



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

SORATO DE SOUZA GONÇALVES

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLIMERO A PARTIR DE  
FILITO, ESCÓRIA DE FORNO ELÉTRICO A ARCO E METACAULIM

MARABÁ – PA

2017

SORATO DE SOUZA GONÇALVES

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE  
FILITO, ESCÓRIA DE FORNO ELÉTRICO A ARCO E METACAULIM

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

Orientador: Prof. Eng. Jailes de Santana Moura

MARABÁ – PA

2017

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

---

Gonçalves, Sorato de Souza

Desenvolvimento e caracterização de geopolímero a partir de filito, escória de forno elétrico a arco e metacaulim / Sorato de Souza Gonçalves; 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

---

SORATO DE SOUZA GONÇALVES

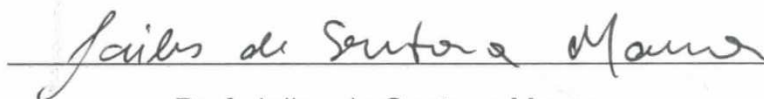
**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR  
DE FILITO, ESCÓRIA DE FORNO ELÉTRICO A ARCO E METACAU LIM**

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. Elias Fagury Neto  
Examinador - UNIFESSPA



Prof. Marcjo Paulo de Araújo Mafra  
Examinador - UNIFESSPA

Dedico este trabalho a toda minha família, em especial à minha mãe Ana Maria e a minha irmã Sofia Gonçalves, pela dedicação e apoio em mais esta realização em minha vida.

## AGRADECIMENTOS

À Deus pelas forças que me deu ao longo dessa jornada.

Aos meus pais Ana Maria e Antônio Gonçalves, que apesar das dificuldades enfrentadas durante esses anos de graduação, não mediram esforços para que eu continuasse em busca desse sonho, em busca de retribuir a eles todos os sacrifícios que tiveram para que eu pudesse estar aqui hoje lutando por uma vida melhor.

À toda a minha família em geral, tios, tias e primos que são partes fundamentais da minha vida. Agradeço a minha grande irmã que sempre se propôs a me ajudar mesmo quando não podia.

À Família “Chuta” que foi formada ao longo do curso com objetivos de sobrevivência e ajuda mútua, e que acabaram criando laços de amizade que apesar de parecerem frágeis em algumas situações, se tornam indestrutíveis em situações especiais...Ao pioneiro e mediador do grupo, Bruno Mochel, Danilo “Black”, Kaline eterna “DK”, Charles “Tigre Mestre”, Gleisson o “Cowboy de Itu”, “Pedro Carona”, “Paulinha a Bailarina”, a “Çulliene-Deusilivre”, a “Novinha do Funk” Gaby, a “Revolucionária Priscila”, a Loren do “Maranha”, ao piloto de fuga “Lázaro Ramos”, sem esquecer da Iarla, ‘a observadora’. Muito obrigado a todos pelos momentos de ajuda e alegria. E que o grupo não morra! “THIS IS CHUTA!!”.

A todos da turma de Engenharia de Materiais 2012 e turmas anteriores (2010 e 2011), pelas amizades feitas no decorrer do curso.

À amiga Vanessa Ferreira, que no decorrer do curso se tornou uma grande parceira e conselheira, que me apoiou bastante dentro e fora da universidade.

Ao grupo de Geopolímeros responsável por esse e outros trabalhos, Naira e Pâmela pelo companheirismo e paciência que tiveram comigo ao longo desta pesquisa. E ao orientador e amigo mais zueiro e leproso que tive Prof.º Jailes Moura, pela grande ~~(falta de)~~ paciência que teve comigo na concretização deste trabalho.

Aos professores Márcio Mafra e Iana Damasceno pelas contribuições feitas neste trabalho. Ao Prof.º Elias Fagury Neto por ter apresentado as motivações e caminhos que deviam ser tomados na pesquisa. A todos professores que contribuíram no meu aprendizado ao longo do curso, e aos técnicos, secretários, guardas e faxineiras da instituição.

E novamente aos amigos e amigas, Ana Paula, Danilo, Dalmo e Verônica, Pâmela, Naira, Charles, Gaby e Pedro que nessa reta final me apoiaram e ajudaram bastante para finalização do trabalho.

E por fim, a todas as pessoas que estão se mobilizando, contribuindo e me ajudando a encontrar uma solução e resolver meu problema de saúde, que sempre foi um empecilho nessa caminhada. Serão eternamente lembrados, serei eternamente grato!

A todos, obrigado!...por tudo!

*“A verdadeira força humana é a força de mudar a si mesmo...Mas se você não estiver disposto a se sacrificar nunca conseguirá mudar nada. ”*  
*(Saitama Sensei-OPM; Eren Jaeger-Shingeki no Kyojin)*



*À minha querida avó, Maria Moreira in memoriam.*

## RESUMO

O desenvolvimento de cimentos geopoliméricos vem crescendo de forma acentuada, devido ser uma alternativa ao cimento Portland. O uso de resíduos na confecção de geopolímeros tem sido uma possível solução para o reaproveitamento destes como matéria prima. Neste trabalho, as matérias primas utilizadas foram filito e a escória de forno elétrico à arco (EFEA), como fonte de sílica, cálcio e ferro. O ativador alcalino foi solução de NaOH 14 M. Para aumentar as propriedades reativas do filito, junto com o EFEA foi adicionado metacaulim. As matérias primas e as amostras geopoliméricas passaram pelas seguintes caracterizações: FRX, DRX, MEV e EDS. Também foram realizados ensaios de resistência à compressão nos geopolímeros produzidos e curados por 7 e 15 dias em estufa a 50 °C . As médias dos resultados obtidos da resistência mecânica das amostras geopoliméricas foram em torno de 1,9 a 4,4 MPa. Os resultados demonstraram que o Filito e a EFEA em associação ao metacaulim, quando ativados com NaOH, são uma alternativa viável para a produção de materiais geopoliméricos.

Palavras chaves: Geopolímero, filito, escória, caracterização.

## ABSTRACT

The development of cements geopolymeric has increased sharply, due to be an alternative to Portland cement. The use of waste in the manufacture of geopolymers has been a possible solution for the reuse of these as raw material. In this study, the raw materials used were phyllite and slag from electric oven to arc (EFEA), as a source of silica, calcium and iron. The alkaline activator was solution of NaOH 14 M. To increase the properties of reactive phyllite, along with the EFEA was added metacaulim. The raw materials and samples geopolymeric passed by the following specifications: FRX, XRD, SEM and EDS. Were also performed tests of resistance to compression in geopolymeric produced and cured for 7 and 15 days in an oven at 50°C . The average results of the mechanical resistance of the samples geopolymeric were around 1.9 to 4.4 MPa. The results showed that the Phyllite and EFEA in association with metacaulim, when activated with NaOH, are a viable alternative for the production of materials geopolymeric.

Key words: Geopolymer, phyllite, slag, characterization.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 – Monômero base de formação dos geopolímeros.....   | 20 |
| Figura 2 – Estrutura zeolítica típica.....   | 21 |
| Figura 3 – Quadro geral das aplicações dos geopolímeros .....  | 23 |
| Figura 4 – Representação Esquemática da estrutura da caulinita (a), da lamela (b), visão superior(c), e inferior da lamela (d).....  | 25 |
| Figura 5 – Fluxograma do procedimento experimental.....  | 29 |
| Figura 6 – Materiais utilizados na confecção das pastas geopoliméricas.....  | 31 |
| Figura 7 – Matéria prima adicionada.....   | 33 |
| Figura 8 – Matéria prima misturada .....   | 34 |
| Figura 9 – Formação da pasta geopolimérica.....  | 34 |
| Figura 10 – Moldes de PVC para conformação dos corpos de prova .....   | 35 |
| Figura 11 – Medição dos corpos de prova.....   | 35 |
| Figura 12 – Prensa elétrica hidráulica digital I-3025-B .....  | 37 |
| Figura 13 – Difratômetro de raios-X .....  | 38 |
| Figura 14 – Microscópio Eletrônico de Varredura.....   | 39 |
| Figura 15 – Difratoograma de raios-X do metacaulim.....  | 42 |
| Figura 16 – Difratoograma de raios-X do filito calcinado .....   | 42 |
| Figura 17 – Difratoograma de raios-X da EFEA.....  | 43 |
| Figura 18 – Módulo de ruptura das amostras geopoliméricas.....   | 44 |
| Figura 19 – Difratoograma de raios-X da Formulação I .....   | 46 |
| Figura 20 – Difratoograma de raios-X da Formulação II.....   | 46 |
| Figura 21 – Difratoograma de raios-X da Formulação III.....  | 47 |
| Figura 22 – Micrografia obtidas em MEV, da Formulação I (a) 200 x (b) 500 x (c) superfície da amostra e (d) análise quantitativa por EDS (obtida da região demarcada).....   | 49 |
| Figura 23 – Micrografia obtidas em MEV, da Formulação II (a) 200 x (b) 500 x (c) superfície da amostra e (d) análise quantitativa por EDS (obtida da região demarcada).....  | 50 |
| Figura 24 – Micrografia obtidas em MEV, da Formulação III (a) 200 x (b) 500 x (c) superfície da amostra e (d) análise quantitativa por EDS (obtida da região demarcada)..... | 51 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 – Materiais para a confecção dos geopolímeros e suas respectivas procedências..... | 30 |
| Tabela 2 – Composição dos geopolímeros .....  | 33 |
| Tabela 3 – Composição química do metacaulim, filito e EFEA .....                            | 40 |

## SUMÁRIO

|              |   |           |
|--------------|---|-----------|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO</b> .....   | <b>15</b> |
| <b>2</b>     | <b>OBJETIVOS</b> .....  | <b>17</b> |
| 2.1          | OBJETIVO GERAL .....  | 17        |
| 2.2          | OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....  | 17        |
| <b>3</b>     | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....  | <b>18</b> |
| 3.1          | GEOPOLÍMEROS .....  | 18        |
| <b>3.1.1</b> | <b>Estrutura dos geopolímeros e geopolimerização</b> .....                | <b>19</b> |
| <b>3.1.2</b> | <b>Ativação alcalina</b> .....  | <b>21</b> |
| <b>3.1.3</b> | <b>Aplicações e vantagens dos geopolímeros</b> .....                      | <b>22</b> |
| 3.2          | METACULIM.....  | 24        |
| 3.3          | FILITO .....  | 26        |
| 3.4          | ESCÓRIA DE FORNO ELÉTRICO A ARCO (EFEA).....                              | 27        |
| <b>4</b>     | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....  | <b>29</b> |
| 4.1          | MATÉRIAS PRIMAS .....   | 30        |
| <b>4.1.1</b> | <b>Metacaulim</b> .....   | <b>30</b> |
| <b>4.1.2</b> | <b>Filito</b> .....   | <b>30</b> |
| <b>4.1.3</b> | <b>Escória de forno elétrico à arco (EFEA)</b> .....                      | <b>30</b> |
| <b>4.1.4</b> | <b>Ativador alcalino (NaOH)</b> .....                                     | <b>31</b> |
| 4.2          | EQUIPAMENTOS E VIDRARIAS .....  | 31        |
| 4.3          | MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....  | 32        |
| <b>4.3.1</b> | <b>Beneficiamento da escória de forno elétrico à arco</b> .....           | <b>32</b> |
| <b>4.3.2</b> | <b>Calcinação das fontes de aluminossilicato e cálcio</b> .....           | <b>32</b> |
| <b>4.3.3</b> | <b>Preparação da solução alcalina</b> .....                               | <b>32</b> |
| <b>4.3.4</b> | <b>Preparação das formulações</b> .....                                   | <b>33</b> |
| <b>4.3.5</b> | <b>Síntese das pastas geopoliméricas</b> .....                            | <b>33</b> |
| 4.4          | CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS E DAS AMOSTRAS<br>GEOPOLIMÉRICAS ..... | 36        |
| <b>4.4.1</b> | <b>Espectroscopia de Florescência de Raios-X (FRX)</b> .....              | <b>36</b> |
| <b>4.4.2</b> | <b>Módulo de ruptura à compressão</b> .....                               | <b>36</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>4.4.3 Difractometria de raios-X .....</b>   | <b>37</b> |
| <b>4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva ....</b> | <b>38</b> |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>  | <b>40</b> |
| <b>5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS .....</b>  | <b>40</b> |
| <b>5.1.1 Análise química .....</b>   | <b>40</b> |
| <b>5.1.2 Análise mineralógica .....</b>  | <b>41</b> |
| <b>5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS GEOPOLIMÉRICAS.....</b>                                   | <b>43</b> |
| <b>5.2.1 Módulo de resistência à compressão .....</b>  | <b>43</b> |
| <b>5.2.2 Análise mineralógica .....</b>  | <b>45</b> |
| <b>5.2.3 Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>     | <b>48</b> |
| <b>6 CONCLUSÕES .....</b>  | <b>53</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>  | <b>55</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Com a crescente preocupação em relação ao aquecimento global, as tecnologias “verdes” ou ambientalmente corretas têm ganhado bastante espaço no mercado mundial. Um dos grandes desafios das indústrias e dos centros de pesquisas é produzir materiais com melhores propriedades, seja química, física, ou mecânica, porém, que não agridam o meio ambiente. Isso é possível por meio de um maior controle na emissão de gases poluentes, da redução do consumo de energia na sua produção e do uso de matérias primas renováveis e abundantes (MELO, 2011).

