



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA-CCT  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE SERRAGEM DO GRANITO E  
DO BENEFICIAMENTO DO CAULIM UTILIZANDO ATIVAÇÃO  
ALCALINA.

**CIBELLE GUIMARÃES SILVA SEVERO**

CAMPINA GRANDE

2014

CIBELLE GUIMARÃES SILVA SEVERO

**RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE SERRAGEM DO  
GRANITO E DO BENEFICIAMENTO DO CAULIM  
UTILIZANDO ATIVAÇÃO ALCALINA**

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, em cumprimento uma das exigências para obter o Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

Orientador: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Agência Financiadora: CAPES-CNPQ

CAMPINA GRANDE

2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S498r Severo, Cibelle Guimarães Silva.  
Reciclagem de resíduos de serragem do granito e do beneficiamento do caulim utilizando ativação alcalina / Cibelle Guimarães Silva Severo. – Campina Grande, 2014.  
102 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves, Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes".  
Referências.

1. Blocos – Reciclagem de Resíduos. 2. Geopolimerização.  
3. Condições de Cura. 4. Condições de Durabilidade. I. Neves, Gelmires de Araújo. II. Menezes, Romualdo Rodrigues. III. Título.

CDU 666.71(043)

RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE SERRAGEM DO GRANITO E DO  
BENEFICIAMENTO DO CAULIM UTILIZANDO ATIVAÇÃO ALCALINA.

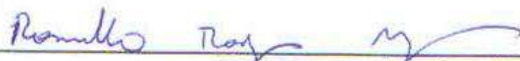
**CIBELLE GUIMARÃES SILVA**

e Aprovada em 27/02/2014 pela banca examinadora constituída dos seguintes  
membros:



---

Dr. Gelmires de Araújo Neves  
(Orientador)  
UAEMa/UFCG



---

Dr. Romualdo Rodrigues Menezes  
(Orientador)  
UAEMa/UFCG



---

Dr.ª Lisiane Navarro de Lima Santana  
(Examinadora Interna)  
UAEMa/UFCG



---

Dr. Normando Perazzo Barbosa  
(Examinador Externo)  
UAEC/UFPB



---

Dr.ª Lêda Christiane de Figueiredo Lopes Lucena  
(Examinadora Externa)  
UAEC/CTRN



---

Dr. Reginaldo Severo de Macedo  
(Examinador Interno)  
UAEMa/UFCG

*“Não sei tudo... mas, não  
há nada no mundo que não seja  
capaz de aprender”.*  
*(Cibelle Guimarães)*

*“Ando devagar  
Porque já tive pressa  
E levo esse sorriso  
Por que já chorei demais  
Hoje me sinto mais forte  
Mais feliz quem sabe  
Só levo a certeza  
De que muito pouco sei  
Ou nada sei”  
(Almir Sater)*

## AGRADECIMENTOS

À Deus pelo seu amor, e por me permitir acreditar nos sonhos, provando que posso torná-los realidade, pela força que me faz acordar todos os dias e entender que momentos difíceis existem para serem superados com sabedoria e maturidade.

A minha família, em especial aos meus pais, por todo exemplo de dignidade e perseverança.

Ao meu esposo (Allysson), por todo companheirismo, apoio, compreensão, paciência, ajuda e amor despendido aos meus dias.

Aos meus orientadores Prof.Dr. Gelmires e Prof.Dr. Romualdo, pelos conceitos transmitidos, conselhos, incentivos e convivência que promoveram o meu amadurecimento profissional.

Aos estagiários Enoque e André por todo apoio nos ensaios executados.

As minhas amigas Bruna, Izabelle, Danúbia, Suelen Lisboa, Suelen Figueirêdo e Loredana por tornar os dias de trabalho mais prazerosos, e pela disposição em ajudar sempre que necessário.

Ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais –PPGCMat da UFCG pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

Aos amigos e funcionários do Laboratório de Tecnologia de Materiais e do Laboratório de Reciclagem de Materiais, pela amizade e pelo apoio na realização da caracterização dos materiais.

A todos os demais que, direta ou indiretamente, apoiaram e contribuíram na composição dessa tese.

## RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE SERRAGEM DO GRANITO E DO BENEFICIAMENTO DO CAULIM UTILIZANDO ATIVAÇÃO ALCALINA

### RESUMO

A indústria da construção civil é responsável por fortes impactos gerados ao meio ambiente. Uma alternativa para atenuar essa problemática é a incorporação de materiais alternativos em substituição aos convencionalmente utilizados, como por exemplo, o cimento Portland. Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de sistemas geopoliméricos para a composição de blocos, utilizando resíduos das indústrias do beneficiamento do caulim e do granito. Inicialmente foi realizada a caracterização dos resíduos por meio da fluorescência de raios X, granulometria à laser, difração de raios X e análise térmica. Determinou-se a quantidade adequada de água para formulação das composições utilizando um planejamento experimental tipo simplex centrado. Em seguida, foram analisadas a influência das condições de cura utilizando estufa nas temperaturas de 60°C e 100°C e a temperatura ambiente, por meio do mesmo planejamento experimental. Os materiais foram submetidos à caracterização mecânica, com determinação da resistência à compressão, e caracterização microestrutural através da fluorescência de raios X, difração de raios X, análise térmica e porosimetria à laser. A última etapa envolveu a análise do comportamento de durabilidade e envelhecimento dos corpos produzidos, utilizando a exposição ao meio ambiente e à nevoa salina, ensaios de molhagem e secagem e imersão em HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os materiais produzidos com os resíduos apresentaram resistência à compressão mecânica de até 8MPa com relação aos convencionais. Os corpos que apresentaram melhor comportamento mecânico foram aqueles com elevada quantidade de resíduo de caulim fino, apesar da maior quantidade de água necessária a sua confecção. Verificou-se que o tipo de ativador tem influência no comportamento mecânico dos materiais produzidos. Com relação à durabilidade dos materiais verificou-se que os expostos ao meio ambiente ativados com NaOH apresentaram um aumento de cerca 3% a resistência mecânica aos 60 dias de exposição, enquanto que com KOH houve uma redução de cerca de 6% nos 7 primeiros dias permanecendo estáveis durante os 60 dias analisados. Quando submetidos a névoa salina esse acréscimo foi de 7% para o NaOH e 1% para o KOH. Nos testes de molhagem e secagem o comportamento mecânico com NaOH apresentou um decréscimo até o 12º ciclo, aumentando em seguida, enquanto que o KOH perdeu resistência durante todos os ciclos. Já a imersão em ácidos, a ativação com NaOH apresentou perdas de resistência de 25% e com KOH esse valores chegaram até a 50%. A ativação com os dois ativadores os produtos apresentaram elevada perda de massa após imersão em ácido, no entanto, os valores foram inferiores aos observados na literatura em corpos contendo cimento Portland.

**Palavras-chave:** Geopolimerização, condições de cura e durabilidade.



# RECYCLING OF GRANITE SAWING WASTE AND KAOLIN PROCESSING USING ALKALINE ACTIVATION.

## ABSTRACT

The construction industry is responsible for strong impacts on the environment. An alternative to attenuate this problem would be the incorporation of alternative materials to replace the ones conventionally used, for example, the Portland cement. This study aims the development of geopolymeric systems for the composition of blocks, using industrial waste from the kaolin and granite processing industry. Initially the waste was characterized through X-ray fluorescence, particle size by laser, X-ray diffraction and thermal analysis. The proper amount of water for the formulation of the compositions was determined using a simplex centroid experimental design. Then, the influence of the curing conditions were analyzed using cures in an oven at temperatures of 60°C and 100°C and room temperature, through an experimental design type simplex centroid mixture design. The materials were submitted to mechanical characterization, with determination of the compressive strength, and microstructural characterization through X-ray fluorescence, X-ray diffraction, thermal analysis and laser porosimetry. The last stage involved the analysis of durability and aging behavior of the specimens produced, using environmental and saline mist exposure, wetting and drying tests and immersion in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The materials produced presented mechanical compression strength of up to 8MPa. The specimens that presented best mechanical behavior were the ones with high amounts of fine kaolin waste, despite the higher amount of water required in its production. It was verified that the type of activator has influence on the mechanical behavior of the produced materials. Regarding the durability of the materials it was verified that the materials activated with NaOH exposed to the environment presented an increase of 3% in the mechanical strength at 60 days of exposure, while with KOH remained stable. When submitted to saline mist the increase was of 7% for the NaOH and 1% for the KOH. In the wetting and drying tests the mechanical strength for NaOH presented a decrease until the 12<sup>th</sup> cycle, increasing thereafter, while the KOH lost strength during all cycles. In the immersion in acids, the activation with NaOH presented strength loss of 25% and with KOH these values reached 50%, with both activators the materials presented high mass loss after immersion in acid, however, the values were inferior to the ones observed in specimens containing Portland cement.

**Key-words:** geopolymeration, curing conditions and durability.

## SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
SUMÁRIO.....	iii
ÍNDICE DE TABELA.....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
1.0 INTRODUÇÃO.....	01
2.0 OBJETIVOS.....	03
3.0 REVISÃO LITERÁRIA.....	04
3.1 Resíduo da Indústria do Caulim.....	04
3.2 Resíduo da Indústria do Granito.....	05
3.3 Ativação Alcalina.....	06
3.3.1 Ativadores alcalinos .....	11
3.3.2 Durabilidade.....	13
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
4.1 Materiais.....	17
4.2. Metodologia.....	18
4.2.1 Beneficiamento dos Resíduos.....	19
4.2.2 Caracterização da Matéria-Prima e dos Corpos de Prova Obtidos.....	20
4.2.3 Calcinação do Resíduo de Caulim Fino.....	22
4.2.4 Determinação das composições.....	22
4.2.5 Confecção dos Corpos de Prova.....	25
4.2.6 Testes Preliminares de Ativação Alcalina.....	25
4.2.7 Análise da Influência das Condições de Cura.....	26
4.2.8 Análise do Envelhecimento e Durabilidade.....	29

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
5.1 Caracterização das Matérias Primas.....	30
5.2 Determinação das Composições.....	39
5.3 Testes Preliminares de ativação alcalina.....	48
5.4 Influência da Cura.....	51
5.5 Durabilidade.....	72
5.5.1 Durabilidade ao Meio Ambiente .....	72
5.5.2 Névoa Salina.....	76
5.5.3 Chuva Dirigida.....	80
5.5.4 Durabilidade ao ataque ácido.....	84
6.0 CONCLUSÕES .....	92
7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Solubilidade da sílica e da alumina em função do Ph (Marson 1966)	09
Figura 2: Relação entre a profundidade de carbonatação e resistência à compressão (A) e volume total de poros (B) pós-carbonatação de concretos álcali ativados, como uma função do conteúdo de metacaulim incorporado na amostra (Bernal <i>et al.</i> 2012).	16
Figura 3: Matéria-primas utilizadas na pesquisa (a) MK, (b) RCF, (c) RCG (d) RG.	17
Figura 4: Fluxograma referente às etapas da pesquisa.	18
Figura 5: Beneficiamento do RCF(a): secado em estufa á 60°C(b); destorroado no moinho de bolas (c) e em seguida peneirado(d)	19
Figura 6: Resíduo de granito in natura (a) e resíduo após moagem (b).	20
Figura 7: Esquema dos pontos utilizados no planejamento experimental.	23
Figura 8: Corpos de Prova.	25
Figura 9: Região da Superfície de Trabalho.	27
Figura 10: Análise Granulométrica das Matérias Primas Utilizadas.	32
Figura 11: Curva granulométrica do RCG.	35
Figura 12: Difração de raios X do RCFC (a) RCFC (b) MK(c) RCG(d) e RG(e)	36
Figura 13: Análise Térmica do RCF (a), RCFC (b), MK (c), RCG(d) e RG(e).	37
Figura 14: Valores previstos e curva de probabilidade normal para os resíduos de encolhimento retração linear.	41
Figura 15: Superfície de resposta de da % de água em função das quantidades relativas dos materiais (RCFC,RG,RCG)	42
Figura 16: Superfície de resposta de da % de água em função das quantidades relativas dos materiais (MK,RG,RCG)	43
Figura 17: Delimitação de uma possível área de trabalho para determinação das composições da argamassa.	45
Figura 18: Difrátogramas dos produtos geopoliméricos ativados na proporção molar 2Si 1Al 1Na/K.	48
Figura 19: DTA dos produtos geopoliméricos ativados na proporção molar 2Si	49

1Al 1Na/K.

