010.

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 Catarina. Florianópolis, 2013.

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

MASSUCATO, Carlos José Utilização de escória de alto-forno a carvão vegetal como adição no concreto/Carlos José Massucato. Dissertação de Mestrado – Campinas, SP: [s.n.], 2005.

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 NETO, A. A. **Estudo da retração em argamassa com cimento de escória Ativada**. 2002. 161 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo.

MINISTERIO DE MINA E ENERGIA – MME. **Relatorio técnico 39 – Perfil do Caulim**. Disponível em: <
http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P28_RT39_Perfil_do_Caulim.pdf/c122682a-3c84-40e8-b7f4-e18894f3d42c >Acesso em 15 de janeiro de 2017.

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.

MURPHY, J. N.; MAADOWCROFT, T. R. e BARR, P. V. Enhancement of the cementitious properties of steelmaking slag. Canadian Metallurgical Quarterly, 1997, v. 36, n.5, p. 315 – 331.

OLIVEIRA, C.T.A. **Água do poro de pastas endurecidas de cimento de escória**. São Paulo, Escola Politécnica da USP, Tese de Doutorado. 2000.

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. **Aditivção 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.

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

RIESSEN, A. V. et al. Cement & Concrete Composites. **Bayer-geopolymers: An exploration of synergy between the alumina and geopolymer industries**, Australia, n. 41, p. 29-33, Abr. 2013.

ROSTIK, L. F. EAF steel company and the by-product synergy environment. In: REWAS'99 – GLOBAL SYMPOSIUM AND RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEANTECHNOLOGY, Vol. 2, 1999, San Sebastián, Spain. Anais. San Sebastián: Minerals, Metals & Materials Society e Fundación Inasmet, 1999. p. 1593 – 1602.

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

SAHAJWALLA, V. et al **Determination of proportions of coal char and coke fines in the off-gas blast furnace samples**. In: IRONMAKING CONFERENCE, 59., 2000, Pittsburgh, USA. Proceedings... Warrendale: Iron and Steel Society, 2000. p. 305-11.

SANTA, R. A. A. B. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina, 135p, 2012.

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

SHREVE, Randolph Norris Indústrias de processos químicos. In: SHREVE, R. Norris, BRINK, Joseph A. Jr. (Org.); Tradução de Horácio Macedo. Rio de Janeiro: Guanabara, 1977. SONAFRANK, G.H.C., **Investigating 21 Century Cement Production**. Cold Climate. Housing Research Center (CCHRC). Alaska, p.114, 2010.

SHI, C.; QIAN, J. **High performance cementing materials from industrial slags – a review**. Resources, Conservation & Recycling 29, 2000, p. 195 – 207.

SILVA, A. M.; PEREIRA, C. E.; COSTA, F. O.; SOUSA, B. V.; **Influência da concentração de hidróxido de sódio na síntese de geopolímero usando a escória como precursor.** XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. Florianópolis/SC – BRAZIL; 2014.

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

VASSALO, E. A. S. **Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado.** Dissertação de Mestrado em Construção Civil – Universidade Federal de Minas Gerais, 104p, 2013.

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

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

WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K.G. **Clay Surfaces – Fundamentals and applications.** Academic Press, Amsterdan, 2004.