O cimento Portland é o material de construção civil mais amplamente utilizado, gerando um grande impacto no desenvolvimento da economia (TORGAL *et al.*, 2005 apud VASSALO, 2013). O processo produtivo do cimento tem sido apontado como gerador de impactos tanto ambientais, como sociais. A indústria do cimento é responsável por aproximadamente 5% das emissões mundiais de gases de efeito estufa e por aproximadamente 5 % das emissões de CO<sub>2</sub> (MAURY e BLUMENSCHEN, 2012).

De acordo com Davidovits (2013), a produção de 1 tonelada de clínquer gera 0,95 toneladas de dióxido de carbono. As emissões anuais de CO<sub>2</sub> oriundas da produção de cimento chegam a quase 3 bilhões de toneladas por ano em todo o mundo. Para essa produção faz-se necessária grande quantidade de energia e de recursos naturais não renováveis. Outro inconveniente associado ao uso de cimento Portland se relaciona ao concreto produzido, cuja vida útil usualmente não ultrapassa os 60 anos (TORGAL *et al.*, 2005 apud VASSALO, 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).

Diante deste cenário, torna-se necessário os estudos da produção de novos tipos de materiais que possam ser uma alternativa que tenha menos impactos ao meio ambiente e com propriedades semelhantes e desempenho.

Com o avanço na tecnologia, num estágio mais evoluído temos os geopolímeros que são estruturas totalmente amorfas provenientes da álcali-ativação de pozolana e outros compostos com altos teores de sílica e alumina (BIGNO, 2008).

O geopolímero é um material que apresenta potencial ecológico e que já existe no mercado mundial há algumas décadas. Considerado de alto desempenho, tem encontrado



aplicações estruturais e refratárias nas mais diversas áreas, desde as indústrias de construção civil, cerâmica, petroquímica, nuclear, automobilística, naval, até nas artes plásticas. Suas aplicações mais importantes ocorrem na substituição de produtos cerâmicos, cimentos e concretos para a indústria de construção, a proteção ao fogo de prédios e de túneis, o controle de resíduos tóxicos e radioativos e produção de materiais compósitos avançados de alta tecnologia para indústrias nuclear, farmacêutica, aeronáutica e de transporte (DAVIDOVITS, 1994).

Os geopolímeros possuem baixo custo de produção, pois são baseados em materiais sólidos ricos em aluminossilicatos que ocorrem em abundância na crosta terrestre ou derivam de resíduos industriais (MELO, 2011).

Dentre os vários materiais de ocorrência natural o filito possui um grande potencial para ser utilizado na produção de pastas geopoliméricas, pois, em sua composição química apresenta uma grande quantidade de sílica (superior a 50%) e alumina (em torno de 20%), apresentando assim requisitos básicos para que ocorra a reação de geopolimerização, e pode ser encontrado com frequência na região urbana de Marabá-PA. Para aumentar o poder reativo da síntese geopolimérica, o metacaulim, que é um material obtido através da calcinação do caulim e é rico em aluminossilicatos, pode ser adicionado em combinação com o filito. A escória de forno elétrico à arco (EFEA), é uma matéria prima que apresenta composições de sílica, alumina e rica em ferro, além de possuir quantidades significantes de cálcio, que pode acelerar, definir tempo e alterar o regime adotado para a cura da mistura geopolimérica (MELO, 2011; SANTA, 2012).

Além dos materiais sólidos, fonte de aluminossilicatos, para produzir os materiais geopoliméricos é necessária uma solução alcalina, que pode ser simples, com apenas um ativador, ou composta por dois ativadores (SANTA, 2012).

Neste contexto, este trabalho realizou uma pesquisa exploratória no âmbito de obtenção de um geopolímero utilizando como matéria prima o metacaulim, filito e escória de forno elétrico à arco e utilizando como ativador alcalina, solução de hidróxido de sódio 14 M. Na tentativa de contribuir e ampliar o conhecimento, esta pesquisa avaliou o comportamento, microestrutural, mineralógico e mecânico do geopolímero obtido.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo principal formular materiais geopoliméricos a partir de matérias primas naturais como metacaulim e filito e resíduos industriais como a escória de forno elétrico à arco.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as matérias primas;
- Estudar as melhores proporções entre as matérias-primas disponíveis;
- Caracterização mecânica das amostras geopoliméricas;
- Caracterizar as formulações por DRX , MEV e EDS;

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 GEOPOLÍMEROS

Os materiais cimentícios produzidos pela ativação alcalina de aluminossilicatos vêm sendo estudados em diversos aspectos; tanto pela procura por materiais mais resistentes, como também materiais que possam ser produzidos utilizando matérias-primas de baixo custo, com pouco gasto energético e principalmente com baixa emissão de gases tóxicos na atmosfera. As pesquisas nessas áreas estão sendo fundamentadas e com grandes possibilidades de implantação a nível mundial, para que esses materiais em estudo possam ser produzidos em grande escala, suprimindo assim a demanda de cimento no mercado que cresce a cada ano (SANTA, 2012).

O geopolímero é um material que tem chamado a atenção da comunidade científica e tem sido investigado seu potencial de emprego em várias áreas, inclusive na formulação de compósitos com possibilidades de aplicações tecnológicas. Os geopolímeros, também chamados de materiais alcalinamente ativados, são materiais de origem inorgânica que tem sido investigado devido a propriedades como alta resistência química, resistência a chama e propriedades mecânicas elevadas. Propriedades estas decorrentes da estrutura desse material e que por sua vez podem ser adaptadas a diferentes aplicações (BARROSO, 2009).

Os chamados geopolímeros ou polissialatos, terminologia adotada para abreviatura de polissilicoaluminatos, foram descritos pela primeira vez em patentes pelo Prof. J. Davidovits em 1981, onde são apresentados vários exemplos de mistura de reagentes e processos de obtenção. Os polissialatos apresentam características particulares que revelam o seu grande potencial de aplicação como aglomerante, em substituição ao cimento Portland. Segundo o autor, trata-se de uma adaptação moderna dos processos de estabilização de solos caulíníticos ou lateríticos com cal ( $\text{Ca}[\text{OH}]_2$ ), feita pelos antigos Romanos e Egípcios na confecção de peças estruturais. Em sua publicação, intitulada “*The Pyramids: An Enigma Solved*”, afirmou que as grandes pirâmides do Egito foram erguidas, há 4.500 anos, com blocos moldados com este material (GEO-POL, 2000).

Os geopolímeros fazem parte de uma classe de materiais com propriedades cimentícias, são materiais com grande potencial tecnológico por aceitarem em sua formulação matérias-primas naturais ou resíduos industriais de diversas fontes, desde que os resíduos sejam ricos em aluminossilicatos amorfos ou semicristalinos e que tenham passado por tratamento térmico, o que os torna mais reativos para posteriormente sofrerem ativação através de uma fonte altamente alcalina (SANTA, 2012).

Estes tipos de materiais possuem aplicações em vastos setores industriais e o seu comportamento em termos de durabilidade assemelha-se, com uma notável estabilidade, ao dos materiais cerâmicos (PINTO, 2006);

Essas características físico-químicas garantem propriedades especiais, como: pega rápida, boa trabalhabilidade, coesão e acabamento superficial, que são observadas no estado fresco, associadas ao rápido desenvolvimento de resistência mecânica e dureza superficial. Outras propriedades de destaque são: resistência ao ataque químico, ao calor, a chama e a melhor tenacidade à fratura quando reforçado por fibras (GEO-POL, 2000)

### **3.1.1 Estrutura dos geopolímeros e geopolimerização**

De acordo com Swanepoel e Strydom (2002), a geopolimerização é classificada como uma reação de policondensação inorgânica e pode ser comparada com a formação de zeólitas. Para sintetização de geopolímeros deve ocorrer uma combinação entre uma solução alcalina e um aluminossilicato reativo, sendo os mais comuns a cinza volante (resíduo da combustão do carvão) e o metacaulim (calcinação do caulim) (SWANEPOEL e STRYDOM, 2002; OSÓRIO, 2006).

De acordo com Osório (2006), a geopolimerização é uma reação de hidratação entre óxidos que constituem os aluminossilicatos num meio fortemente alcalino. As etapas desta reação são apresentadas a seguir:

- Etapa de destruição, em que existe a destruição das ligações covalentes por partes dos íons hidroxilo  $\text{OH}^-$ ;
- Etapa de orientação e transporte, nesta etapa forma-se uma mistura de íons que vão ser sujeitos a sistemas de orientação e transporte, em que a fase líquida assume particular preponderância;
- Fase de coagulação/ precipitação; nessa fase começam a aparecer pequenos núcleos de coagulação que vão evoluindo rapidamente para processos de precipitação massiva de gel, endurecendo de uma forma rápida. Nesta fase registram-se fenômenos de policondensação, ainda que limitados em extensão e espacialmente desorganizados, sendo assim, a estrutura final predominantemente amorfa.

Davidovits, (2002) propôs 3 tipos de monômeros para explicar a síntese dos geopolímeros de acordo com as suas razões moleculares entre a sílica e alumina. O termo polissialato foi introduzido para caracterizar a rede de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  que, quando ligados alternadamente e compartilham todos os oxigênios dos vértices, constituindo assim a matriz química dos geopolímeros. Os monômeros que formam a cadeia são mostrados na Figura 1. Sialato é a abreviatura de silico-oxoaluminato (PINTO, 2004).

Quando a relação de Si/Al, no polissialato, é igual ou superior a 3,0, é possível obter um arranjo tridimensional com ligações cruzadas, irregulares e de baixa mobilidade. O polímero mineral com essas relações atômicas é chamado polissiloxossilato, e pode ser utilizado como material aglomerante em concretos e argamassas e são considerados como materiais de alto desempenho (PEREIRA, SILVA e THAUMATURGO, 2006).

Figura 1 – Monômero base de formação dos geopolímeros

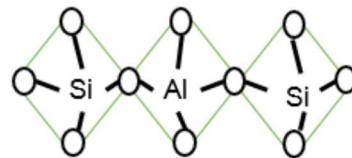
Poli(sialato) (-Si-O-Al-O-)

Razão Si/Al 1:1



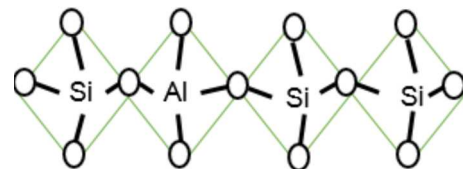
Poli(sialato-siloxo) (-Si-O-Al-O-Si-O-)

Razão Si/Al 2:1



Poli(sialato-disiloxo) (-Si-O-Al-O-)

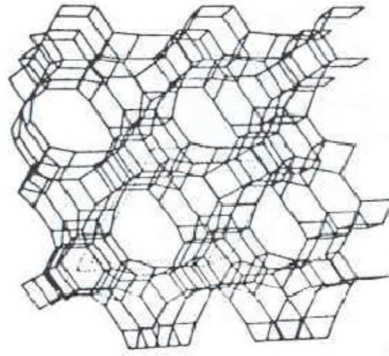
Razão Si/Al 3:1



Fonte: (DAVIDOVITS, 2002)

A composição química dos materiais do geopolímero é similar ao das zeólitas cristalinas, mas aqueles apresentam uma estrutura atômica amorfa. As zeólitas são agrupamentos de aluminossilicatos ou de alcalino-terrosos caracterizados por uma elevada superfície interna de contato e enorme capacidade de permutação de íons. Sua estrutura pode ser vista na Figura 2 (PINTO, 2004).

Figura 2 – Estrutura zeolítica típica



Fonte: (PINTO, 2004)

Para Davidovits (1991) os geopolímeros não têm composição estequiométrica, a geopolimerização pode ser considerada análoga das zeólitas; quando submetidos à análise microestrutural, a química entre os dois materiais é bastante semelhante, no entanto as estruturas e composições são diferentes. Os geopolímeros compreendem estruturas de amorfo a semicristalino e sua fórmula empírica está descrita na equação 1,



Onde:

M – é um cation ( $Na^+$ ,  $K^+$ , ou  $Ca^{2+}$ )

n – é o grau de polimerização

z – é igual a 1, 2 ou 3

w – é o grau de hidratação

As características físico-químicas dos geopolímeros garantem propriedades especiais, tais como: pega rápida, boa trabalhabilidade, coesão e acabamento superficial, que são observadas no estado fresco, associadas ao rápido desenvolvimento de resistência mecânica e dureza superficial. Outras propriedades de destaque são: resistência ao ataque químico, ao calor, a chama e elevada tenacidade a fratura quando reforçado por fibras (PINTO, 2006).