Figura 20: Análise termogravimétricas dos produtos geopoliméricos ativados na proporção molar 2Si 1Al 1Na/K.	50
Figura 21: Gráfico de Pareto: Comportamento relativo dos materiais e suas interações na resistência a compressão para misturas ativadas com NaOH e KOH em diferentes condições de cura.	54
Figura 22: Superfície de resposta da equação de delineamento para as condições de cura estudadas ativadas com NaOH e KOH.	60
Figura 23: Progresso da eflorescência dos corpos de prova submetidos à cura a temperatura ambiente ao 1º e 10º dia de exposição.	65
Figura 24: Difractogramas dos produtos geopoliméricos nas composições RCFC68 e RCG68 ativados com NaOH e KOH .	67
Figura 25: Análise térmica dos produtos geopoliméricos nas composições PO ativadas com NaOH(a) e KOH(b) na condição de cura A e PO ativadas com NaOH(c) e KOH (d) na condição de Cura B.	68
Figura 26: Curvas de intrusão cumulativa e diferencial para as composições PO ativadas com NaOH(a) e KOH(b) e RCG68 ativadas com NaOH(d) e KOH(c).	70
Figura 27: Comportamento mecânico dos produtos ativados alcalinamente expostos ao ambiente no decorrer do tempo (dv-desvio padrão).	73
Figura 28: Perda de Massa dos produtos ativados alcalinamente expostos ao ambiente no decorrer do tempo.	74
Figura 29: Análise térmica dos produtos geopoliméricos expostos ao meio ambiente. (a)Curvas termogravimétricas (b) Curvas termodiferencial.	75
Figura 30: Difractogramas dos produtos geopoliméricos expostos ao meio ambiente por 60 dias	76
Figura 31: Resistência mecânica à compressão dos corpos de prova submetidos à névoa salina.	77
Figura 32:Perdas de massa para os produtos geopoliméricos submetidos a névoa salina.	77
Figura 33: Análise térmica dos produtos expostos a névoa salina no período de 7 e 60 dias. (a) NaOH-A ,(b) NaOH-B ,(c) KOH-b e (d) KOH-B	78
Figura 34: Difractogramas dos produtos expostos a névoa salina no período de 7 e	80

60 dias.

Figura 35: Comportamento Mecânico dos produtos geopoliméricos submetidos a ciclos	81
Figura 36: Perda de Massa dos produtos geopoliméricos submetidos a ciclos de molhagem e secagem pelo método de chuva dirigida.	82
Figura 37: Análise Térmica para os compostos ativados com NaOH e KOH curadas nas condições A e B.	83
Figura 38: Difractogramas dos produtos submetidos a chuva simulada após o 16º ciclo.	84
Figura 39: Resistência Mecânica de produtos ativados alcalinamente com NaOH(A) e KOH (B) imersos em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e HCl (dv-desvio padrão).	85
Figura 40: Perda de Massa de produtos ativados alcalinamente com NaOH (A) e KOH (B) imersos em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e HCl.	87
Figura 41: Análise térmica dos produtos geopoliméricos submetidos à imersão em HCl e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	88
Figura 42 :Difração de raio X para os produtos geopoliméricos curados nas condições A e B imersos em HCl e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	90

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Determinação da quantidade dos resíduos utilizados para produção das misturas.	24
Tabela 2: Condições de cura analisadas.	27
Tabela 3: Composições obtidas através do planejamento em rede simplex {3,2} com ponto central para as formulações	28
Tabela 4: Composição química das matérias primas.	31
Tabela 5: Análises granulométricas das matérias primas utilizadas.	32
Tabela 6: Distribuição Granulométrica do Tamanho de Partículas das Matérias Primas.	36
Tabela 7: Análise da Variância dos modelos de Regressão	40
Tabela 8: Equações correlacionando as quantidades de RCFC/MK, RCG e RG com a quantidade de água.	41
Tabela 9: Resultados da validação do modelo estatístico ( % Água).	44
Tabela 10: Resistência à compressão para diferentes traços e quantidade de ativador.	47
Tabela 11: Estatísticas relevantes da análise de variância da resistência à compressão para as várias condições de cura analisadas	51
Tabela 12: Modelos de Regressão para cada condição e suas respectivas equações de regressão.	53
Tabela 13: Resultados da validação do modelo estatístico.	59
Tabela 14: Análise química dos produtos geopoliméricos gerado pela ativação alcalina com NaOH e KOH.	66
Tabela 15: Resumo dos Resultados de Porosimetria.	72

## 1. INTRODUÇÃO

O crescimento da populacional junto as alterações no modo de vida da humanidade após a revolução industrial, vem desencadeando graves problemas ambientais, que vão desde o esgotamento dos recursos naturais, até a poluição do solo, ar e água.

A evolução da população e a forte industrialização ocorrida no século passado determinaram o crescimento vertiginoso de resíduos das mais diversas naturezas, biodegradáveis, não-biodegradáveis, recalcitrantes ou xenobióticos, que determinaram um processo contínuo de deterioração ambiental com sérias implicações na qualidade de vida do homem (Bidone & Povinelli, 1999).

De acordo com a Lei 12.305, na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, deve ser observada a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos. Sendo assim a destinação final desses dos resíduos deve ser proposta apenas quando a capacidade de reutilizar e reciclar for esgotada.

No caso da reciclagem de resíduos industriais, a proximidade das instalações de processamento, custos de transporte, volume disponíveis para o processamento e custos de estocagem, são fatores importantes a ser analisado. A recuperação de um resíduo está intrinsecamente associada ao preço de mercado e será justificada caso resulte em um produto mais barato ou se for mais econômico recuperar que transportar e tratar, ou dispor adequadamente. O que ressalta a importância de estudos sistemáticos visando seu reaproveitamento de forma economicamente viável e ecologicamente correta (Menezes *et al.* 2002a, 2005).

Tradicionalmente, os resíduos são descartados em aterros, todavia deve-se investigar alternativas de reuso ou reciclagem que, mesmo eventualmente implementadas, podem contribuir em muito, para a redução do volume de resíduos acondicionados em aterros (Tulyabganov *et al.* 2002, Souza & Souza. 2004, Rauups-Pereira *et al.* 2006).

O aproveitamento dos resíduos através de estudos capazes de detectar suas potencialidades e viabilizar sua seleção preliminar é encarado hoje como atividade complementar ao sistema produtivo, podendo contribuir para a diversificação dos produtos, diminuição dos custos finais, além de resultar em “novas” matérias-primas para uma série de setores industriais (Menezes *et al.* 2005a, Menezes *et al.* 2008).



Por outro lado, estudos (Sauterey, 1978; Menezes *et al.* 2002b) evidenciam que a construção civil é o ramo da atividade tecnológica, que pelo volume de recursos naturais consumidos, parece ser o mais indicado para absorver rejeitos sólidos. O reaproveitamento de resíduos em ramos industriais cerâmicos, que englobam em grande parte a construção civil, pode contribuir para diversificar a oferta de matérias-primas para a produção de materiais e reduzir os custos da construção civil, o que é de vital importância, principalmente em um país com elevado déficit habitacional como o Brasil.

Nesse sentido, a tecnologia de ativação alcalina para a produção de geopolímeros vem se destacando como uma excelente alternativa a reciclagem de resíduos industriais, notadamente cinzas volantes, escórias metalúrgicas e resíduos com elevado teor de metais pesado (Khale & Chaudhary, 2007, Koministsas & Zaharaki *et al.* 2007; Duxson *et al.* 2007a; Pacheco-Torgal *et al.* 2008a). Nesses estudos os resíduos atuam tanto na forma de precursores do material ativado alcalinamente como na de “carga”, sendo, esse último caso muito usado quando se deseja estabilizar o resíduo e imobilizar seus metais pesados.

Geopolímeros são materiais cimentícios que exibem excelentes propriedades de resistência à compressão, fluência, ataque ácido e pequena retração de cura (Koministsas & Zaharaki *et al.* 2007; Duxson *et al.* 2007c), o que vêm despertando o interesse da comunidade científica, em virtude do grande potencial de aplicações que apresenta.

Nesse sentido, a reciclagem de resíduos do beneficiamento mineral através da ativação alcalina e desenvolvimento de sistemas geopoliméricos para uso na construção civil vem despontando como uma interessante alternativa para a reciclagem desses resíduos (Pacheco-Torgal *et al.* 2007; 2008b), observando-se a possibilidade de incorporação de elevadas quantidades de resíduos minerais em sistemas geopoliméricos voltados para a construção civil.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Esta pesquisa tem por objetivo a reciclagem de resíduos de granito e caulim através da ativação alcalina para a produção de blocos de alvenaria. Com o desenvolvimento desse projeto espera-se obter resultados e uma metodologia de produção de corpos geopoliméricos adequados para uso como blocos.

### 2.2 Objetivos Específicos

- 1) caracterizar os resíduos a serem utilizados na pesquisa;
- 2) analisar a influência da otimização granulométrica no comportamento mecânico dos sistemas produzidos;
- 3) estudar a influência dos ativadores alcalinos NaOH e KOH nas características dos sistemas produzidos;
- 4) avaliar o comportamento de cura dos corpos geopoliméricos;
- 5) compreender o comportamento de envelhecimento e durabilidade dos produtos, de modo a se obter dados que permitam comprovar sua adequação para uso como blocos alternativos;

### 3. REVISÃO LITERÁRIA

Este tópico irá tratar da revisão bibliográfica referente ao processamento e geração de resíduos das indústrias de beneficiamento do caulim e granito, seguido da abordagem sobre a ativação alcalina enfatizando a influência dos tipos de ativadores no processo e a durabilidade e envelhecimentos dos produtos geopoliméricos já estudados.

#### 3.1 Resíduo da Indústria do Caulim

O Brasil é o sexto maior produtor de Caulim, com aproximadamente 2.400 milhões de toneladas em 2010, cerca de 7,8% da produção mundial, que é de 31 milhões de toneladas. Os Estados Unidos são os maiores produtores globais com 17% do total. As reservas de Caulim são abundantes, quatro países detêm 95% de um total estimado em 15 bilhões de toneladas: EUA 53%, Brasil 28%, Ucrânia 7% e Índia 7% (IBRAM, 2012).

A indústria da mineração e beneficiamento de caulim do Estado da Paraíba produz milhares de toneladas de caulim por ano, sendo um importante segmento econômico em várias regiões do Estado (DNP, 2008). Entretanto, observa-se que as indústrias do Estado da Paraíba produzem enormes quantidades de resíduos, 70% do volume total extraído e atingindo valores superiores a 35 mil toneladas ao ano. No beneficiamento do caulim a matéria-prima passa por um processo de separação gravimétrica do mineral caulinita, em tanques de decantação, seguindo-se dos processos de peneiramento a úmido e da secagem. Deste último, origina-se a “torta” de caulim que, depois de moída, constitui o material a ser comercializado. Paralelamente este processo promove a geração de grandes quantidades de resíduos, que são depositados, em muitos casos, aleatoriamente na natureza, com grande impacto ao meio ambiente.

Conforme o tipo de minério, primário ou secundário, há maior ou menor geração de resíduos. No caso do caulim ser do tipo primário, como no caso do minério presente no Planalto da Borborema, há tradicionalmente dois tipos de resíduos gerados. Um deles, denominado primário ou grosso, é gerado no início do processo de purificação, contendo elevada quantidade de areia e predominância de quartzo, mica e calcita em sua constituição (com tamanho de partículas  $> 200 \mu\text{m}$ ) (Menezes, 2002a). O outro tipo é denominado secundário ou fino e é formado em uma segunda etapa de purificação, sendo constituído

basicamente por caulinita e mica e quartzo finamente dividido (com tamanhos de partículas em geral  $< 74 \mu\text{m}$ ) (Dantas, 1983; Dantas *et al.* 2006).

Recentemente observou-se um terceiro tipo de resíduo formando quando da queda da torta de caulim (formada quando da prensagem em filtro prensa da barbotina e filtração do excesso de água formando uma torta úmida, última etapa do processo de purificação). Esse resíduo é na verdade constituído basicamente por minério de caulim, caulinita, sendo descartado pelas indústrias sob alegação de contaminação da torta com resíduos presentes no chão da fábrica.

Embora haja uma exigência normativa do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) no tocante a correta destinação de seus resíduos, os rejeitos de caulim ainda não possuem tecnologia de reciclagem reconhecidamente desenvolvida e validada. Esses resíduos são geralmente descartados a céu aberto e em leitos e várzeas de riachos e rios, causando danos à fauna, à flora e à saúde da população (Menezes, *et al.* 2007). Por conta disso, os resíduos do caulim vêm sendo alvo de várias pesquisas com o objetivo de explorar o potencial de reciclagem de resíduos industriais paraibanos para a aplicação na construção civil (Dantas, 1983). Estudos mostram suas alternativas de emprego tanto como pozolana quanto como agregado no desenvolvimento de argamassas de múltiplo uso (Nóbrega *et al.* 2005a, 2005b; Nóbrega, 2007), na fabricação de cimentos e adições minerais na produção de concretos (Barata & Dalmolin, 2002; Souza, 2003).

### 3.2 Resíduo da Indústria do Granito

A indústria de mineração e beneficiamento de granitos é uma das áreas promissoras de negócios do setor mineral. No ano de 2011 o Brasil respondeu pela produção de 7,25 milhões de toneladas de rochas ornamentais, ocupando a 3<sup>o</sup> posição na exportação mundial de blocos de granito perdendo apenas para China e Espanha (ABIROCHAS, 2012). O Brasil possui grandes reservas de mármore e granitos com os mais variados aspectos estéticos. Dentre os estados produtores destacam-se o Espírito Santo, Minas Gerais, São Paulo, Mato Grosso do Sul, Rio de Janeiro, Bahia, Ceará e Paraíba (Filho & Rodrigues, 1999).

As indústrias beneficiadoras de granitos têm como principal atividade sua serragem e polimento para produção de peças ornamentais, que são utilizadas na indústria da construção civil. O sistema de desdobramento de blocos de rochas para produção de chapas gera uma quantidade significativa de resíduos na forma de lama (polpa abrasiva). Tal material é

constituído pela polpa utilizada nos teares que contém água, gralha e cal e que objetiva lubrificar e resfriar as lâminas e evitar sua oxidação de modo a impedir o aparecimento de manchas nas chapas e pelo material serrado das placas e blocos. Essa polpa é geralmente, constituída de água, gralha e cal moída (Silva, 1998).

No processo de serragem dos blocos de granito pode-se perder até 30%, na forma de costaneiras e lamas abrasivas. Outras perdas costumam ocorrer causadas por quebra de placas, falhas de empilhamento, defeitos de corte, uso de polpa abrasiva de composição inadequada, lâminas de corte pouco tensionadas e blocos fraturados. Deve-se ressaltar que, durante a manufatura de ladrilhos, pode-se atingir outras perdas, da ordem de 10%. Finalmente, estima-se que quando da aplicação de pedras ornamentais na construção civil, as perdas podem alcançar a cifra de até 30%, sem mencionar os rejeitos do polimento (Neves, 2002).

Após o processo de corte e obtenção de chapas brutas, as mesmas são submetidas aos processos de acabamento para obtenção do produto final. O processo seguinte ao corte é o polimento da superfície superior, nesta fase a quantidade de resíduo gerado é muito menor que no processo de corte (Silva, 1998).

### 3.3 Ativação Alcalina

A ativação alcalina consiste em uma reação, onde materiais contendo silício e alumínio (Si +Al) quando submetidos a um ambiente alcalino produzem um material com propriedades cimentícias denominado geopolímero.

Os geopolímeros são conhecidos como polímeros inorgânicos devido as suas estruturas serem análogas à de polímeros orgânicos no que se refere às ligações das estruturas químicas, sendo suas cadeias formadas por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados alternadamente pelo compartilhamento de átomos de oxigênio. Eles são obtidos através das reações de geopolimerização que compreendem reações de dissolução, coagulação, condensação e endurecimento da estrutura (Bezerra *et al.* 2012).

Para que seja realizado o processo de ativação alcalina é necessário à utilização de um ativador alcalino. Eles podem ser cátions de metal alcalino que tem um papel catálico fundamental na reação. Esses cátions propiciam o equilíbrio eletrostático da estrutura geopolimérica. O ativador utilizado é escolhido de acordo com as características do material precursor. A concentração e o tipo de ativador tem grande influência nas reações de geopolimerização e consequentemente no produto final (Severo *et al.* 2013).

A ativação alcalina tem sido utilizada pela comunidade científica com o objetivo de desenvolver novos materiais cimentícios mais duráveis e ambientalmente corretos, buscando-se em muito sua produção com a utilização de resíduos ou subprodutos industriais a fim de amplificar a imagem de material sustentável, já associada a uma taxa de emissão de CO<sub>2</sub> para sua produção significativamente inferior a do cimento Portland.

O mecanismo de reação que dá origem aos geopolímeros é conhecido como geopolimerização. Essa reação trata-se de um processo químico complexo de dissolução alcalina e precipitação numa solução aquosa de um precursor. É responsável pelo endurecimento e propriedades dos álcali-ativados, onde seu mecanismo de reação tem sido alvo de estudos de muitos pesquisadores (Glukhovsy *et al.* 1980; Davidovits, 1991; Van Jaarsveld *et al.* 1998; Palomo *et al.* 1999; Rahier *et al.* 1996; Krivenko, 1994).

Glukhovsky (1980) propôs um mecanismo geral de ativação alcalina em materiais constituídos fundamentalmente por sílica e alumina reativa, seu modelo é composto por um conjunto de reações de dissolução, coagulação, condensação e cristalização. O primeiro passo consiste em uma quebra das ligações covalentes Si-O-Si e Al-O-Si, que acontece quando o pH da solução alcalina aumenta, de modo que esses grupos são transformados em uma fase coloidal. Em seguida, ocorre a acumulação dos produtos das quebras de ligações, que simultaneamente interagem entre eles para formar uma estrutura coagulada, conduzindo a uma terceira fase com a geração de uma estrutura condensada e cristalizada.

Outros autores evidenciam que a fase inicial do mecanismo de reação trata-se da dissolução, seguido pelas fases de transporte e policondensação (Davidovits, 1988; Van Jaarseveld *et al.* 2004). No entanto, esses autores advogam que estas fases ocorrem quase simultaneamente (Van Jaarseveld *et al.* 2004). Pesquisadores (Palomo *et al.* 1999; Puertas *et al.* 2006) acreditam que dois modelos de ativação alcalina podem ser estabelecidos, o primeiro é o caso da ativação de escória de alto forno (Si + Ca) (material contendo elevado teor de cálcio) com uma solução alcalina suave, tendo CSH (silicato de cálcio hidratado) como o principal produto de reação (Glukhovsy *et al.* 1980, Hardijito *et al.* 2004; Puertas *et al.* 2006; Rahier, 2007). No segundo modelo de ativação alcalina (Si + Al), o exemplo geral é a ativação alcalina do metacaulim.

A ativação alcalina das cinzas volantes tem lugar através de um processo exotérmico de dissolução, durante o qual ocorre o colapso das ligações covalente Si-O-Si e Al-O-Al. Os produtos gerados devido à destruição das cinzas volantes começam a acumular por um

período e, finalmente, ocorre a condensação produzindo uma estrutura pouco ordenada com alta resistência mecânica.

Levando em consideração apenas um balanço de carga e massa foi demonstrado que a dissolução e hidrólise de aluminossilicatos, em condições alcalinas podem ser esquematizadas segundo as reações apresentadas (Rahier *et al.* 2007):



Essas reações sugerem que moléculas de água e íons  $\text{OH}^-$  são consumidos em dissolução contínua. De acordo com as reações (1)–(3), a alcalinidade (concentração de  $[\text{OH}]^-$ ) tem um importante influência sobre a taxa de dissolução da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), porém a temperatura e a reatividade da matéria-prima em si também são fatores determinantes (Sagoe-Cretensil & Weng, 2007).

A formação do geopolímero segue o mesmo processo das zeólitas, ou seja, dissolução devido às hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ); orientação das espécies dissolvidas; condensação e endurecimento da estrutura em um sistema polimérico inorgânico, necessitando assim um meio fortemente alcalino para ser possível dissolver certa quantidade de sílica e alumina ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), assim como hidrolisar a superfície das partículas das matéria-primas (Van Jaarseveld & Van Deventer, 1999).