### 3.1.2 Ativação alcalina

A ativação alcalina é uma reação de hidratação de aluminossilicatos com substâncias do tipo alcalino ou alcalino-terroso, nomeadamente:

- Hidróxidos ( $ROH$ ,  $R(OH)_2$ ),

- Sais de ácidos fracos ( $R_2CO_3$ ,  $R_2S$ ,  $RF$ ),
- Sais de ácidos fortes ( $Na_2SO_4$ ,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ),
- Ou sais silicatados do tipo  $R_2 \cdot (n)SiO_2$ ,

Onde  $R$  é um íon alcalino do tipo Na, K ou Li, ou alcalino-terroso como o Ca.

Para potenciar os melhores resultados, os aluminossilicatos devem sofrer primeiramente um tratamento térmico, envolvendo a perda de água e alteração da coordenação do íon alumínio com o oxigênio. Como consequência destas alterações, o material perde grande parte da sua estrutura cristalina, ficando num estado praticamente amorfo, de elevada entropia, o que lhe confere, como se sabe, uma grande apetência para combinar-se quimicamente (PINTO, 2006).

Os ativadores mais utilizados na obtenção de ligantes geopoliméricos são os hidróxidos de sódio ou de potássio, o carbonato de sódio, os silicatos de sódio ou de potássio, e sobretudo misturas estruturadas destes compostos (GRANIZO, 1988). O tipo, dosagem e concentração do ativador tem de ser estudado em função do material de partida, pois a composição química e o grau de finura condicionam a reação de ativação.

O processo de polimerização pode ser ativado por aplicação de calor, seguido de secagem. A reação química é rápida e a cura inicial requerem um período entre 24 e 48 horas.

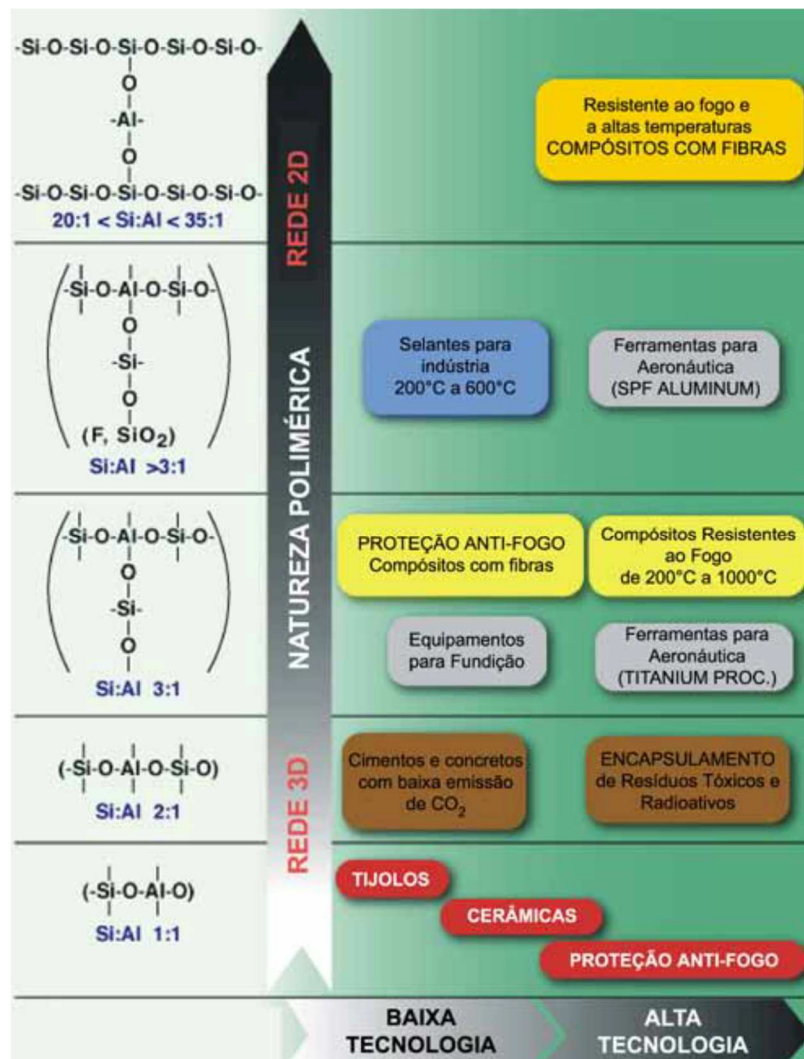
### 3.1.3 Aplicações e vantagens dos geopolímeros

A tecnologia dos geopolímeros tem sido aplicada na fabricação de produtos similares aos que são produzidos com cimento Portland. Os geopolímeros podem ser utilizados para diversas aplicações, tais como: materiais refratários, 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, recuperação de solos contaminados e proteção contra vazamentos do núcleo de reatores nucleares (PINTO, 2004).

Os geopolímeros podem ser utilizados em diversos campos que vão desde produtos compósitos que podem ser aplicados para resistência ao calor e ao fogo, produtos cerâmicos, confinamentos de estruturas, materiais cerâmicos, etc. O seu campo de aplicação irá ser determinado em função da composição química do material de origem e do tipo de ativador utilizado (GRANIZO, 1988).

Davidovits resume num quadro muito elucidativo os tipos possíveis de materiais (Figura 3), em função das razões Si/Al, do campo de aplicação (dependente das características de cada produto) e envolvendo maior ou menor intervenção tecnológica (PINTO, 2006).

Figura 3 – Quadro geral das aplicações dos geopolímeros



Fonte: (Davidovits, 2002, adaptado por Pinto, 2006).

Assim, para relações Si/Al mais baixas, são obtidas estruturas tridimensionais, do tipo zeolítica, que favorecem a obtenção de altas resistências mecânicas. É o campo dos ligantes, dos materiais de construção ou do encapsulamento de produtos tóxicos (PINTO, 2006).

À medida que aumenta a razão atômica Si/Al (até 35), vão-se obtendo materiais com maior caráter polimérico, formando cadeias mais largas e, portanto, mais adequadas a outro tipo de aplicações. O alumínio, cada vez menos abundante, vai passar a funcionar como *cross-link*, ligando cadeias longas de Si-O-Si-O (PINTO, 2006).

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



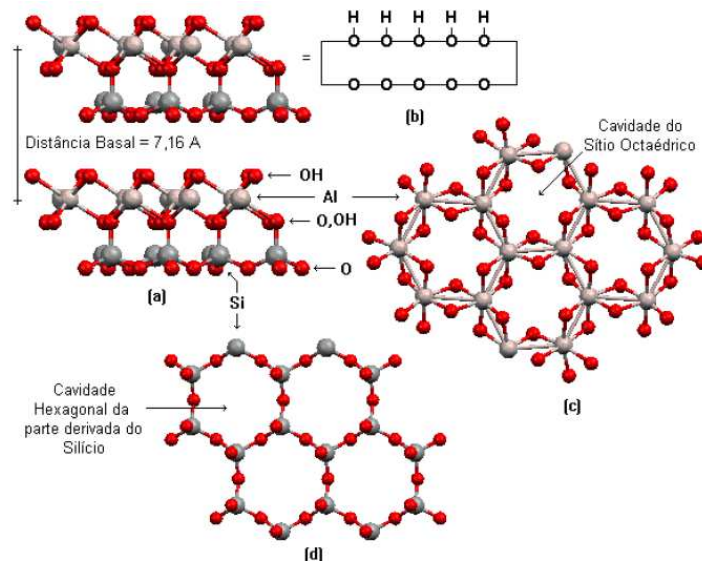
- Grande disponibilidade de recursos minerais: dentre eles algumas pozolanas ou outros materiais fontes de silicatos ou aluminossilicatos que são prontamente dissolvidos na solução alcalina para a produção dos geopolímeros;
- Economia de energia e proteção ambiental: os geopolímeros não requerem grandes quantidades de energia para a sua produção. O processamento térmico dos aluminossilicatos a temperaturas relativamente baixas entre 600 e 800 °C resulta em uma economia de 3/5 de energia, quando comparado com a produção do cimento Portland. Outro aspecto é a redução significativa de emissão de CO<sub>2</sub> (80 a 90% a menos, de emissão);
- Técnica de preparação simples: o geopolímero pode ser sintetizado pela simples mistura de aluminossilicatos reativos às soluções alcalinas, e depois curados a temperatura ambiente. A preparação do geopolímero é muito similar à do cimento Portland;
- Boa estabilidade volumétrica: os geopolímeros apresentam retração mais baixa que a do cimento Portland;
- Elevado ganho de resistência em curto período de tempo: o geopolímero pode alcançar cerca de 70% de resistência à compressão nas primeiras 4 horas de cura;
- Excelente durabilidade: argamassas e concretos geopoliméricos podem resistir ao ataque de agentes agressivos por milhares de anos sem grandes perdas de função;
- Alta resistência ao fogo e baixa condutividade térmica: os geopolímeros podem suportar de 1000 a 1200 °C sem perda significativa das funções. O geopolímero possui propriedades térmicas similares aos tijolos refratários.

### 3.2 METACAULIM

O metacaulim é um material pozolânico proveniente da calcinação argilo mineral que é componente principal do caulim (SANTOS, 1975 apud MEDINA, 2011).

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).

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

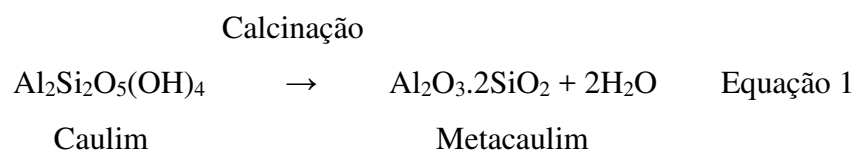


Fonte: (VASSALO, 2013)

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

Segundo Medina, (2011) metacaulim é o material pozolânico amorfo, obtido por processo industrial de ativação térmica entre 600 °C e 850 °C e moagem de argilas caulínicas e caulins. Essas matérias primas são compostas predominantemente por silicato de alumínio hidratado  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ , que perdem os íons hidroxila de sua estrutura cristalina com a calcinação, transformando –se em metacaulinita ( $Al_2Si_2O_7$ ), composto constituído essencialmente por partículas lamelares com estrutura predominantemente não cristalina e com elevada finura (MEDINA, 2011).

Para Shvarzman, (2003), a obtenção do metacaulim é feita pela calcinação a 700-800 °C, o que provoca a desidroxilação da estrutura cristalina da caulinita, formando uma fase de transição com alta atividade (Equação 1). A perda de massa teórica para um caulim puro no processo de calcinação é em torno de 13% em massa.



O metacaulim possui em sua composição elementos essenciais para produção de geopolímeros, entre eles  $\text{SiO}_2$ , cerca de 52%, e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com aproximadamente 40%. Os outros 8% são considerados impurezas, e os elementos que as compõem são quartzo e outros argilominerais como o feldspato, a mica, gipsita, ferro e materiais orgânicos (NITA, 2006).

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

### 3.3 FILITO

O termo filito é usado para designar rocha metamórfica de grau, finamente granulada, onde predominam argilominerais, da subclasse do filossilicatos, pertencentes à classe dos silicatos. Essa rocha apresenta uma estrutura foliada fina, por vezes com brilho sedoso, responsável pela sua denominação, de origem grega, que significa “rocha foliada”. Os filitos típicos consistem de micas (muscovitas, sericita, ilita), caulinita, pirofilita, clorita, quartzo e feldspatos, em proporções diversas. (RIBEIRO, SOARES, *et al.*, 2000).

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

Estes materiais são empregados 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. 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; MOTTA *et al.* 1998; GARZÓN *et al.*, 2010 apud MELO, 2011,).

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, RIBEIRO e VALENZUELA DAIZ, 2002).

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 (SILVA, 2016).

### 3.4 ESCÓRIA DE FORNO ELÉTRICO A ARCO (EFEA)

A geração de resíduos é um problema mundial. A indústria siderúrgica é um dos maiores contribuintes deste impacto ambiental. Os principais co-produtos gerados na fabricação do aço são as escórias de alto-forno e a de aciaria

No Brasil existem usinas siderúrgicas integradas e semi integradas. Nas usinas integradas, o aço é obtido a partir do ferro primário, isto é, a matéria-prima é o minério de ferro, que é transformado em ferro gusa na própria usina, nos altos-fornos. Já a usina semi integrada é aquela cujo aço é obtido a partir do ferro secundário, ou seja, a matéria-prima é sucata do aço, não havendo necessidade da etapa de redução do minério de ferro. a matéria-prima é conduzida ao forno de arco elétrico e então gerado o aço e a escória de aciaria elétrica (MENDONÇA e RODRIGUES, 2008).

A utilização da escória de aciaria é benéfica ao meio ambiente por diversas razões, na medida em que se pode substituir minerais não metálicos cuja extração impacta o meio ambiente, como brita, areia, calcário, rocha fosfática, etc. Primeiramente, o uso da escória de aciaria reduz as necessidades de consumo destes recursos naturais primários e não renováveis. Por outro lado, usar escória significa reduzir a quantidade de material a dispor em aterros ou estocar em pilhas. Adicionalmente, em algumas aplicações, o emprego de escória de aciaria promove outros benefícios ao meio ambiente (RAMOS, POLISSENI e FREESZ, 1988).