A relação da solubilidade da sílica e alumina pode ser verificada em estudo realizado por Mason (1966), conforme Figura 1. Observa-se que enquanto a sílica é altamente solúvel em meio básico, a alumina é solúvel nos extremos, tanto no meio ácido quanto no básico, apresentando baixa solubilidade em condições de pH neutro

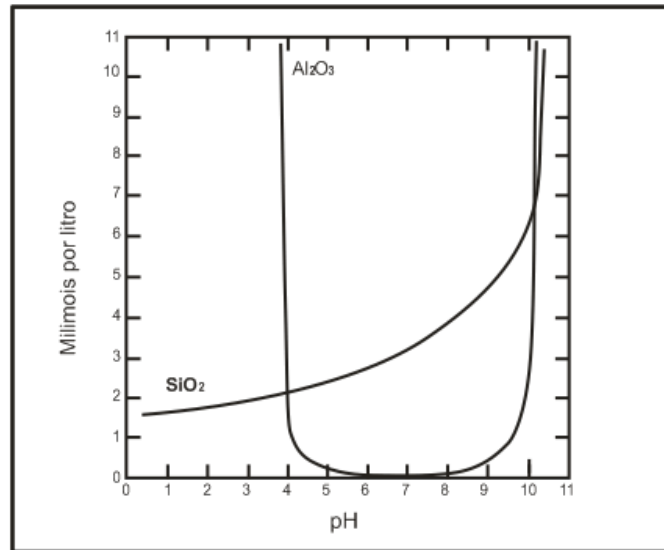


Figura 1: Solubilidade da sílica e da alumina em função do pH (Mason, 1966).

O ataque alcalino sobre a microestrutura resulta na liberação de espécies silicato e aluminato em solução, com Al em coordenação V ou VI sendo convertido para coordenação IV por dissolução (Duxson *et al.* 2005). Tem sido proposto que a liberação inicial de Al pode ser mais rápida do que a de Si (Sagoe-Cretensil & Weng, 2007). O Al dissolvido pode reagir com qualquer silicato inicialmente fornecido pela solução ativadora, levando à formação de oligômeros aluminossilicato, é por isso que o uso de soluções de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ) como ativador favorece a formação de produtos que apresentem melhor propriedade mecânica do que aqueles formados apenas com hidróxido de sódio (NaOH) (Duxson *et al.* 2007).

Estudos demonstraram que as propriedades dos geopolímeros podem ser drasticamente afetadas por uma pequena alteração na quantidade de Si e Al disponível para a reação. Dependendo da composição e, especialmente, da reatividade das matérias-primas, a quantidade de Si e Al disponível para a formação do geopolímero pode ser muito diferente. Portanto, uma compreensão completa da reatividade de matérias-primas em um meio alcalino é importante para decidir sobre as composições iniciais na síntese dos geopolímeros para alcançar as propriedades desejadas. Sendo assim, a quantidade de Al disponível na solução é responsável pelo tempo de reação (Provis *et al.* 2007a, 2007b) e o aumento das proporções molares de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 3,4-3,8 é em grande parte responsável pelos ganhos de propriedades mecânicas (De Silva, 2007).



Após dissolução, ocorre a segunda etapa referente à condensação, que é geralmente uma reação de substituição nucleofílica, onde espécies  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  e  $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$  são ligadas umas as outras pela atração entre um dos grupos  $\text{OH}^-$  a partir de  $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$  e íons de Al do  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , resultando em um complexo intermediário. Os dois grupos  $\text{OH}^-$  do complexo intermediário condensam-se para formar uma espécie de aluminossilicato, liberando uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  (Weng & Sagoe-Cretensil, 2005). Finalmente a formação e o endurecimento do geopolímero dar-se como resultado da condensação entre espécies aluminatos e silicatos (Sagoe-Cretensil & Weng, 2007).

O processamento de materiais geopoliméricos requer um grande controle de parâmetros durante sua síntese, que influenciam sobremaneira nas propriedades químicas e mecânicas dos produtos obtidos. Temperatura, tempo e umidade, durante processo de cura, são os principais fatores durante a fabricação de geopolímeros. Várias pesquisas vêm se dedicando ao estudo de tais fatores, percebendo-se, entretanto, que há uma grande dependência dos seus efeitos conforme o tipo de precursor utilizado.

O efeito de diferentes temperaturas de cura sobre as propriedades dos geopolímeros é um fator que merece destaque durante a síntese destes materiais. Os geopolímeros são curados normalmente a temperatura ambiente, porém um aumento adequado de temperatura pode conduzir a uma melhora significativa de suas propriedades.

Estudo a cerca da influência da temperatura e do tempo de cura sobre a resistência de geopolímeros a base de caulim ativados com hidróxido e silicato de sódio verificou que a cura à temperatura ambiente é inviável devido ao elevado tempo necessário para que ocorra o início da reação, já o aumento da temperatura favoreceu a dissolução de espécies reativas contribuindo para o ganho de resistência. O ótimo desenvolvimento microestrutural foi obtido a uma temperatura de  $60^\circ\text{C}$  e um período de cura de até 3 dias, na qual as amostras parecem apresentar maior quantidade de material geopolimérico, segundo os autores, experimentando maior crescimento e tornando-se mais densas e compactas (Heah *et al.* 2011).

Tempos de cura prolongados melhoraram o processo de geopolimerização, porém elevadas temperaturas em conjunto com períodos prolongados de tempo distorcem as reações, fazendo com que haja evaporação parcial de água com formação de microcavidades que conduzem à fissura de amostras com maior período de cura (Heah *et al.* 2011). Este fato também é suportado por outras pesquisas na qual os autores afirmam que a cura a elevadas temperaturas por períodos prolongados de tempo parecem enfraquecer a estrutura, sugerindo

que pequenas quantidades de água estrutural precisam ser mantidas a fim de reduzir fissuras e manter a integridade estrutural (Khalil, 1994; Van Jaarsveld *et.al*, 2002; Koministsas & Zararak, 2007).

### 3.3.1 Ativadores alcalinos

O processo de geopolimerização consiste na liberação dos elementos Al e Si das materiais-primas precursoras e sua condensação na estrutura geopolimérica, tal como mencionado anteriormente. No entanto, para formação e estabilização de uma nova estrutura é necessário um meio fortemente alcalino para que seja possível dissolver certa quantidade de sílica e alumina ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), assim como hidrolisar a superfície das partículas das matérias-primas, bem como a presença de um cátion na solução através dos chamados ativadores para o balanceamento de carga.

Os ativadores, de forma geral, são substâncias alcalinizantes que também fornecem cátions para estabilizar a estrutura. Em geral são hidróxidos de metal alcalino ou silicatos de metais alcalinos (Bankowski *et al.* 2004). Van Jaarsveld e colaboradores (2000) afirmam que cátions de metais alcalinos, oriundos dos ativadores, controlam e afetam quase todas as fases da geopolimerização e, em particular, têm grande influência durante a fase gel, endurecimento e formação de cristais.

Teoricamente, qualquer cátion pode ser o elemento alcalino (M) em reações de geopolimerização, porém a maioria dos estudos têm se concentrado no efeito de íons de sódio ( $\text{Na}^+$ ) e potássio ( $\text{K}^+$ ) (Van Jaarsveld et al 1999; Xu & Van Deventer, 2000). A escolha do tipo de cátion de metal alcalino utilizado durante a síntese geopolimérica depende de muitos fatores, como o tipo de matérias-primas, considerado o mais importante, bem como a aplicação prevista para os geopolímeros produzidos (Van Jaarsveld et al. 2000).

Na síntese geopolimérica, dois tipos de ativadores são normalmente utilizados: soluções de hidróxidos alcalinos ou uma mistura de soluções de silicato alcalino e de hidróxido alcalino. A diferença básica entre estes dois ativadores é que o primeiro não adiciona sílica ao sistema, enquanto o segundo tem essa concentração elevada (Weng & Sagoe-Cretensil, 2007). Na reação de geopolimerização o Al é liberado antes do Si e por essa razão a variação na quantidade de sílica no ativador resultará em produtos com propriedades e estruturas distintas (Weng & Sagoe-Cretensil, 2007). Os ativadores mais utilizados nas

sínteses alcalinas são uma mistura de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio (NaOH ou KOH) com silicatos de sódio ( $n\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}$ ) (Barbosa *et al.* 2000, Davidovits, 1999, Palomo & Grutze, 1999; Fernandez-Jimenez *et al.* 1999; Swanepoel 2002; Xu & Van Deventer, 2002; Brought, 2002; Escalante –Garcia *et al.* 2002; Hardijito *et al.* 2002).

Os ativadores a base de silicato promovem uma aceleração na reação geopolimérica, pelo fato da sílica presente iniciar a reação com a alumina livre na solução. O silicato favorece o processo de polimerização, levando a um produto de reação com mais Si e maior resistência mecânica (Criado *et al.* 2005).

Estudos realizados com soluções de metacaulim comprovaram que o grau de reação em misturas ativadas com silicato de sódio + solução de NaOH é maior do que nas misturas utilizando apenas NaOH (Granizo *et al.* 1997, 2007). Isto se deve ao fato da sílica do silicato de sódio reagir antes da sílica do metacaulim (Granizo *et al.* 2007).

Pinto (2004) estudou a ativação alcalina de metacaulim e relatou que a utilização de uma solução alcalina com silicato sódio provoca um aumento da resistência mecânica, que variou de 30 a 60 MPa em compressão e de 5 a 7 MPa na resistência à flexão. Fernandez-Jimenez & Palomo (2004) relataram um aumento de 40-90 MPa depois de apenas um dia de cura, ao utilizar solução de NaOH + silicato sódio como ativador alcalino, em vez de apenas NaOH.

Van Jaarsveld e colaboradores (2000) defendem que a proporção molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  é muito importante no estudo das misturas ativadas alcalinamente. Kirschener & Harmuth (2004) estudaram a ativação de metacaulim com NaOH e silicato de sódio tendo notado que a resistência mecânica aumenta quando a relação molar  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  diminui.

A natureza e a concentração dos ativadores terá grande influência na estrutura e nas propriedades mecânicas dos produtos originados na geopolimerização. A escolha do ativador deve basear-se nas características dos precursores de origem e nas características desejadas no produto final.

O tamanho do cátion é a característica principal do ativador, que afeta a morfologia da cinética da reação e formação do geopolímero. O  $\text{Na}^+$  tendo um tamanho menor que o  $\text{K}^+$  exibe formação de pares com menores oligômeros de silicato (tais como monômeros). Observa-se que quanto maior o tamanho do cátion, por exemplo,  $\text{K}^+$ , mais favorecida é a formação de maiores oligômeros de silicato na qual o  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  prefere se ligar. Por conseguinte, precursores ativados com KOH apresentam maior resistência à compressão em

comparação com geopolímeros sintetizados a partir de soluções de NaOH (Phair *et al.* 2002). O  $K^+$  é aparentemente responsável por um maior grau de condensação quando comparado com o  $Na^+$ , nas mesmas condições. Matrizes contendo  $K^+$  exibem maior resistência à compressão e área de superfície específica e menor grau de cristalinidade. Uma vez que  $K^+$  é mais básico, permite taxas mais elevadas de dissolução do silicato. (Phair *et al.* 2001).