Segundo Kudrin (1985) *apud* Graffitti (2002), as fontes de formação da escória de aciaria no forno, tanto LD quanto do FEA, são:

- Produtos de oxidação de impurezas introduzidas dentro do forno junto com o ferro-gusa e sucata, como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; Impurezas trazidas com a carga (areia, lama, argila, etc.), com concentrações de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

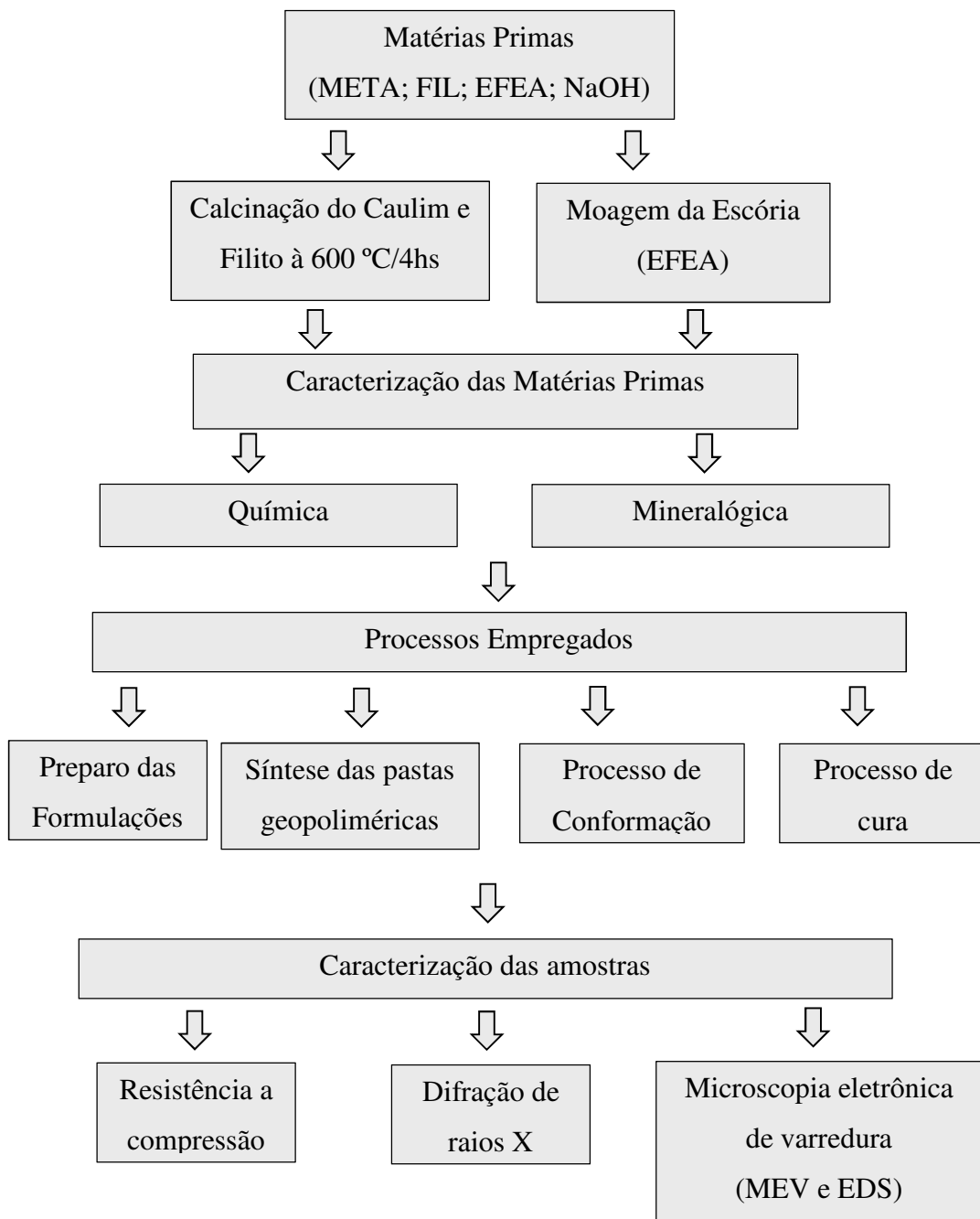
- Materiais de desgaste do refratário do forno. Caso seja a base de magnesita, adicionará à escória o MgO; caso seja a base de sílica, adicionará SiO<sub>2</sub> na escória; Oxidação da sucata, isto é, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe(OH)<sub>2</sub>;
- Materiais adicionais e oxidantes (calcário, cal, bauxita, fluorita, minérios de ferro e manganês, etc.) que podem conter CaCO<sub>3</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, entre outros.

Devido tais teores de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentes na escória de forno elétrico à arco (EFEA), indica a possibilidade de seu uso como componente na produção de geopolímeros a base de escória.

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

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

Figura 5 – Fluxograma do procedimento experimental



#### 4.1 MATÉRIAS PRIMAS

Nesse trabalho foram utilizados os seguintes materiais para preparar as pastas geopoliméricas, Tabela 1:

Tabela 1 – Materiais para a confecção dos geopolímeros e suas respectivas procedências

| <b>MATERIAL</b>                         | <b>PROCEDÊNCIA</b>                                 |
|---|--|
| <b>Metacaulim</b>                       | Calcinação do caulim <i>flint</i><br>(Imerys S. A) |
| <b>Filito</b>                           | Região de Marabá-PA                                |
| <b>Escória de Forno Elétrico à Arco</b> | Sinobrás (Marabá-PA)                               |
| <b>Hidróxido de sódio</b>               | Comercial  |

Fonte: Autor, (2017)

##### 4.1.1 Metacaulim

O metacaulim foi obtido a partir da calcinação a 600 °C do caulim *flint*, fornecido pela Empresa (Imerys S. A).

##### 4.1.2 Filito

O filito utilizado neste trabalho é facilmente encontrado da zona urbana da cidade de Marabá-PA, e também foi calcinado a 600 °C para obtenção de uma estrutura amorfa que facilite a reação de geopolimerização.

##### 4.1.3 Escória de forno elétrico à arco (EFEA)

A escória escolhida foi a do forno elétrico a arco por ser rica em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{SiO}_2$ , esta foi fornecida e coletada no pátio de escórias da empresa Sinobrás (Marabá-PA).

#### 4.1.4 Ativador alcalino (NaOH)

Como ativador alcalino da geopolimerização, foi utilizado hidróxido de sódio (NaOH) comercial, fabricado pela empresa SOL. Com concentração de 96-99%.

#### 4.2 EQUIPAMENTOS E VIDRARIAS

Os equipamentos usados no experimento estão listados a seguir:

- Estufa da marca Nova Ética;
- Mufla da marca MARCONI modelo MA 385/3;
- Balança Marca MARTE e modelo UX8200S;
- Peneiras (# 100 e # 325 mesh) da marca BERTEL;
- Moinho de bolas;
- Prensa elétrica hidráulica digital da marca CONTENCO, modelo I-3025-B;
- Difratorômetro de Raios-X;
- MEV E EDS
- Backeres, bastão de vidro, pipetas, espátula ,cilindros de PVC e filme de polietileno (Figura 6)

Figura 6 – Materiais utilizados na confecção das pastas geopoliméricas



Fonte: Autor, (2017)



O material utilizado para a formação das pastas geopoliméricas presente na Figura 6, é constituído de basicamente de equipamentos plásticos (polietileno) devido ser materiais inerte ao hidróxido de sódio.

#### 4.3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

##### 4.3.1 Beneficiamento da escória de forno elétrico à arco

Após a coleta do EFEA 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 EFEA foi encaminhada para o Laboratório de Materiais Cerâmicos onde foi peneirada em na malha de 325 Mesh, afim de obter uma granulometria fina e adequada para a síntese geopolimérica.

##### 4.3.2 Calcinação das fontes de aluminossilicato e cálcio

As fontes de aluminossilicato (filito e caulim) primeiramente foram secas em estufa à aproximadamente 100 °C e depois desaglomeradas e peneiradas em malha de 100 mesh Tyler. Em seguida foi realizado a calcinação das mesmas.

O objetivo da calcinação do filito e do caulim, é de aumentar suas reatividades químicas; 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. (SILVA, 2016).

Neste 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. Ressaltando que não foi feita a calcinação na escória de forno elétrico à arco (EFEA) por já ela possuir um certo caráter amorfo.

##### 4.3.3 Preparação da solução alcalina

Foi preparada uma solução alcalina. De acordo com a literatura a concentração da solução de hidróxido de sódio pode variar no intervalo entre 8 e 16 M; no entanto, a solução

utilizada nas formulações das pastas geopoliméricas foi de 14 M, no intuito de possibilitar que a reação de geosíntese seja mais eficiente com a concentração de NaOH mais elevada (RANGAN, 2014).

#### 4.3.4 Preparação das formulações

As composições das fontes sólidas, ou seja, metacaulim, filito e escória de forno elétrico à arco, que foram utilizadas no desenvolvimento do geopolímero deste trabalho estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição dos geopolímeros

| <b>Formulação</b> | <b>Metacaulim (%)</b> | <b>Filito(%)</b> | <b>EFEA(%)</b> |
|-------------------|-----------------------|------------------|----------------|
| <b>I</b>          | 30                    | 60               | 10             |
| <b>II</b>         | 30                    | 50               | 20             |
| <b>III</b>        | 30                    | 40               | 30             |

Fonte: Autor, (2017)

#### 4.3.5 Síntese das pastas geopoliméricas

As matérias primas de cada formulação foram adicionadas separadamente em um Becker de plástico, como mostra a Figura 7 e em seguida misturadas com auxílio de uma espátula de plástico, (Figura 8).

Figura 7 – Matéria prima adicionada



Fonte: Autor, (2017)

Figura 8 – Matéria prima misturada



Fonte: Autor, (2017)

Depois foi adicionado gradualmente a solução de NaOH e misturada manualmente com auxílio da espátula até a formação da pasta geopolimérica. A Figura 9 apresenta a mistura e formação da pasta geopolimérica.

Figura 9 – Formação da pasta geopolimérica

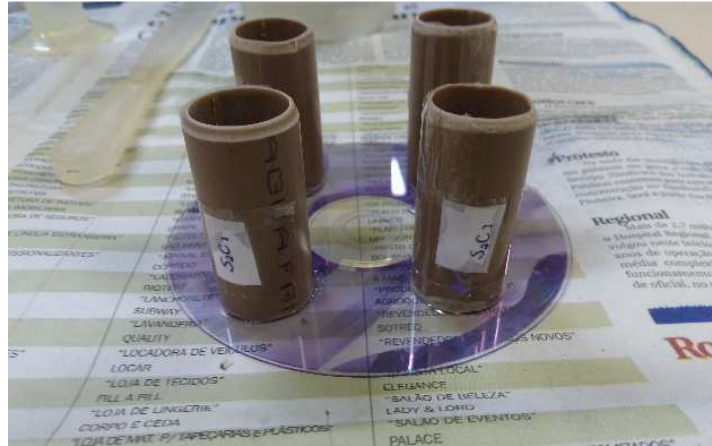


Fonte: Autor, (2017)

Após a formação da pasta geopolimérica, os corpos de prova foram conformados manualmente em moldes cilíndricos de PVC, com dimensões 2,5 x 5 cm (diâmetro x altura),

sendo devidamente identificados, como mostra a Figura 10. Durante o processo foi indispensável a utilização de luvas, pois a alcalinidade da pasta poderia provocar queimaduras na pele.

Figura 10 – Moldes de PVC para conformação dos corpos de prova



Fonte: Autor, (2017)

Os moldes foram selados com filme fino de polietileno e em seguida submetidos a cura, em uma temperatura de aproximadamente de 50°C na estufa, por um período de 7 e 15 dias. Para cada idade de cura foram confeccionados 2 corpos de prova para ambas as formulações. Após o tempo de cura os corpos de prova foram desmoldados e medidos, conforme mostra a Figura 11.

Figura 11 – Medição dos corpos de prova



Fonte: Autor, (2017)

Os corpos de prova foram, então, submetidos a diferentes ensaios para avaliação e caracterização do produto obtido.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS E DAS AMOSTRAS GEOPOLIMÉRICAS

As matérias primas utilizadas na síntese geopolimérica foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: Espectroscopia de Florescência de Raios-X (FRX), Difractometria de Raios-X (DRX). Os geopolímeros produzidos, foram caracterizados mineralogicamente por DRX e analisados microestruturalmente por MEV e EDS, foram também caracterizados mecanicamente analisando sua resistência à compressão.

##### 4.4.1 Espectroscopia de Florescência de Raios-X (FRX)

A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) é uma técnica analítica não destrutiva usada para identificar e determinar as concentrações dos elementos presentes nos sólidos, nos pós e nos líquidos. A FRX é capaz de medir qualitativamente, quantitativamente e semi quantitativamente todos os elementos. A análise química é útil para o conhecimento da composição de uma determinada matéria prima. (SANTOS, GAMA, *et al.*, 2013).

O método de FRX foi utilizado para quantificar os elementos presentes no metacaulim, filito e EFEA. 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. Através dos resultados desta análise foi possível estimar a quantidade disponíveis de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentes nas matérias primas para submeterem a ativação alcalina e conseqüentemente, a formação da estrutura geopolimérica.

##### 4.4.2 Módulo de ruptura à compressão

A determinação do módulo de ruptura à compressão (MRC) expressa a resistência mecânica à compressão dos corpos de prova cilíndricos. Os procedimentos deste ensaio seguiram a norma ASTM C133-97 e foram realizados na Prensa elétrica hidráulica digital I-3025-B com capacidade de 100T da marca CONTENCO (Figura 12). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção Civil do Instituto Federal do Pará – IFPA

Figura 12 – Prensa elétrica hidráulica digital I-3025-B



Fonte: Autor, (2017)

Foram avaliadas as resistências à compressão dos geopolímeros sintetizados a partir do metacaulim, filito e a EFEA, curados por 7 e 15 dias. Este ensaio foi realizado em torno de 2 horas após a retirada das amostras da estufa, logo após os corpos de prova foram medidos e lixados até obtenção de superfícies lisas e planas.

#### 4.4.3 Difratometria de raios-X

A Difratometria de raios-X (DRX) é uma técnica de caracterização mineralógica de materiais muito utilizada para identificação das espécies de minerais presentes e também permite estudar as características cristalográficas destes minerais e, com o uso de software, quantificar cada espécie mineral. Além disto, é possível analisar a microestrutura dos materiais por meio de informação sobre orientação e tamanho dos cristais, parâmetros de rede, tensões internas, identificação de fases, entre outras possibilidades (MELO, 2011).

Os dados de difração de raios-X foram obtidos utilizando-se um difratômetro modelo MINIFLEX600 da marca RIGAKU (Figura 13). O detector utilizado foi do tipo RTMS, *X'Celerator*. A aquisição de dados foi feita com o software *X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software *X'PertHighScore* versão 2.1b, da *PANalytical*. O equipamento utilizado pertence ao Instituto de Geociências e Engenharias da Unifesspa.

Figura 13 – Difratoro de raios-X



Fonte: Autor, (2017)

#### 4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

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 (SILVA, 2016).

A técnica EDS consiste numa análise de espectroscopia, que é usualmente apresentada juntamente com a microscopia eletrônica de varredura pela sua disponibilidade nestes equipamentos. Os microscópios eletrônicos de varredura podem possuir equipamento de microanálise acoplado permitindo a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de micrometros. As informações, qualitativas, sobre os elementos presentes são obtidas pela captação dos raios-X característicos resultantes da interação do feixe primário com a amostra. Além da identificação mineral, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, gerando mapas composicionais de elementos desejados (LASMAT, 2015).

O equipamento utilizado foi o MEV e EDS TM 3000, Hitachi, como mostra a Figura 14 a seguir:

Figura 14 – Microscópio Eletrônico de Varredura



Fonte: Autor, (2017)



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

#### 5.1.1 Análise química

Segundo Moura, (2014) o conhecimento da composição química dos precursores geopoliméricos é de extrema importância para que se possa calcular as quantidades relativas de Si/Al na dosagem adotada. A composição dos principais óxidos encontrados através da fluorescência de raios-X no metacaulim, filito e EFEA estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química do metacaulim, filito e EFEA

| <b>Óxidos (%)</b>                  | <b>Metacaulim</b> | <b>Filito</b> | <b>EFEA</b> |
|------------------------------------|-------------------|---------------|-------------|
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 51,54             | 55,95         | 14,85       |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 34,92             | 21,67         | 6,02        |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,54              | 9,3           | 43,67       |
| <b>CaO</b>                         | -                 | -             | 23,56       |
| <b>MgO</b>                         | -                 | 1,13          | 4,42        |
| <b>MnO</b>                         | -                 | -             | 3,96        |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             |                   |               | 0,15        |
| <b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | -                 | -             | 1,18        |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | -                 | 0,08          | 0,92        |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 0,37              | 0,86          | 0,57        |
| <b>SO<sub>3</sub></b>              |                   | -             | 0,49        |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 0,06              | 5,05          | -           |
| <b>ZnO</b>                         | -                 | -             | 0,11        |
| <b>Outros</b>                      | -                 | 0,2           | -           |

Fonte: Autor, (2017)

As matérias primas apresentaram como constituinte básico os óxidos de silício, alumínio e cálcio, seguido do óxido de ferro III na EFEA. Outras proporções menores de óxidos de sódio, titânio, potássio, cromo, zinco, manganês e magnésio foram encontradas.

O metacaulim apresentou um alto teor de sílica e alumina. Observa-se 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.

O filito mostrou-se rico em óxido de silício (55,95 %), apresentando também um teor relativamente significativo de óxido de alumínio (21,67 %), fato que enalteceu a sua combinação com o metacaulim. Outros componentes apresentaram percentuais inferiores.

A escória de forno elétrico a arco (EFEA) mostrou-se com um elevado teor de óxido de ferro (43,67%), mostrou também valores significativo de óxidos de cálcio (23,46 %) e silício (14,85%), valores menores de óxido de alumínio (6,02 %), dentre outros, como óxidos de sódio, titânio, potássio, cromo, zinco, manganês e magnésio.

Tendo base dos teores dos óxidos analisados, foram feitos os cálculos das razões molares dos geopolímeros sintetizados, atingindo valores de 3.63, 3.66 e 3.69 para as formulações FI, FII, FIII, respectivamente. Davidovits, (1988), indica que as razões molares ideais para a produção de geopolímeros variam de 3,0 a 5,5.

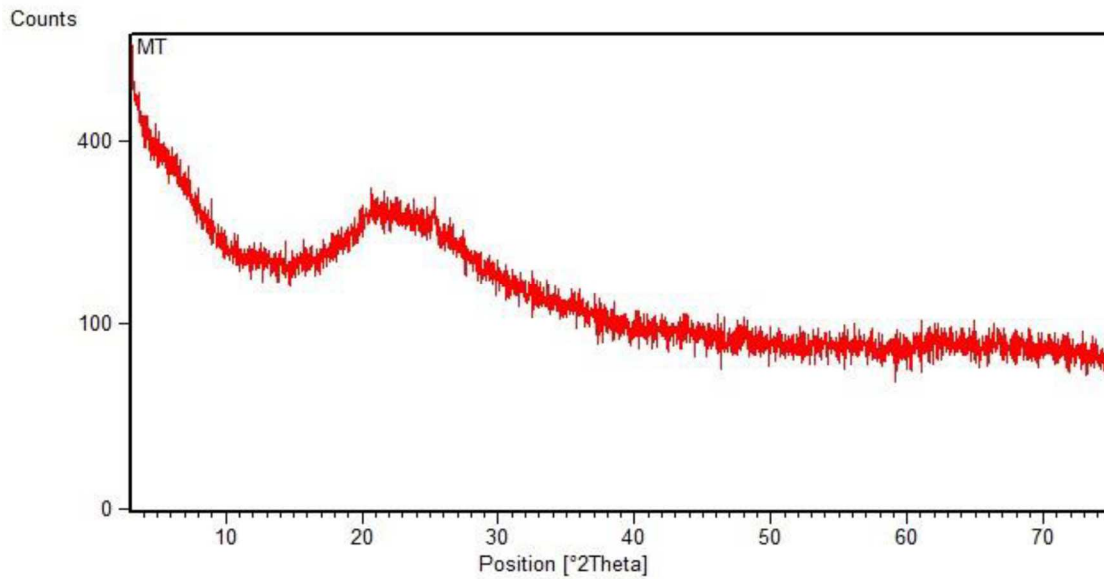
### **5.1.2 Análise mineralógica**

Para a produção de geopolímeros a fase amorfa presente na matéria prima é de suma importância, pois é esta fase que apresenta energia armazenada na estrutura, facilitando a reticulação da mesma (MOURA, 2014).

Nesse sentido após a calcinação das matérias primas, caulim e filito, a 600 °C por 4 horas, foram feitos os drx para a análise do comportamento amorfo das mesmas. Ressaltando que não foi feita a calcinação na escória de forno elétrico à arco (EFEA) por já possuir um caráter amorfo

A Figura 15 apresenta o difratograma de raios-X do metacaulim, o qual após a calcinação caracterizou-se como um material com estrutura predominantemente amorfa.

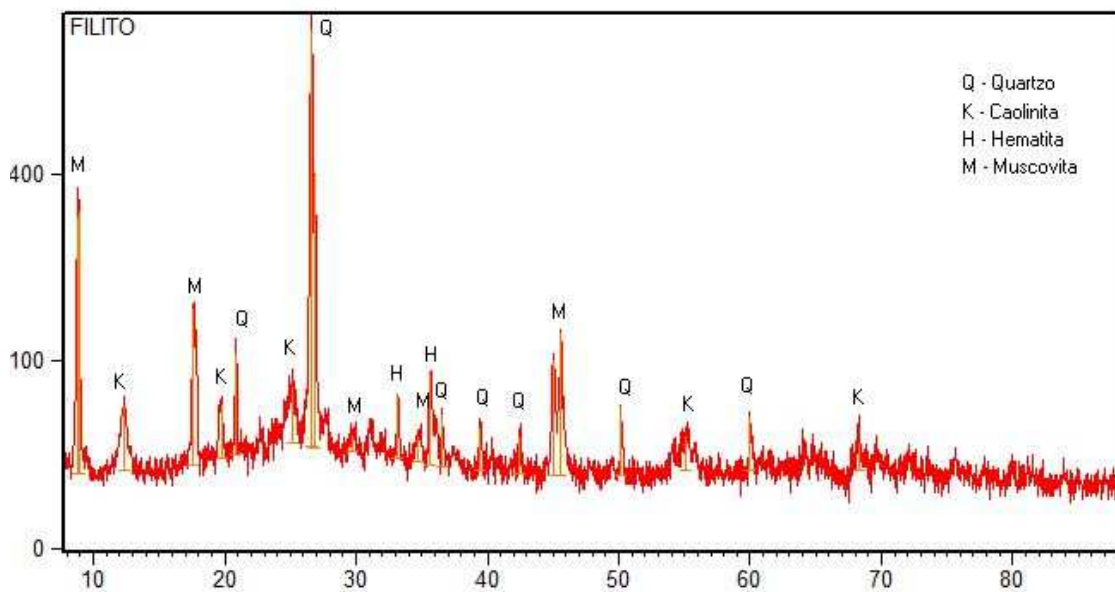
Figura 15 – Difratoograma de raios-X do metacaulim



Fonte: (MOURA, 2014)

A Figura 16 mostra o difratograma de raios-X do filito calcinado a 600 °C, que revela a presença de picos característicos, de muscovita e quartzo. Verificaram-se também picos de bastante intensidade de minerais como hematita e caolinita.

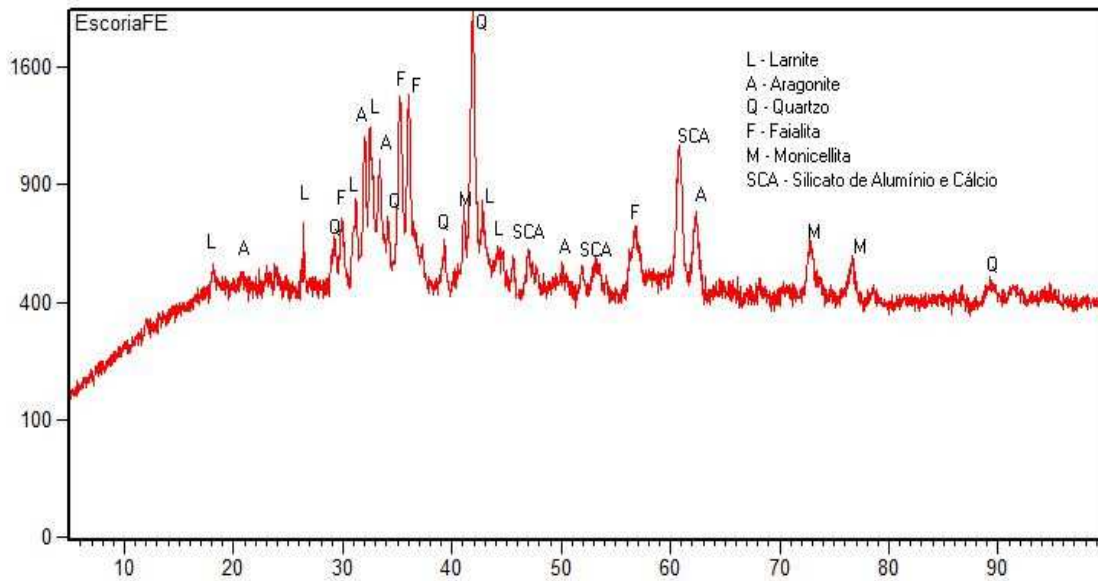
Figura 16 – Difratoograma de raios-X do filito calcinado



Fonte: Autor, (2017)

A Figura 17 mostra o difratograma da EFEA nele revela a presença de picos de bastante intensidade de minerais tais como quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), Aragonita [ $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ ], Larnite ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), Faialita [ $\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$ ], Monticellita ( $\text{CaMgSiO}_4$ ) e o Silicato de Alumínio e Cálcio [ $\text{Ca}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{11})$ ].