A adição de KOH tende a aumentar o grau de policondensação em soluções de silicato de metal alcalino, enquanto que a adição de NaOH pode aumentar a quantidade de monômeros de silicato. O fato do  $Na^+$  e  $K^+$  afetar o grau de policondensação de diferentes maneiras é refletido pelo fato de que tanto as reações de dissolução e ionização ocorrem em taxas diferentes (Phair *et al.* 2002).

De acordo com Bernal (2012) a presença de metacaulim em materiais álcali ativados com alta concentração de ativador beneficia a resistência à compressão nas primeiras idades. O mesmo comportamento foi observado para a resistência à flexão, devido a reação de dissolução do metacaulim ser favorecida em reações altamente alcalinas. Eles ainda afirmam que o aumento no conteúdo de metacaulim em altas concentrações de ativador diminui a permeabilidade da água e de cloretos dos materiais ativados.

### 3.3.2 Durabilidade e Envelhecimento

A durabilidade dos materiais é uma característica importante no desenvolvimento de um material. Ao produzir um novo material vislumbra-se que ele apresente características similares ou até mesmo superiores aos já desenvolvidos e principalmente que seja durável. O estudo de durabilidade tem se tornado parte fundamental no desenvolvimento de um novo material.

Provis e colaboradores (2008) mencionam que amostras de geopolímeros após 30 anos de exposição em condições de serviço, apresentaram pouca degradação, significando que estes materiais resistem ao teste do tempo.

Estudos sobre a durabilidade de materiais álcali ativados vêm se intensificando cada vez mais. A maior parte deles é realizada por meio da submissão dos materiais ativados alcalinamente a ambientes agressivos como, por exemplo, soluções de ácido sulfúrico e acético, água do mar, sulfatos, dentre outros, a ciclos de molhagem e secagem e a condições ambientais por longos períodos de tempo.

Com relação à resistência ao ataque ácido Davidovits e colaboradores (1990) estudaram materiais álcali ativados imersos em concentração de 5% de ácido sulfúrico e clorídrico durante 4 semanas e observaram perda de massa de 7% e 8%. Eles ainda observaram que para as mesmas condições de exposição, o concreto de cimento Portland sofreu perda de massa entre 78% e 95%.

Pinto (2004) estudou a durabilidade de concretos obtidos por ativação alcalina de metacaulim com silicato de sódio e hidróxido de sódio (15M) e do concreto de cimento Portland imersos em solução de 5% de ácido sulfúrico durante 30 dias e observou que apresentaram perda de massa de 2,32% e 20,7%. Ao analisar o comportamento mecânico destes materiais verificou redução de 13% na resistência dos concretos álcalis ativados e 80% para o concreto de cimento Portland. O autor analisou a durabilidade desses concretos através da imersão em soluções de ácido clorídrico, nítrico e sulfúrico a 10%, e os concretos álcalis ativados apresentaram perda de massa de 12%, 11% e 7% e os de cimento Portland apresentaram perda de massa de 18%, 17% e 56%, respectivamente.

Pesquisadores (Palomo *et al.* 1999) estudaram a durabilidade de misturas alcalino ativadas produzidas com metacaulim e ativadas com NaOH e silicato de sódio através da imersão das amostras em ácido sulfúrico (pH=7) e sulfato de sódio (pH=6) durante o período de 90 dias. Eles observaram diminuição da resistência à flexão entre 7 e 28 dias de imersão, ocorrendo posteriormente aumento na resistência entre 28 e 56 dias, tornando a diminuir entre 56 e 90 dias. Após 90 dias observaram apenas aumento na resistência. Esse comportamento indica que o processo de reação ainda continua ocorrendo, provavelmente pela formação de precipitados zeolíticos (faujasite) diminuindo assim a porosidade e aumentando consequentemente a resistência. Os autores afirmam que a diminuição na resistência mecânica é decorrente de partículas de sódio livres na estrutura do material endurecido, sendo então lixiviadas quando entram em contato com uma solução, ocasionando desta forma o aumento da porosidade.

No que se refere aos estudos de resistência a altas temperaturas, alguns autores (Pawlasov & Skavara, 2007; Rienssen *et al.* 2009), verificaram em seus estudos que materiais obtidos por ativação alcalina apresentam estabilidade térmica quando submetidos a elevadas temperaturas. Outros (Kong et al 2008) estudaram o desempenho térmico de amostras obtidas pela ativação alcalina do metacaulim e concluíram que a resistência residual após a ciclo

térmico até 800°C é influenciada pela razão Si/Al da amostra. As amostras em que a razão Si/Al se situava no intervalo 1,5 – 1,7, apresentaram maior resistência residual.

Quanto às reações álcali agregado, Fernandez-Jimenez & Puertas (2002) observaram expansões em materiais alcalino ativados, mas afirmam que estas expansões são inferiores às apresentadas por materiais a base de cimento Portland. No entanto, Fernandez-Jimenez & Palomo (2009) verificaram que menor expansão ou até mesmo a sua ausência neste tipo de material pode está relacionada ao fato de que alguns materiais precursores não apresentam cálcio (Ca) em sua constituição, como é o caso, por exemplo, do metacaulim.

Outro fenômeno a ser analisado é o surgimento de eflorescências, que pode ser considerado um estudo relativamente novo. De acordo com Pacheco-Torgal (2011) as misturas ativadas alcalinamente são propensas á formação de eflorescência. Skvara (2008, 2009) afirmam que a ligação entre os íons de sódio ( $\text{Na}^+$ ) e a estrutura do material aluminosilicato é fraca, explicando o comportamento de lixiviação, pois a presença da água enfraquece as ligações de sódio nos geopolímeros.

Alguns autores, (Skvara et al. 2008, 2009) afirmam que as eflorescências do sódio são maiores quando os materiais álcali ativados são curados em temperatura ambiente e minimizadas quando estes materiais são curados em elevadas temperaturas, o que significa que o sódio lixiviado pode ser um sinal de geopolimerização insuficiente.

Kani (2011) em seus estudos verificaram a possibilidade da redução das eflorescências, seja pela adição de misturas ricas em alumina ou pela cura hidrotérmica á temperatura de 65°C ou superior. Foi observado que a utilização de 8% de cimento aluminato de cálcio reduz consideravelmente a mobilidade dos álcalis levando a menores eflorescências. A utilização de misturas a base de cálcio reduzem a resistência a ácidos e aumenta a possibilidade da ocorrência de reações álcali agregado.

Com relação a carbonatação, observa-se que ainda existe pouco conhecimento sobre os mecanismos de condução do processo de carbonatação em materiais alcalino ativados, no entanto, existe uma forte dependência do tipo de ativador utilizado (Puertas et al. 2006) e as condições de ativação (Palacios e Puertas, 2006; Bernal *et al.* 2010).

O processo de carbonatação ocorre mais rapidamente quando os materiais ativados alcalinamente são expostos a elevadas concentrações de  $\text{CO}_2$ , conduzindo conseqüentemente a uma redução na resistência à compressão e ao aumento da permeabilidade. No entanto, não se observa uma relação linear entre a profundidade de carbonatação e a porosidade total,

indicando que a difusão do  $\text{CO}_2$  não é o único parâmetro para controlar a carbonatação destes materiais (Bernal 2012).

Bernal (2012), trabalhando com sistemas ativados alcalinamente, á base de uma mistura de metcaulim e escórias, faz uma correlação entre a profundidade de carbonatação e as propriedades macroscópicas de engenharia: resistência à compressão (Figura 2a) e o volume total de poro (Figura 2b) para formulações contendo 0%, 10% e 20% de metacaulim em substituição a escória de alto forno para as razões de Si/Al de 4,4, 4,0 e 3,6 respectivamente.

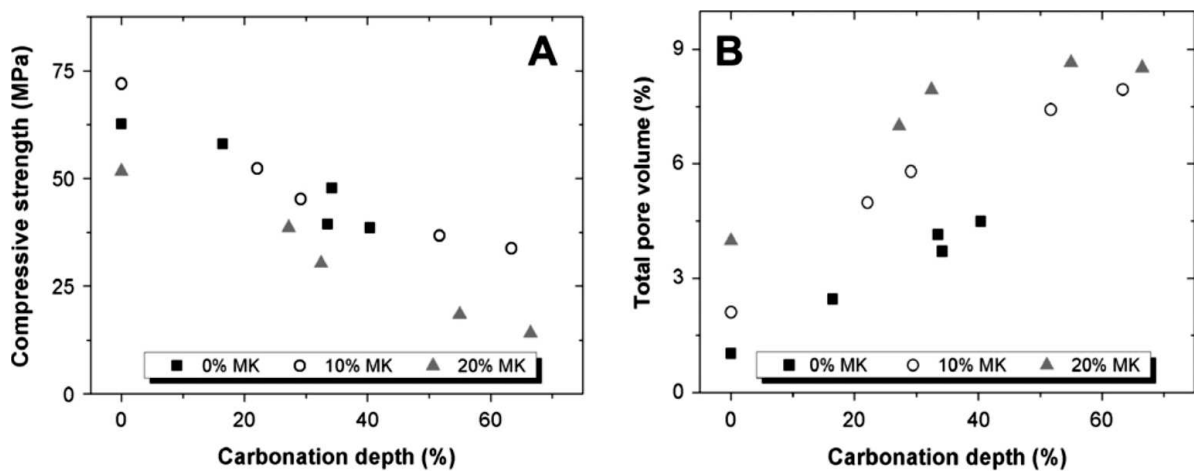


Figura 2: Relação entre a profundidade de carbonatação e resistência à compressão (A) e volume total de poros(B) pós-carbonatação de concretos álcali ativados como uma função do conteúdo de metacaulim incorporado na amostra (Bernal *et al.*2012).

Analisando a Figura 2a observa-se diminuição na resistência à compressão com o avanço do processo de carbonatação, e esta diminuição parece continuar de forma aproximadamente linear. Fato que indica que a resistência residual parece depender predominantemente das regiões remanescentes não carbonatadas. As regiões carbonatadas contribuem pouco para a resistência, embora esta resistência pareça ser muito menor em amostras com 20% de metacaulim do que nas outras amostras. Para 0% e 10% de metacaulim, as amostras apresentaram resistência pós-carbonatação estimada em cerca de 20 MPa por extrapolação.