Figura 17 – Difratograma de raios-X da EFEA



Fonte: Autor, (2017)

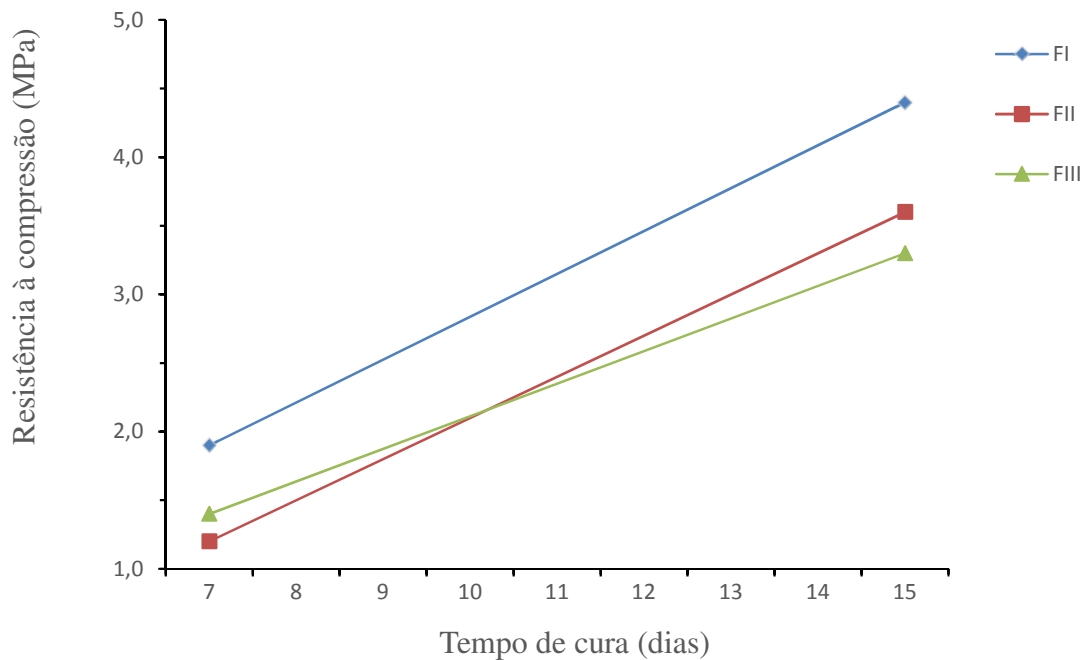
## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS GEOPOLIMÉRICAS

### 5.2.1 Módulo de resistência à compressão

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

A Figuras 18 apresenta os resultados da resistência à compressão das formulações dos geopolímeros produzidos e curados por 7 e 15 dias em estufa a 50 °C.

Figura 18 – Módulo de ruptura das amostras geopoliméricas



Fonte: Autor, (2017)

Os valores das resistências à compressão são representados por meio do valor médio obtido para 2 corpos de prova cilíndricos de 2,5 cm de diâmetro por 5 de altura.

A Formulação I (FI), foi a que apresentou os melhores resultados dentre as três formulações, apresentando valores médios de 1,9 MPa com 7 dias de cura e 4,4 MPa com 15 dias de cura. Vale ressaltar que essa formulação contém 30 % de caulim e 60% de filito e 10 % de EFEA, conforme a Tabela 03.

As formulações 2 e 3, (FII e FIII) apresentaram valores menores de resistência em torno de 1,2 e 1,4 MPa com 7 dias de cura, tendo um aumento com 15 dias de cura, com médias de 3,6 e 3,30 MPa, respectivamente, quando comparados a FI.

Através destes resultados nota-se que com o aumento do teor de escória, nas formulações II e III (20 e 30% de EFEA, respectivamente), houve uma queda nas resistências, em comparação com a formulação I, (10 % de EFEA). Isso pode ter ocorrido devido à grande quantidade de ferro em forma de óxido presente na escória (43,67 %), como mostra a análise química da Tabela 3. Portanto supõe-se que o ferro, provocou a não dissolução das matérias primas na reação (acarretando uma estrutura mais heterogênea), ou seja, ocorreu uma baixa

geopolimerização, e isso é devido ao ferro impedir que as cadeias geopoliméricas se formem competindo com o sódio e o cálcio.

Na literatura constam resultados de resistência à compressão de materiais geopoliméricos com resistências superiores as adquiridas nesta pesquisa, porém, segundo Santa, (2012) altas resistências são adquiridas em argamassas e concretos geopoliméricos, enquanto que para pastas geopoliméricas a resistência mecânica é significativamente menor.

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.

Silva, (2014) obteve resultados de resistência à compressão de 15 MPa em 15 dias de cura, utilizando geopolímero produzidos a base de metacaulim e filito, usando como ativador NaOH com concentração de 10 M.

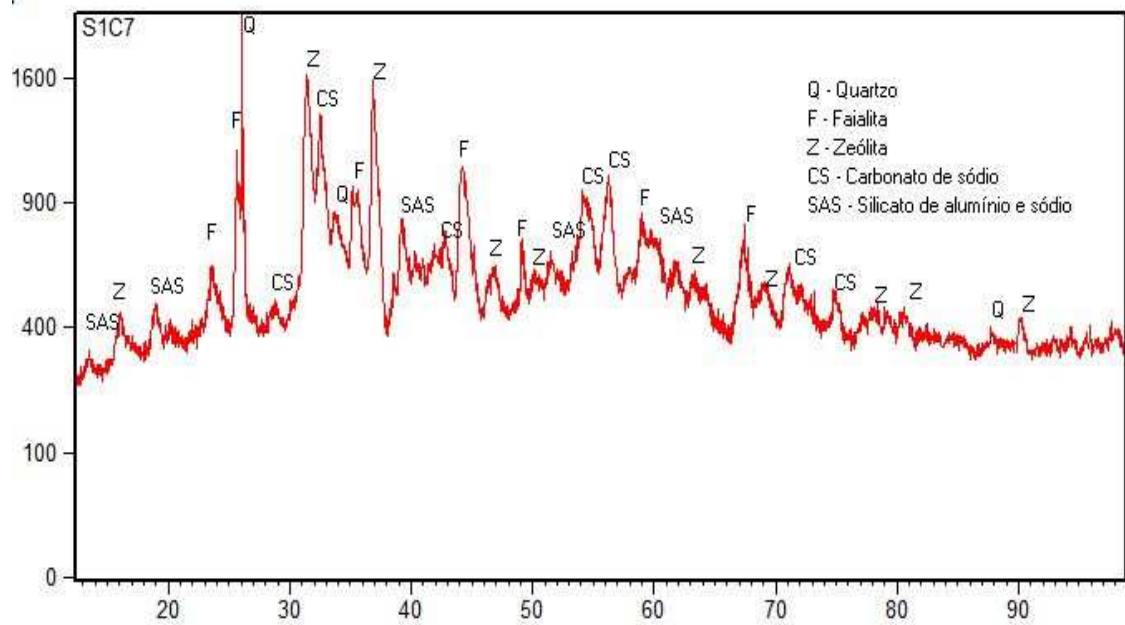
A alta concentração molar do hidróxido de sódio a 14M, utilizado na síntese das pastas geopoliméricas, também pode ter contribuído para o declínio das resistências com o aumento da concentração de EFEA. Silva, Pereira, *et al.*, (2014) afirmam que a concentração da solução de NaOH influencia diretamente na velocidade de ganho de resistência, uma vez que afeta a taxa e a quantidade de dissolução da escória. Eles utilizaram para a produção do geopolímero, escória, metasilicato de sódio, solução de hidróxido de sódio na concentração (6, 8 e 10 M) e água destilada. Onde obteve maior resistência de 3,54 MPa em 7 dias de cura usando o NaOH a 6M.

Comparado ao cimento Portland comum, onde 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), os geopolímeros obtidos nesta pesquisa se encontram a baixo das recomendações mínimas de resistência, para cimentos estruturais.

### **5.2.2 Análise mineralógica**

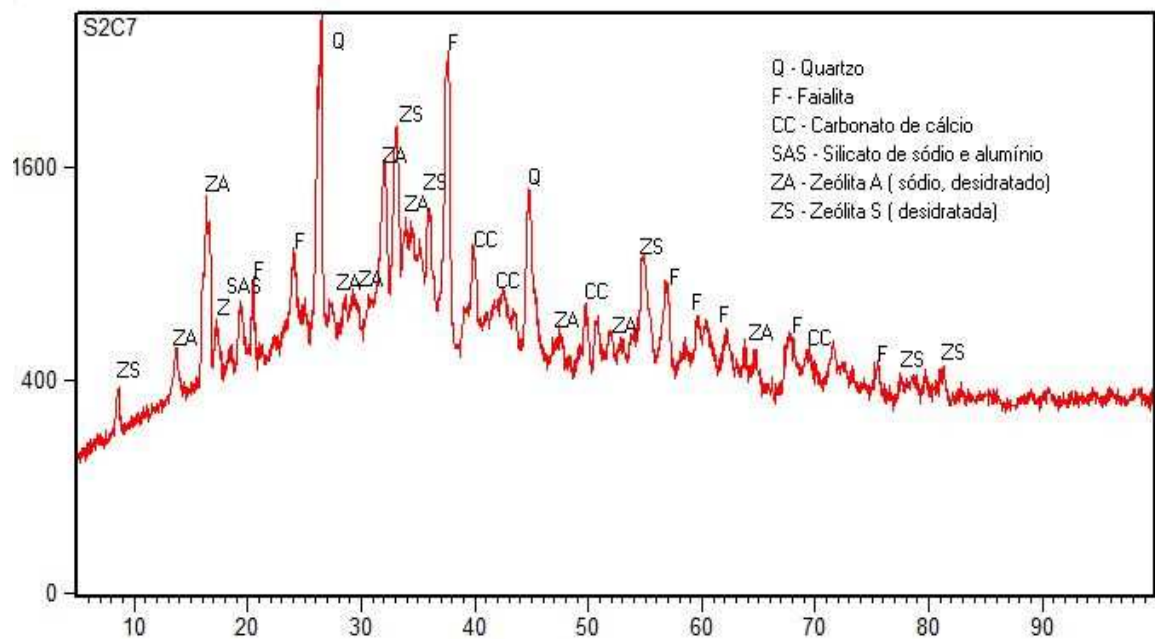
Nas Figuras 19, 20 e 21 são apresentados os difratogramas de raios-X dos geopolímeros obtidos. As amostras analisadas foram dos geopolímeros produzidos e curados por 15 dias em estufa a 50 °C. Neles é possível observar um caráter predominantemente amorfo, com picos de cristalinidade em todas as formulações.

Figura 19 – Difratoograma de raios-X da Formulação I



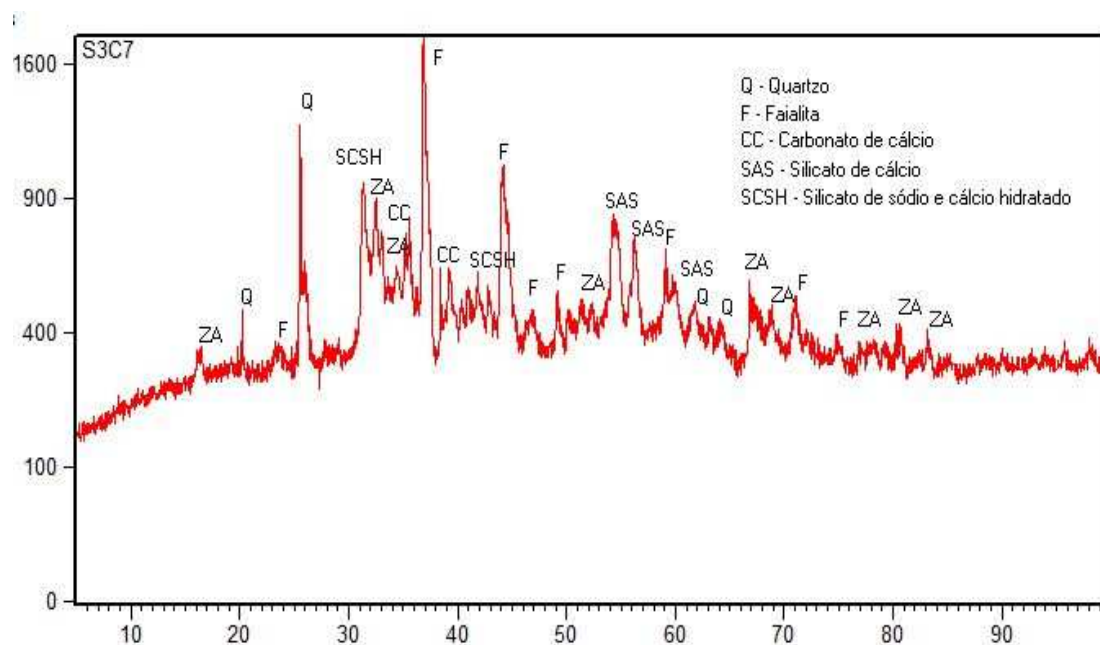
Fonte: Autor, (2017)

Figura 20 – Difratoograma de raios-X da Formulação II



Fonte: Autor, (2017)

Figura 21 – Difratoograma de raios-X da Formulação III



Fonte: Autor, (2017)

Os difratogramas das Figuras 19 a 21 pode-se comparar os geopolímeros obtidos. Em todas as amostras foram verificados picos característicos de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e da Faialita [ $\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$ ], esses minerais já estavam presentes no material precursor, de acordo com a composição química, contida na Tabela 3, portanto não são produtos na síntese.

Os três difratogramas apresentam fases comuns de zeólitas. Nos difratogramas das Figuras 19 e 20, referentes as formulações FI e FII, respectivamente, nota-se a presença de um silicato de sódio e alumínio e na formulação III (Figura 21), silicato de cálcio e silicato de sódio e cálcio hidratado. A formulação I (Figura 19), apresenta picos de carbonato de sódio e as formulações II e III, apresentam a formação de carbonato de cálcio.

A presença em excesso da Faialita, mineral presente na EFEA, mostra que ele não participou na reação geopolimérica e pode ter se organizado na matriz do geopolímero como forma de inclusão, prejudicando assim a resistência mecânica do material.

Segundo Longhi, (2015), a formação de estruturas zeolíticas de reduzido ordenamento estrutural (ou de curto alcance), são dependentes de algumas condições de reação como temperatura, álcali cátion,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e água.

Maia (*et al.* 2007) diz que, do ponto de vista termodinâmico, a zeólita A é uma fase metaestável e tende a transformar em hidroxisodalita ao longo do tempo. Isto se deve com a velocidade que se processa a reação. Segundo Longhi (2015) sistemas de baixo Si favorecem a



formação de zeólitas e as de alto Si são mais resistentes à cristalização, de modo que a adição de silicato proporciona um sistema mais homogêneo.

A presença dos silicatos de sódio e alumínio nas formulações I e II, e silicato de cálcio na formulação III, mostra que houve pouca formação das cadeias geopoliméricas, visto que essas fases são características da geopolimerização. Isso refletiu diretamente na baixa resistência mecânica, considerando que a formulação I apresentou melhores valores de resistência, devido apresentar uma menor quantidade de material reagido. Com isso pode-se afirmar que as matérias primas podem não ter reagido totalmente, ou em maior quantidade com o hidróxido de sódio,

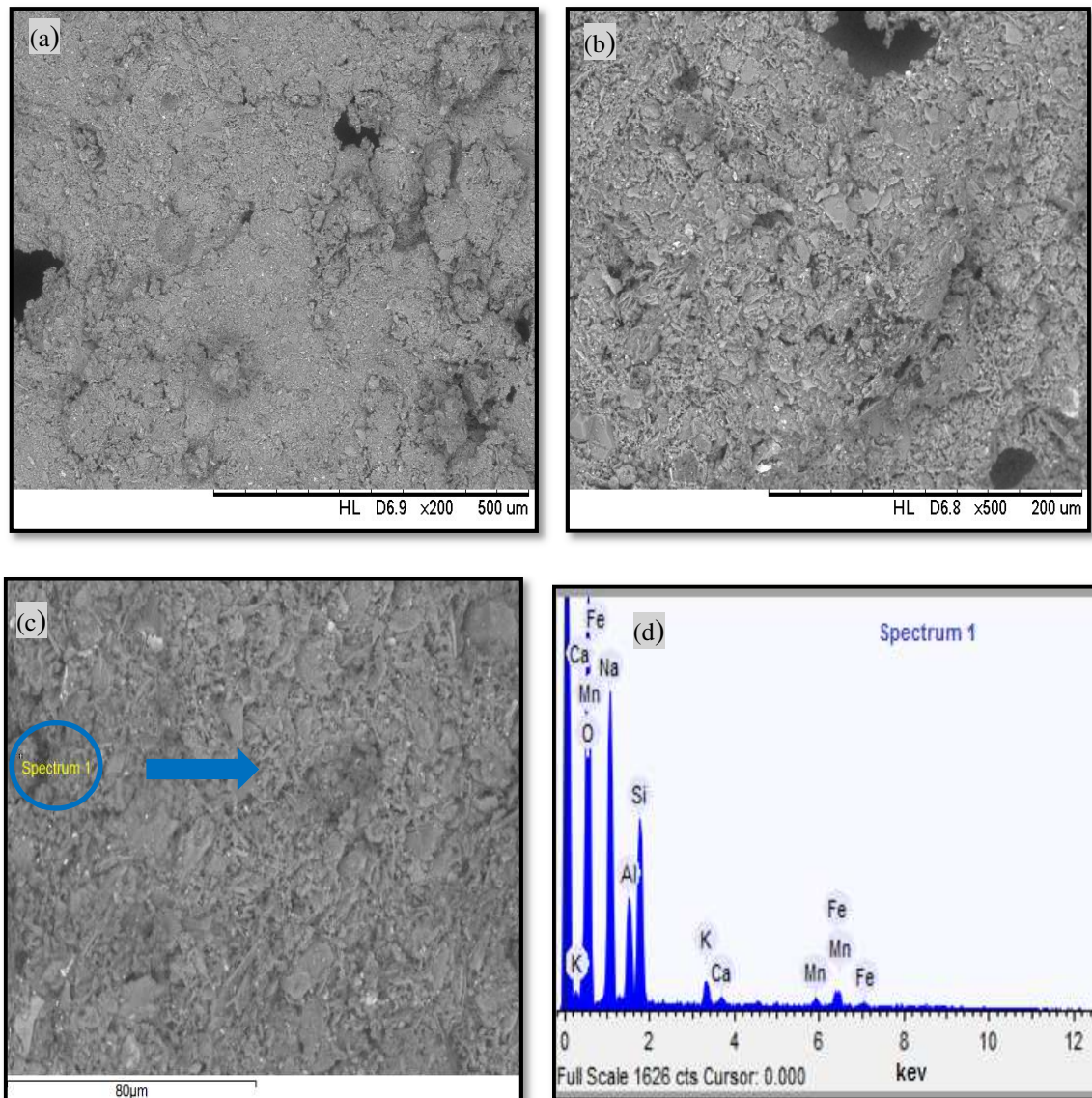
E por fim nota-se a fase carbonato de sódio [ $\text{Na}_2(\text{CO}_3)$ ], justificando também a ocorrência da efluorescência nesse material geopolimérico, e devido à grande quantidade de sódio que não reagiu para formar a estrutura geopolimérica, como também a presença no carbonato de cálcio [ $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ ] na formulação III, devido ao maior teor de EFEA, rica em cálcio.

### **5.2.3 Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite analisar o material em escala micrométrica, com isso é possível adquirir informações topográficas, bem como descrições físicas e mecânicas da microestrutura de materiais cristalinos e amorfos (SANTA, 2012). A técnica proporcionou um melhor estudo morfológico evidenciando regiões detalhadas do resultado o processo de geopolimerização, além de fornecer também, detalhes sobre os materiais que não participaram do processo de síntese.

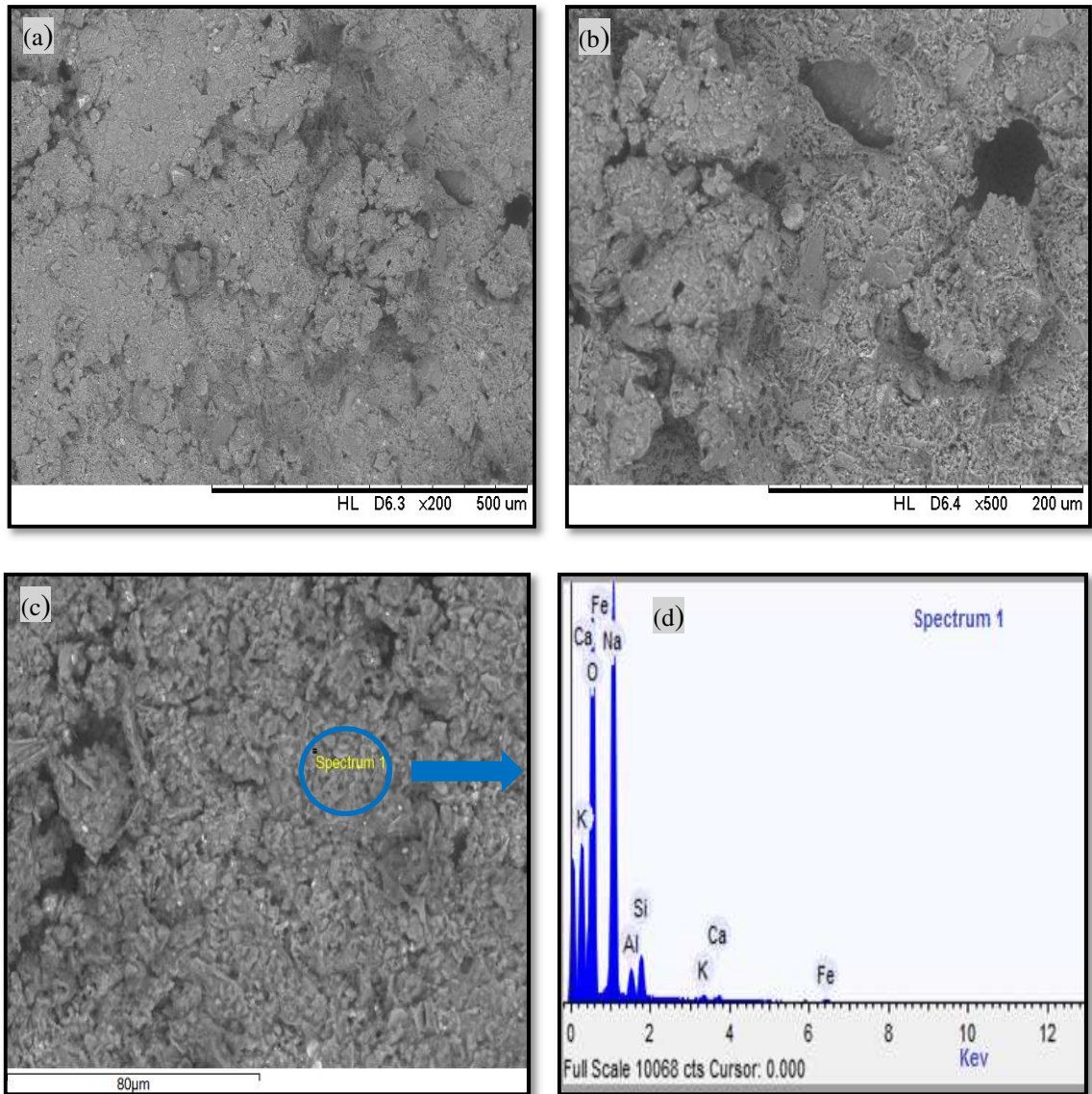
As Figuras.22, 23 e 24 apresentam as micrografias referente as Formulações I II e III, respectivamente, dos geopolímeros obtidos com 15 dias de cura com aumento de 200 vezes (a) e 500 vezes em (b),-realizado em amostras fraturadas.

Figura 22 – Micrografia obtidas em MEV, da Formulação I (a) 200 x (b) 500 x (c) superfície da amostra e (d) análise quantitativa por EDS (obtida da região demarcada)



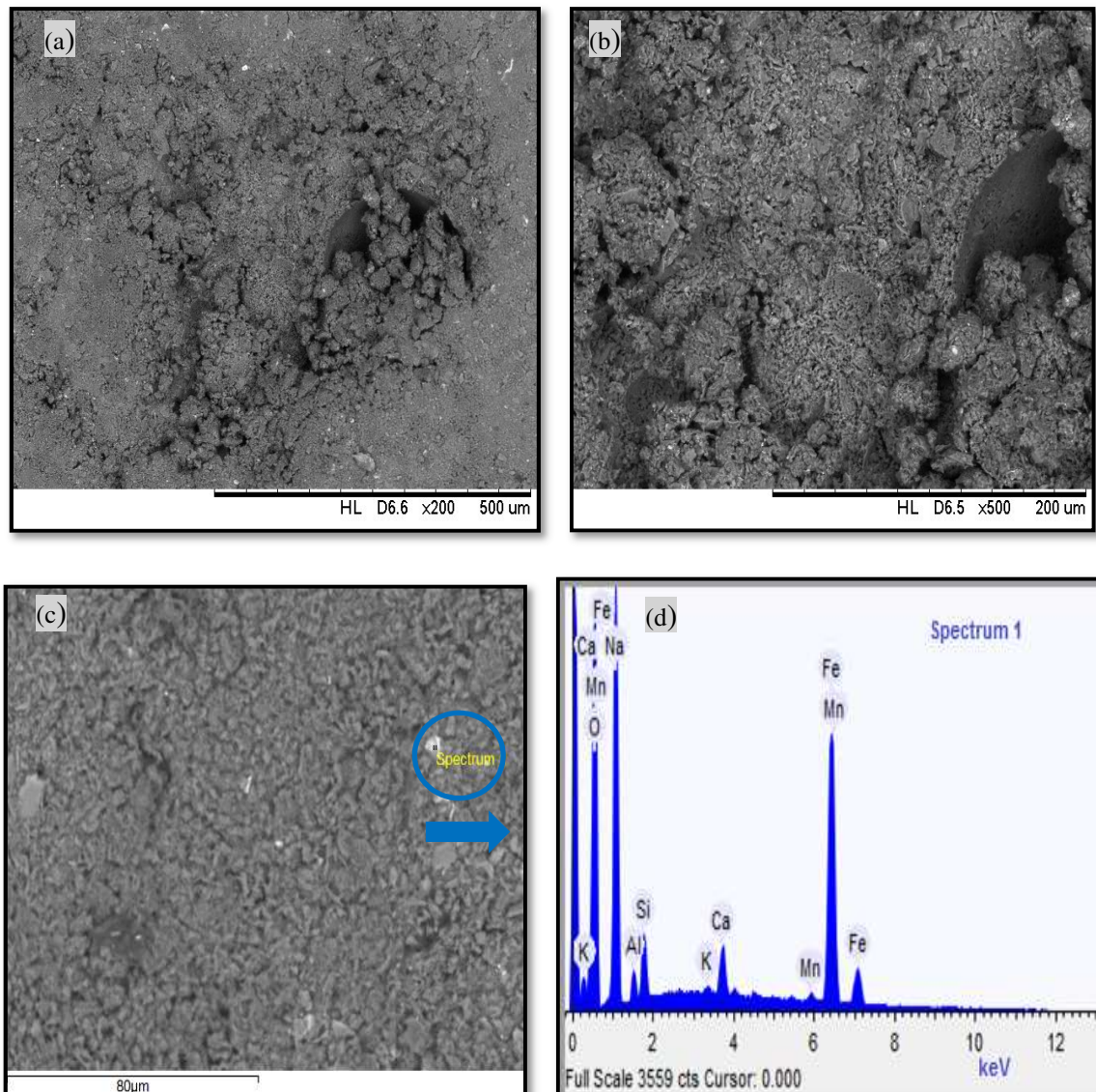
Fonte: Autor, (2017)