No entanto, em contraste a isso, a relação entre volume de poro e a carbonatação é mais semelhante entre as amostras com 10% e 20% de metacaulim do que nas amostras com apenas escória de alto forno, mostrando que a porosidade não é o único parâmetro de controle

da resistência de amostras carbonatadas. Deve haver um efeito complicante devido à química do gel da amostra, que determina o nível residual de resistência após carbonatação acelerada. A rápida carbonatação interrompe o desenvolvimento do processo de reação do gel, passando a carbonatação para dentro da amostra, e isto explica a maior perda de resistência das amostras com 20% de metacaulim do que nas outras amostras testadas (Bernal, 2012).

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

##### 4.1. Materiais

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados como matérias-primas metacaulim industrializado (MK) (Figura 3a), que se trata de uma pozolana de alta reatividade e baixo teor álcalis (equivalente  $\text{Na}_2 < 0,25 \%$ ) da marca Metafort; resíduos da indústria do beneficiamento do caulim e resíduo da serragem do granito (Figura 3d) proveniente da indústria Caulisa SA Juazeirinho, PB e GRANFUGI/AS, Campina Grande-PB, respectivamente.

Os resíduos do beneficiamento de caulim foram provenientes de duas etapas; o resíduo da primeira etapa, denominado grosso (Figura 3b), designado nesta pesquisa por fração grossa ou RCG; e um resíduo mais fino (RCF) (Figura 3c), oriundo do descarte das tortas durante o processo purificação do caulim, denominado terceiro resíduo e nesta pesquisa designado como por fração fina.

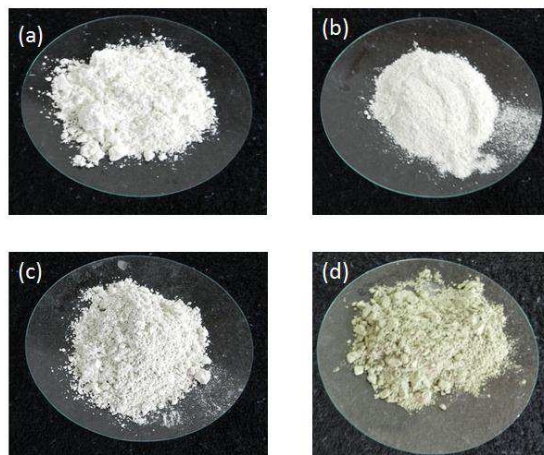


Figura 3: Matéria-primas utilizadas na pesquisa (a) MK, (b) RCF, (c) RCG (d) RG.



Os ativadores alcalinos utilizado no processo foi hidróxido de sódio (NaOH97%- tipo pérola da marca Synth) e hidróxido de potássio (KOH85%-tipo pérola da marca Synth), para regularização do ph foi utilizado poliacrilato de amônio (Miracema Noudex).

Para dos testes de envelhecimento foi utilizado HCl 37% P.A (Merck) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95-97% P.A (Merck).

#### 4.2. Metodologia

A metodologia utilizada nesta pesquisa esta ilustrada no fluxograma da Figura 4. Observa-se na Figura 4 as etapas desse trabalho de pesquisa relacionam-se com o beneficiamento e caracterização das matérias-primas, a calcinação do resíduo de caulim fino, determinação da quantidade de água e proporções dos materiais na composição da pasta, testes preliminares de ativação alcalina, a análise da influência das condições de cura, a determinação das composições dos ativadores e análise do envelhecimento e durabilidade.

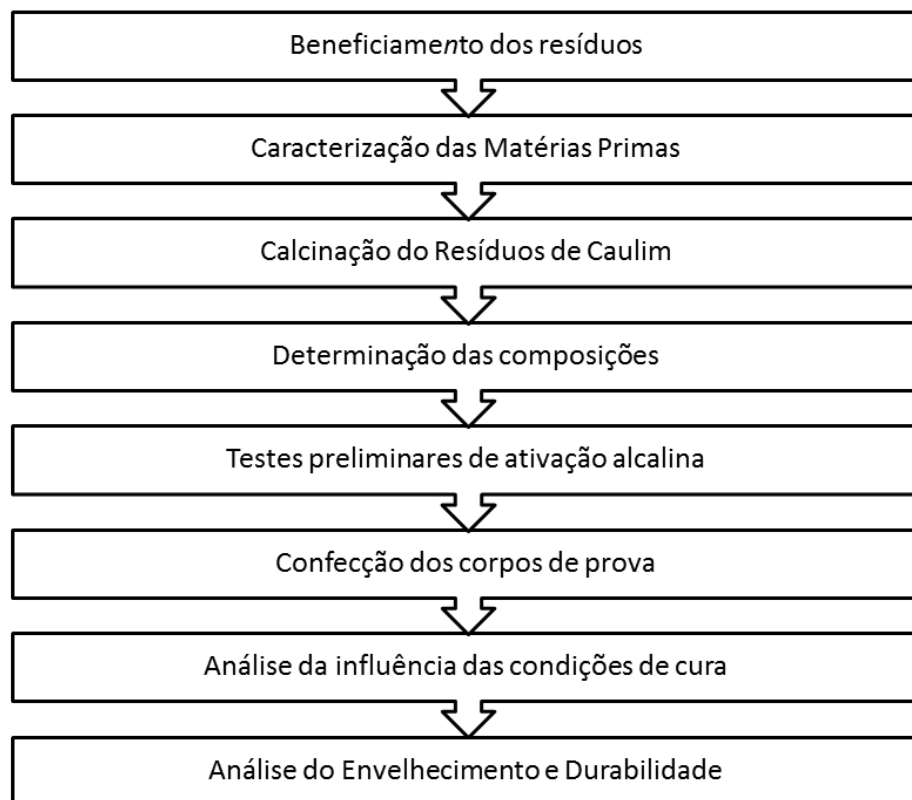


Figura 4: Fluxograma referente às etapas da pesquisa.

#### 4.2.1 Beneficiamento dos Resíduos

O RCF utilizado nesta pesquisa é proveniente da etapa de purificação do minério por meio de processos de separação à úmido do caulim da ganga do minério. Por esta razão o mesmo encontra-se aglomerado e com grande quantidade de água (Figura 5a). Para retirada da umidade o RCF foi submetido à 60 °C (Figura 5b) por 72h.

Após a retirada da umidade o material foi destorroado no moinho de bolas da marca TRANSMAQ (Figura 5c) com velocidade de 12 rpm, com 20% do seu peso em bolas, por 40 minutos. Para garantir a permanência da granulometria natural do resíduo destorroado, no moinho foram feitos testes preliminares para determinar o tempo e a quantidade de bolas ideal para esse processo. Após a moagem o material foi peneirado na malha de abertura 4,75mm, correspondente a peneira nº 4 (ABNT) para retirada dos aglomerados ainda existentes (Figura 5d). As partículas desse material são 100% inferiores a 74 µm.



Figura 5: Beneficiamento do RCF(a): secado em estufa á 60°C(b); destorroado no moinho de bolas (c) e em seguida peneirado(d)

O RCG apresenta uma granulometria maior que  $200\mu\text{m}$ . O resíduo não precisou passar por destorroamento, apenas pela secagem em estufa e peneiramento para retirada da fração à ser utilizada (partículas inferiores a  $1,2\text{mm}$  e superiores a  $74\mu\text{m}$ ).

O RG é decorrente da etapa da serragem e polimento para produção de rochas ornamentais, que são utilizadas na indústria da construção civil, proveniente da polpa utilizada nos teares, este resíduo apresenta-se aglomerado (Figura 6a) e com umidade elevada, necessitando ser beneficiado para atender a proposta do trabalho. O processo de beneficiamento utilizado foi o mesmo realizado para o beneficiamento do RCF (Figura 6b). Foram utilizadas as partículas inferiores a  $74\mu\text{m}$ , visto que essa faixa corresponde a 91% do material.



Figura 6: Resíduo de granito in natura (a) e resíduo após moagem (b).

#### 4.2.2 Caracterização da Matéria-Prima e dos Corpos de Prova Obtidos

As matérias-primas foram caracterizadas no Laboratório de Caracterização e Reciclagem, da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande – PB, por meio de: determinação da composição química, análise de tamanho de partícula, difração de raios X e análise térmica. Os corpos de prova foram caracterizados pela determinação da composição química, difração de raios X, análise térmica, porosimetria de mercúrio e determinação de resistência a compressão.

- Análise Química

A análise química foi realizada através de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), com detector EDS (Shimadzu EDX 720). Esta técnica baseia-se no princípio de que a absorção de raios X pelo material provoca a ionização interna dos átomos, gerando uma radiação característica conhecida como “fluorescência”. Nesta análise são obtidos os óxidos presentes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}$ , entre outros).

- Análise granulométrica

A análise granulométrica foi feita por meio da granulometria à laser. Para execução do ensaio a amostra foi passada em peneira ABNT # 200 e então dispersas em 250 ml de água destilada no agitador com velocidade de 1700 rpm por 3 min. Após agitação a amostra foi colocada em um equipamento Modelo 1064 da CILAS, em modo úmido, até atingir 150 unidades de difração/área de incidência que é considerada a concentração ideal para realização do ensaio.

- Difração de Raios X

A análise dos minerais presentes nos resíduos foi feita através do ensaio de difração de raios X. Na execução do ensaio foi utilizada amostra passada em peneira ABNT #200, utilizando o método conhecido como método do pó. O aparelho utilizado para realização do ensaio, foi o Difrátômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40kV, corrente de 30 mA, modo fixe time, com passo de 0,02 e tempo de contagem de 0,6 s, com ângulo  $2\theta$  percorrido de  $5^\circ$  a  $60^\circ$ .

- Análise Térmica.

A análise térmica tem o objetivo de verificar o comportamento do material frente ao aumento de temperatura, as faixas de temperaturas em que ocorrem as transformações endotérmicas e exotérmicas. Os ensaios que determinam tal comportamento são as análises termogravimétricas (TG) e as térmicas diferenciais (DTA), as quais foram realizados em

aparelho da marca Shimadzu, modelo DTG-60H, com taxa de aquecimento de 5°C/min. Para execução do ensaio, utilizou-se uma temperatura máxima de 1000°C e atmosfera de ar.

- Porosimetria de Mercúrio

A porosidade dos produtos obtidos foi determinada no porosímetro de mercúrio Altopore IV, modelo 9500 da Micromeritics, o qual possibilitou a medição de poros na faixa compreendida entre 6 – 0,005 µm, e pressão máxima de intrusão (33000 psi).

- Determinação de Resistência à Compressão

A resistência à compressão foi obtida em equipamento AG-15 150KN da Shimadzu á uma taxa de 5 N/s.

#### 4.2.3 Calcinação do Resíduo de Caulim Fino

A calcinação do RCF de modo a produzir metacaulim (tornando-o mais reativo) e utilizá-lo como precursor na reação de ativação (a fase cimentante dos sistemas desenvolvidos). A calcinação foi realizada em forno mufla a 650°C durante 120 min, com taxa de aquecimento de 5°C/min. O resíduo de caulim fino calcinado foi denominado de RCFC.

#### 4.2.4 Determinação das composições

Para determinação das composições a serem usadas no desenvolvimento de sistemas geopoliméricos foi feito inicialmente a otimização da quantidade de água necessária para o escoamento das formulações. Para isso foi determinado o índice de consistência das misturas de acordo com as prescrições da NBR 13276 (ABNT, 2005). Neste ensaio determinou-se a quantidade de água necessária para realização de uma mistura com trabalhabilidade adequada para confecção dos corpos geopoliméricos.

O proporcionamento da mistura para confecção dos corpos de prova ativados alcalinamente foi determinado com o auxílio da metodologia de delineamento de misturas.

Para definir as composições utilizou-se um planejamento em rede Simplex centróide, aumentando com pontos interiores, totalizando dez pontos (Figura 7), e três repetições no ensaio de consistência. Esse procedimento foi realizado utilizando o RCFC (calcinado) combinado com o RCG e RG (Tabela 1). Tendo assim três variáveis independentes (RCFC, RCG e RG) e uma resposta, que seria a quantidade de água necessária para adquirir a consistência padrão (espalhamento de 26 mm) pelas prescrições da NBR 13276 (ABNT, 2005). Através desta análise determinou-se a formulação e quantidade de água utilizando no restante da pesquisa.

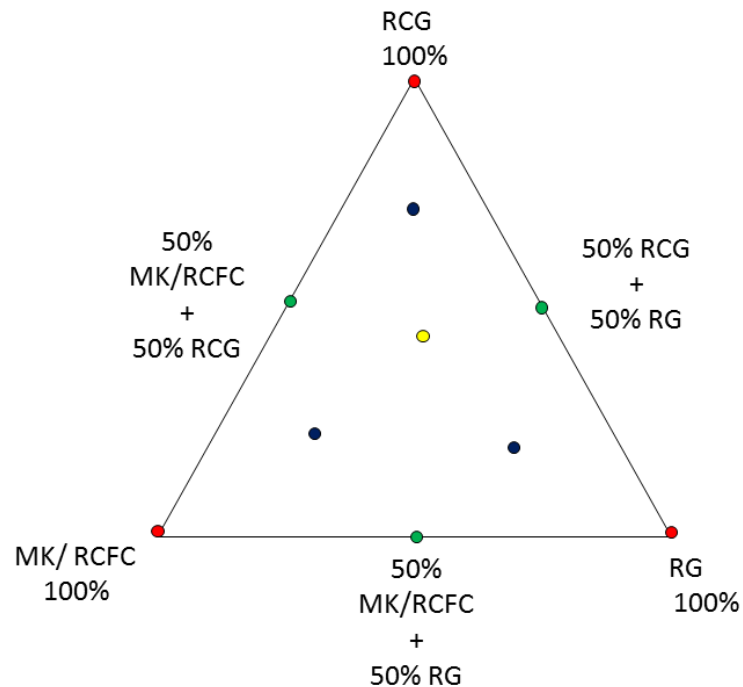


Figura 7: Esquema dos pontos utilizados no planejamento experimental.

Tabela 1: Determinação da quantidade dos resíduos utilizados para produção das misturas.

Composição		Proporções dos materiais (%)		
		MK/ RCFC	RCG	RG
●	1	100	0	0
●	2	0	100	0
●	3	0	0	100
●	4	33	33	33
●	5	16	16	68
●	6	16	68	16
●	7	16	16	68
●	8	50	50	0
●	9	50	0	50
●	10	0	50	50

A partir dos resultados foi possível gerar equações de regressão de acordo com os modelos linear (Equação A), quadrático (B), cúbico especial (Equação C) e cúbico (D) para um nível de confiança de 95%, onde os materiais (MK/RCFC, RCG e RG) representam as variáveis independentes e a água a variável dependente.

$$\text{Água (\%)} = b_1\text{RCF} + b_2 \text{RCG} + b_3 \text{RG} \quad (\text{A})$$

$$\text{Água (\%)} = b_1\text{RCF} + b_2 \text{RCG} + b_3 \text{RG} + b_4 \text{RCF RCG} + b_5 \text{RCF RG} + b_6 \text{RCG RG} \quad (\text{B})$$

$$\text{Água (\%)} = b_1\text{RCF} + b_2 \text{RCG} + b_3 \text{RG} + b_4 \text{RCF RCG} + b_5 \text{RCF RG} + b_6 \text{RCG RG} + b_7 \text{RCF RCG RG} \quad (\text{C})$$

$$\text{Água (\%)} = b_1\text{RCF} + b_2 \text{RCG} + b_3 \text{RG} + b_4 \text{RCF RCG} + b_5 \text{RCF RG} + b_6 \text{RCG RG} + b_7 \text{RCF RCG (RCF - RCG)} + b_8 \text{RCF RG (RCF -RG)} + b_9 \text{RCG RG (RCG -RCF)} + b_{10} \text{RCF RCG RG} \quad (\text{D})$$

Sendo  $b_x$  os coeficientes da equação e RCF, RCG e RG são as proporções das matérias-primas presentes nas formulações, metacaulim, resíduo de caulim fino, resíduo de caulim grosso e resíduo de granito respectivamente.

Em seguida, foi realizado a validação do sistema, onde, comparou-se em três pontos aleatórios, o valor real da quantidade de água com o valor estimado pelas equações que melhor representaram o modelo. Após a determinação da superfície de resposta dessas misturas foi realizada a análise quantitativa dos dados para a escolha das proporções mais significativas no sistema.

#### 4.2.5 Confeção dos Corpos de prova

Foram preparadas misturas com o teor de água determinado preliminarmente e em seguida confeccionados corpos de prova cilíndricos com diâmetro 2,5cm e altura 5cm (Figura 8) (utilizando-se moldes de PVC), vertendo-se as dispersões preparadas em moldes cilíndricos.



Figura 8: Corpos de Prova.

Para a confecção da pasta, inicialmente era preparada a solução do ativador alcalino com 80% da água que será usada na mistura, onde deixava-se repousar por cerca de 4h, os restante (20%) da água era misturados com o Poliacrato de amônio em um outro recipiente. Os materiais secos eram previamente pesados e misturados manualmente. Em seguida, misturou-se as duas porções de solução do ativador com a solução do hidróxido de amônio. Em um misturador mecânico, foi realizado a homogeneização do material seco com as soluções, por fim, a pasta é posta nos moldes iniciando assim o processo de cura.

#### 4.2.6 Testes Preliminares de Ativação Alcalina

Além das proporções de mistura, existem outras variáveis chamadas variáveis de processo que representam condições externas cujos níveis, quando alterados, podem afetar as propriedades dos componentes da mistura. Como por exemplo, a quantidade do precursor seria um ponto determinante na reação de ativação alcalina. Por essa razão na análise da superfície de resposta não poderia ser considerado apenas a quantidade de água como ponto determinante na mistura.

Na proposta desta pesquisa estima-se que o RCFC tem a função de precursor no processo, enquanto que o RG e RCG desempenham o papel dos agregados. Para confirmação



do comportamento destes resíduos no processo de geopolimerização foi necessário um teste preliminar (teste piloto) de ativação alcalina a fim de delinear as funções dos constituintes do sistema.

Para isso foram utilizados traços nas seguintes proporções 16%:16%:68% (RG68), 16:68%:16%(RCG68) e 68%:16%:16%(RCFC68) (MK/RCFC:RCG:RG), pontos 5, 6 e 7 respectivamente mostrados na Tabela1). A quantidade de água necessária para cada traço foi obtida a partir do ensaio de consistência. Como ativador alcalino foi utilizado o hidróxido de Sódio( NaOH) e Hidróxido de Potássio (KOH). A cura dos corpos de prova foi realizada durante 72h à temperatura ambiente seguida por 72h em estufa à 100°C. O dimensionamento do ativador foi realizado a partir da sílica presente nas matérias primas em duas proporções molares 3Si 1Al 1 Na/K e o segundo 2Si 1Al 1 Na/k. Como todos os materiais são aluminosilicatos testou-se o dimensionamento desse aditivo com relação à sílica presente RCFC (A), no RCFC+RCG (B) e com relação a massa total das mistura (C).

Em seguida foi realizada a caracterização mecânica e microestrutural dos corpos de prova após cura.

#### 4.2.6 Análise da Influência das Condições de Cura.

A análise da influência de tempo e temperatura de cura dos corpos de prova foram realizadas a partir de composições escolhidas na etapa dos testes preliminares, que compreende a região central da superfície de modelagem, como pode ser observado na Figura 9 (definida conforme os resultados da otimização da quantidade de água, conforme apresentado em Resultados e Discussão), tais composições foram ativadas com os ativadores (hidróxido de sódio e potássio) e em seguida foi realizada a caracterização mecânica para verificação do comportamento das composições submetido a diferentes condições de cura. As condições de cura estudadas estão apresentadas na Tabela 2.

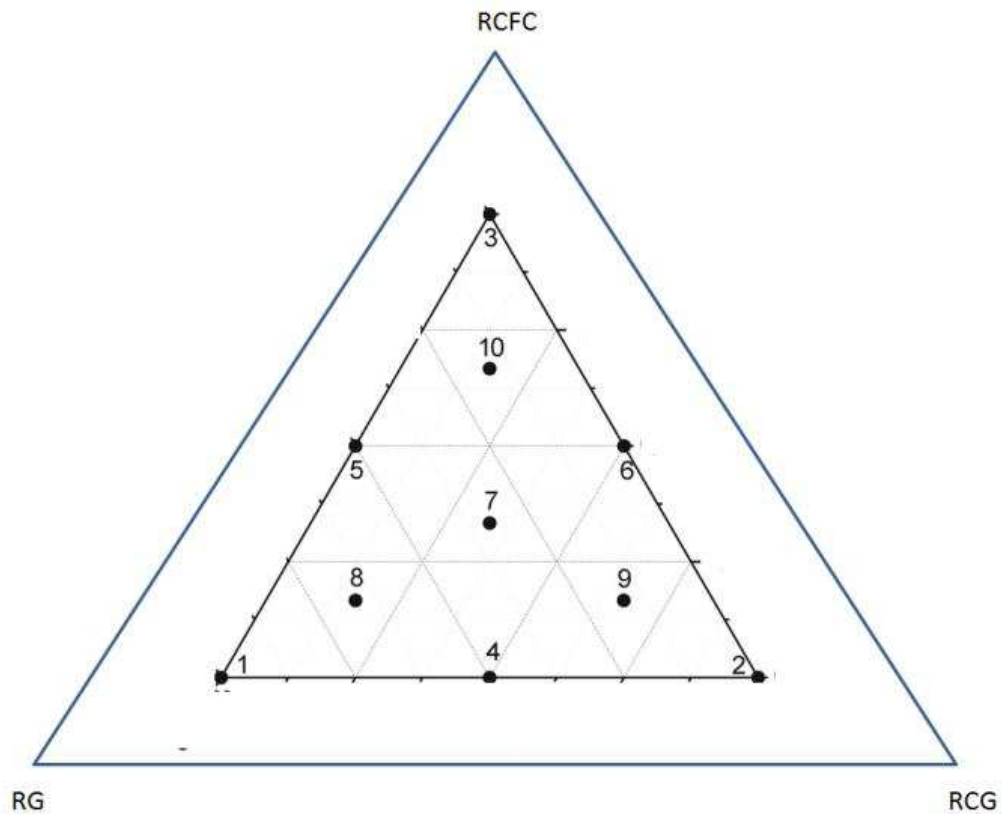


Figura 9: Região da superfície de trabalho.