Figura 23 – Micrografia obtidas em MEV, da Formulação II (a) 200 x (b) 500 x (c) superfície da amostra e (d) análise quantitativa por EDS (obtida da região demarcada)



Fonte: Autor, (2017)

Figura 24 – Micrografia obtidas em MEV, da Formulação III (a) 200 x (b) 500 x (c) superfície da amostra e (d) análise quantitativa por EDS (obtida da região demarcada)



Fonte: Autor, (2017)

Analisando as micrografias é possível observar uma certa heterogeneidade. Isso pode ser caracterizado como os elementos dos minerais que não participaram da reação geopolimérica como o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e a faialita [ $\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$ ], que foram encontrados nas análises de DRX. Essa heterogeneidade contribui para a baixa resistência mecânica da matriz geopolimérica como constatado nos ensaios de compressão (Figura 18). Nota-se também vários poros ao longo da região. Os poros precisam ser controlados, pois, é através deles que a água penetra na estrutura, e a entrada da água seja por capilaridade ou absorção pode ser prejudicial para durabilidade do material (OLIVIA, SARKER e NIKRAZ, 2008). Eles também agem como concentradores de tensões e propagadores de trincas, que podem fragilizar a estrutura.

A Figura 22 (c) apresenta uma micrografia da superfície da amostra, onde é possível notar alguns pontos de carbonatação. A carbonatação é um processo que ocorre devido ao excesso de sódio que é arrastado para a superfície e em contato com o gás carbônico do ar, forma o carbonato de sódio. As análises de EDS das amostras apresentam os principais componentes químicos formadores da rede geopolimérica, Si e Al, entre outros elementos como o sódio que apareceu em grande quantidade, fato que ocorreu devido ao uso do hidróxido de sódio com alta molaridade (14 M).

Ao longo da superfície das amostras notou-se a presença de pontos brancos. Na Figura 20 (c) é feita análise do EDS em um desses pontos brancos, o gráfico do EDS na Figura 24 (d) mostra a presença de ferro, o qual está presente em grande quantidade na EFEA (43,67 %). Isso leva a afirmar que nesses pontos não houve a reação geopolimérica, o ferro então se comporta como uma inclusão na rede e contribui para a fragilização do material. Entretanto pode-se notar uma pequena homogeneidade nas micrografias, fator característico da formação das cadeias geopoliméricas, evidenciando que a utilização em grandes quantidades da escória de forno elétrico à arco na produção de pastas geopoliméricas, pode ter contribuído também para os baixos valores de resistência mecânica.

## 6 CONCLUSÕES

Nos ensaios de resistência a compressão das amostras geopoliméricas foi notado que quanto maior o tempo de cura maior foi a resistência em todas as formulações. Os ensaios foram analisados nos geopolímeros sintetizados com 7 e 15 dias de cura, em estufa a 50°C, e os resultados obtidos variaram entre 1,2 e 4,4 MPa. Sendo que a maior média de valores foi da Formulação I, com 10% de EFEA na composição, ou seja, substituindo proporcionalmente o filito pela EFEA nas Formulações II e III (20 e 30% de EFEA), e mantendo a de metacaulim (30%), a resistência foi menor.

Através das análises de DRX das matérias primas e dos geopolímeros foi mostrado que os minerais presentes na EFEA como o quartzo e principalmente a faialita, não participaram da síntese geopolimérica, pois todas as formulações apresentaram vários picos característicos desses minerais. Porém os difratogramas também evidenciaram a presença de zeólitas tipo A, fato que ocorre frequentemente em reações de geosíntese.

Nas micrografias de MEV e EDS, além de presença excessiva de sódio nas formulações, foram encontrados através da análise do EDS picos de elementos presentes na EFEA como cálcio, manganês e principalmente de ferro, o que já era esperado visto que esse tipo de escoria tem como característica uma alta concentração de óxido de ferro (43,67%), que não participou da reação, tornando a matriz heterogênea provocando uma baixa resistência mecânica. Foi encontrado também pontos de carbonatação no material causados pela efluorecência, visto que com o excesso de sódio houve reação com o gás carbônico do ambiente formando os carbonatos.

Portanto o trabalho teve como objetivo propor a formulação de um cimento geopolimérico usando resíduos sólidos do ambiente, contribuindo assim para diminuição da utilização de matérias primas não renováveis. Os materiais utilizados foram escolhidos baseando-se em suas composições químicas, critério essencial para síntese de geopolímeros. Após a caracterização dos geopolímeros obtidos, a pesquisa concluiu, que o metacaulim, o filito e a EFEA estão aptos a serem utilizados na geosíntese. Entretanto o uso do hidróxido de sódio a 14 M, pode ter contribuído para as baixas resistências mecânicas, visto que nas micrografias de MEV e EDS, o sódio foi presente em grande quantidade na matriz, e não participou efetivamente da síntese.

Mas apesar dos resultados, os objetivos iniciais propostos foram alcançados, sendo que a aplicabilidade estrutural não deve ser cogitada, pois, segundo 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. Neste caso, sugere-se a aplicação destes geopolímeros em outras instâncias, tais como adsorventes, catalizadores, argamassas, etc.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7215 Cimento Portland-Determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro. 1996.

BARROSO, M. D. D. B. **Desenvolvimento de compósitos com matriz de geopolímeros reforçados com partículas de quasicristais AlCuFe**. 2009. Tese (Doutorado) - Programa de Pós - Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2009.

BIGNO, I. C. **Geopolímeros à base de resíduos agrícolas e agroindustriais**. 2008. 280 p. Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry and Properties**. Proceedings of the Geopolymer 88, v. 1, p. 25-48, 1988.

DAVIDOVITS, J. **Properties of geopolymer cements**. Proceedings of the First International Conference Alkaline Cements and Concretes, Ucrânia, 1994. 131-149.

DAVIDOVITS, J. **30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications**. Market Trends and Potential Breakthroughs. Conference Geopolymer 2002, Melbourne, 28-29 October 2002.

DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVICS, M. **Geopolymer: Ultra-high Temperature Tooling Material for the Manufacture of Advanced Composites**. Geopolymer Tooling Material, Sampe, v. 2, p. 1939-1949, 1991.

GARZÓN, E. . et al. **Phyllites used as waterproofing layer materials for greenhouses crops in Spain: multivariate statistical analysis applied to their classification based on x-ray fluorescence analysis**. X-ray Spectrometry, v. 38, p. 429-438, 2009.

GEO-POL. **Origem do cimento geopolimérico**. Geo - Pol, Cimento Geopolimérico, 2000. Disponível em: <<http://www.geopolimero.com.br/default.asp?area=01>>. Acesso em: 04 janeiro 2017.



GRAFFITTI, D. F. **Avaliação do Teor de Cal Livre em Escória de Aciaria Elétrica**. 2002. 114 p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2002.

GRANIZO, M. L. **Activación Alcalina de Metacaolin: Desarrollo de Nuevos Materiales Cementantes**. 1988. Tese de Doutorado, Universidade Autónoma de Madrid, Madrid, Espanha, 1988.

LASMAT. **Laboratório de Análise e Caracterização de Superfícies e Materiais**. Biomaterial.com, 23 mar. 2015. Disponível em: <<http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part01.pdf>>. Acesso em: 23 fev. 2017.

LONGHI, M. A. **Alcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo**. 2015. 182p. Dissertação de Mestrado de Universidade Federal do Rio Grande do sul-UFRGS, Porto Alegre-RS, 2015.

MAURY, M. B.; BLUMENSCHEN, R. N. **Produção de cimento: Impactos à saúde e ao meio ambiente**. Sustentabilidade em Debate, Brasília, v. 3, n. 1, p. 75-96, jan/jun 2012.

MEDINA, E. A. **Pozolanicidade do metacaulim em sistemas com cimento Portland e hidróxido de cálcio**. 2011. 134 p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil, São Paulo, SP, 2011.

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

MENDONÇA, R.; RODRIGUES, G. **Uso adequado da escória de aciaria – parte 1**. Siderurgia Brasil, n. 47, p. 3, Outubro 2008.

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

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

OLIVIA, M.; SARKER, P.; NIKRAZ, H. **Water Penetrability of Low Calcium Fly Ash Geopolymer Concrete**. Conference on Constitution and Building Technol International, Australia, 2008. 14p.

OSÓRIO, P. D. L. **Concepção de um saferoom anti-tornado em betão geopolimérico**. 2006. 228 p. Dissertação Mestrado em Engenharia Civil - Opção de Materiais e Reabilitação da Construção. Universidade de Minho, Portugal, 2006.

PEREIRA, D. S. T.; SILVA, F. J.; THAUMATURGO, F. J. **Concreto de Cimento Geopolimérico Reforçado com Fibras de Aço**. Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, 2006. 12p.

PINTO, A. T. **Sistemas iigantes obtidos por activação alcalina**. 2004. 456 p. Tese (Doutorado) - Universidade do Minho, Escola de Engenharia Portugal, Minho, Portugal, 2004.

PINTO, A. T. **Introdução ao Estudo dos Geopolímeros**. Geo-Pol, 2006. Disponível em: <<http://www.geopolimero.com.br/>>. Acesso em: 03 jan. 2017.

RAMOS, F. M.; POLISSENI, A. E.; FREESZ, J. W. S. **Gestão ambiental da escória de aciaria**. Portal Metálica, 1988. Disponível em: <[www.metalica.com.br/gestao-ambiental-da-escoria-de-aciaria](http://www.metalica.com.br/gestao-ambiental-da-escoria-de-aciaria)>. Acesso em: 03 janeiro 2017.

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

RIBEIRO, A. P. et al. **Caracterização físico-química de filitos brancos da região de Itapeva, SP**. Congresso Brasileiro de Cerâmicas , São Pedro, 31 Maio 2000. 13p.

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.** 2012. 135 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2012.

SANTOS, E. S. et al. **Espectroscopia de Fluorencência de raios-X na determinação de espécies químicas.** Enciclopédia Biosfera, 20 p., 2013.

SHVARZMAN, E. A. **The efect of delhydroxylato/amorphization degree im pozzlanic activy of kaolinite.** Cement and Concrete Research, v. 33, p. 405-416, 2003.

SILVA, K. D., RABELO, A. A., FAGURY NETO, E. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de filito e caulim do estado do Pará.** 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá-MT, 09 a 15 de novembro de 2014. 8p.

SILVA, K. D. **Obtenção de geopolímero a partir de filito e caulim reforçado com fibras naturais da Amazônia.** 2016. 53 p. Trabalho de conclusão de curso - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, PA, 2016.

SILVA, M. A. et al. **Influência da concentração de hidróxido de sódio na síntese de geopolímero usando a escória como precursor.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 19 a 22 outubro 2014. 8p.

SWANEPOEL, J. C.; STRYDOM, A. C. **Utilisation of fly ash in a geopolymeric material.** Applied Geochemistry, South Africa, v. 17, p. 1143–1148, 2002.

VALERA, T. S.; RIBEIRO, A. P.; VALENZUELA DAIZ, F. R. **The effect of phyllite as a filler for PVC plastisols.** Annual Technical Conference Society of Plastics Engineers, v. 60, n. 3, p. 429-438, 2002.

VASSALO, E. A. S. **Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado.** 2013. 104 p. Dissertação (Mestrado)-Programa de Pós Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2013.