Tabela 2: Condições de cura analisadas.

Cura	Condição
A	72 horas em ambiente e 72 horas à 60 °C
B	72 horas em ambiente e 72 horas à 100 °C
C	72 horas á 60°C
D	72 horas á 100°C
E	240 horas à temperatura ambiente

A análise das condições de cura foi realizada utilizando um planejamento simplex centróide, aumentando com pontos interiores (10 repetições), totalizando dez pontos e a resistência mecânica à compressão como variável de resposta as condições de cura. A Tabela 3 apresenta as formulações, em termos de pseudo-componentes, utilizadas na análise.

Tabela 3: Composições obtidas através do planejamento em rede simplex {3,2} com ponto central para as formulações.

Formulações	Proporção (%)		
	RCFC	RCG	RG
1	16	16	68
2	16	68	16
3	68	16	16
4	16,7	41,7	41,7
5	41,7	16,7	41,7
6	41,7	41,7	16,7
7	25	50	25
8	50	25	25
9	25	25	50
10	33	33	33

Foram utilizados para o ajuste dos valores de resposta (resistência à compressão) os modelos linear (Equação A), quadrático (B), cúbico especial (Equação C) e cúbico (D) em termos dos componentes A, G e C;

$$\text{Resistência (MPa)} = b_1 \text{RCF} + b_2 \text{RCG} + b_3 \text{RG} \quad (\text{A})$$

$$\text{Resistência (MPa)} = b_1 \text{RCF} + b_2 \text{RCG} + b_3 \text{RG} + b_4 \text{RCF RCG} + b_5 \text{RCF RG} + b_6 \text{RCG RG} \quad (\text{B})$$

$$\text{Resistência (MPa)} = b_1 \text{RCF} + b_2 \text{RCG} + b_3 \text{RG} + b_4 \text{RCF RCG} + b_5 \text{RCF RG} + b_6 \text{RCG RG} + b_7 \text{RCF RCG RG} \quad (\text{C})$$

$$\text{Resistência (MPa)} = b_1 \text{RCF} + b_2 \text{RCG} + b_3 \text{RG} + b_4 \text{RCF RCG} + b_5 \text{RCF RG} + b_6 \text{RCG RG} + b_7 \text{RCF RCG (RCF - RCG)} + b_8 \text{RCF RG (RCF - C)} + b_9 \text{RCG RG (RCG - C)} + b_{10} \text{RCF RCG RG} \quad (\text{D})$$

Sendo  $b_x$  os coeficientes da equação e RCF, RCG e RG são as proporções das matérias-primas presentes nas formulações, resíduo de caulim fino, resíduo de caulim grosso e resíduo de granito respectivamente.

#### 4.2.8 Análise do Envelhecimento e Durabilidade

A análise da durabilidade foi realizada em três etapas. Os corpos de prova foram expostos ao meio ambiente, à névoa salina e submetido à molhagem e secagem através do ensaio de chuva simulada. O envelhecimento foi avaliado a partir da imersão em HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. As propriedades mecânicas e perda de massa realizaram-se em 8 repetições para cada ciclo/idade avaliado, e a caracterização foi feita através de análise térmica de difração de raios X.

A perda de massa foi calculada a partir da equação I:

$$\text{Perda de Massa (\%)} = \frac{P_i - P_f}{P_i} \quad (I)$$

Onde:

P<sub>i</sub>-Peso Inicial (após a cura)

P<sub>f</sub>-Peso final

- Meio Ambiente.

Após a cura os corpos de prova foram pesados ( P<sub>i</sub> ) e deixados expostos em uma sala com uma variação de temperatura na faixa de 22°C e 30°C e umidade média de 65%. As análises foram realizadas nas idades de 7, 14,28, 40 e 60 dia. Após completar o tempo de avaliação, os corpos de provas foram submetidos a estufa 35°C por 48h para retirada da umidade excedente e novamente pesados (P<sub>f</sub>).

- Névoa Salina

O ensaio da durabilidade em névoa salina assemelha-se ao meio ambiente com o diferencial que os corpos de provas foram expostos a maresia, sendo deixados a 100m do mar, exposto a intempéries. Foram avaliadas as mesmas idades que a durabilidade em meio ambiente.

- Chuva Dirigida

O ensaio de molhagem e secagem foi realizado em 16 ciclos, os corpos de prova após a cura foram pesados (  $P_i$  ) e submetidos a uma simulação da chuva (sistema montado com chuveiros) por 2 horas, após a chuva foram colocados na estufa à 35°C durante 48h para perda da umidade e novamente pesados (  $P_f$  ), finalizando assim um ciclo.

As análises de perda de massa (equação I) e compressão de ruptura foi feita no 2°, 4°, 6°, 8°, 10°, 12°, 14° e 16° ciclo.

- Imersão em ácidos

Esse ensaio foi realizado em duas etapas imersão em de 5% de HCl e 5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, os corpos de prova após a cura foram pesados (  $P_i$  ) imersos nessas soluções e avaliados nas idades de 7, 28, 40 e 60 dias, após o término da idade os corpos de provas foram submetidos a estufa a 35°C durante 48h para a perda da umidade, em seguida eram pesados (  $P_f$  ) e submetidos a ruptura. A perda de massa foi calculada a partir da equação I.

## 5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados e as discussões do trabalho desenvolvido. Inicialmente, será apresentada a caracterização da matéria-prima utilizada, em seguida um estudo sobre a determinação das composições e testes preliminares de ativação alcalina, seguido da análise da cura das composições ótimas, por fim a durabilidade e envelhecimento dos produtos geopoliméricos.

### 5.1 Caracterização das Matérias Primas

Os resultados obtidos nas análises químicas do metacaulim industrializado e dos resíduos utilizados encontram-se na Tabela 4. Como pode ser observado o resíduo de caulim e o metacaulim industrializado apresentam teores de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muito próximo dos valores teóricos que de acordo com Santos(1992) são 46% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 54% de SiO<sub>2</sub>.

A partir da composição química do resíduo de granito verifica-se que é constituído basicamente por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ . Os altos teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidos são típicos de rochas ígneas graníticas (Santos, 1992). As presenças de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$  estão provavelmente relacionadas aos constituintes do próprio resíduo, assim como a adição de granalha e óxido de cálcio como lubrificante e abrasivo no processo de corte/serragem do granito (Moreira. *et al.* 2003)

Todos os resíduos utilizados nesse projeto contém altos teores de dióxido de silício (sílica) e de óxido de alumínio (alumina), o que faz acreditar que todos podem participar, em maior ou em menor grau, no processo de ativação alcalina.

Tabela 4: Composição química das matérias primas.

Determinações	RCF	RCG	MK	RG
$\text{SiO}_2$	52,5 %	53,5%	51,7%	49,4%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	45,0%	43,4%	47,3%	18,5%
$\text{K}_2\text{O}$	0,8%	1,4%	0,5%	3,4%
$\text{MgO}$	1,1%	1,0%	-----	4,1%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,4%	0,5%	0,2%	12,5%
$\text{SO}_3$	-----	-----	0,1%	0,4%
$\text{CaO}$	-----	-----	-----	6,3%
$\text{Na}_2\text{O}$	-----	-----	-----	2,6%
$\text{Tio}_2$	-----	0,1%	0,02%	2%
$\text{P}_2\text{O}_5$	-----	-----	-----	0,6%
Outros	0,2%	0,1%	0,18%	0,2%

A partir da Figura 10 é possível analisar as curvas de distribuição granulométricas do RCF, RCFC, MK e RG. A Tabela 5 apresenta um resumo destes resultados. Observando as curvas de distribuição granulométrica dos precursores é possível perceber que o RCF, RCFC e MK apresentam 50% das partículas com diâmetro abaixo de 2,8, 3,3 e 3,3 $\mu\text{m}$ , respectivamente e o diâmetro médio de partículas de 5,2, 5,0 e 5,1 $\mu\text{m}$ , respectivamente. Com relação ao RG verifica-se que 50% das partículas possuem diâmetro inferior a 7,93 $\mu\text{m}$  e diâmetro médio de partícula de 11,82  $\mu\text{m}$ .

Tabela 5: Análises granulométricas das matérias primas utilizadas.

Matérias-Primas	Diâmetro médio (µm)	Diâmetro a 10% (µm)	Diâmetro a 50% (µm)	Diâmetro a 90% (µm)
RCF	5,2	0,7	2,8	13,9
RCFC	5,0	0,8	3,3	12,3
MK	5,1	0,9	3,3	12,8
RG	11,8	1,1	7,9	28,7

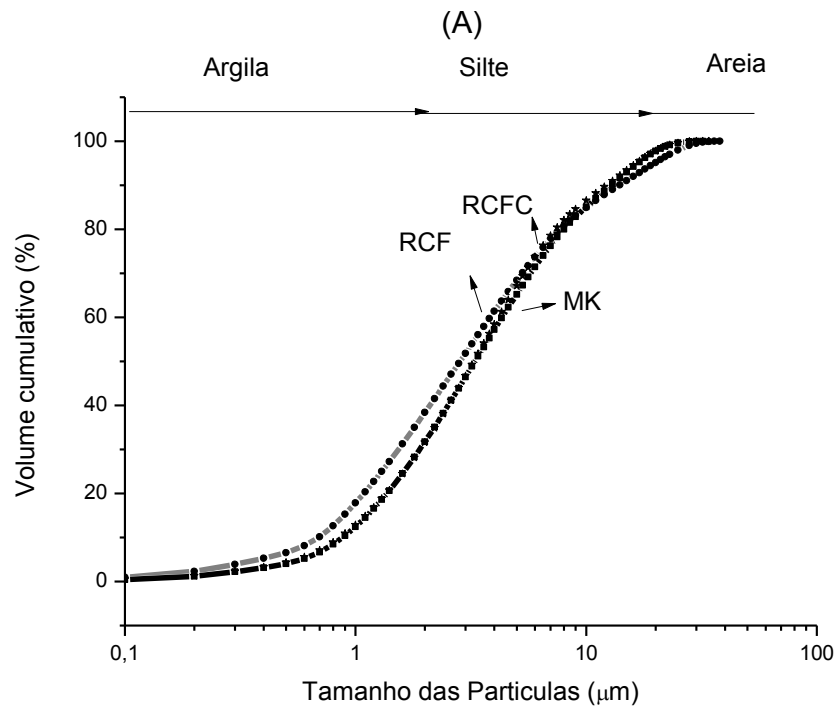


Figura 10: Análise Granulométrica das Matérias Primas Utilizadas.

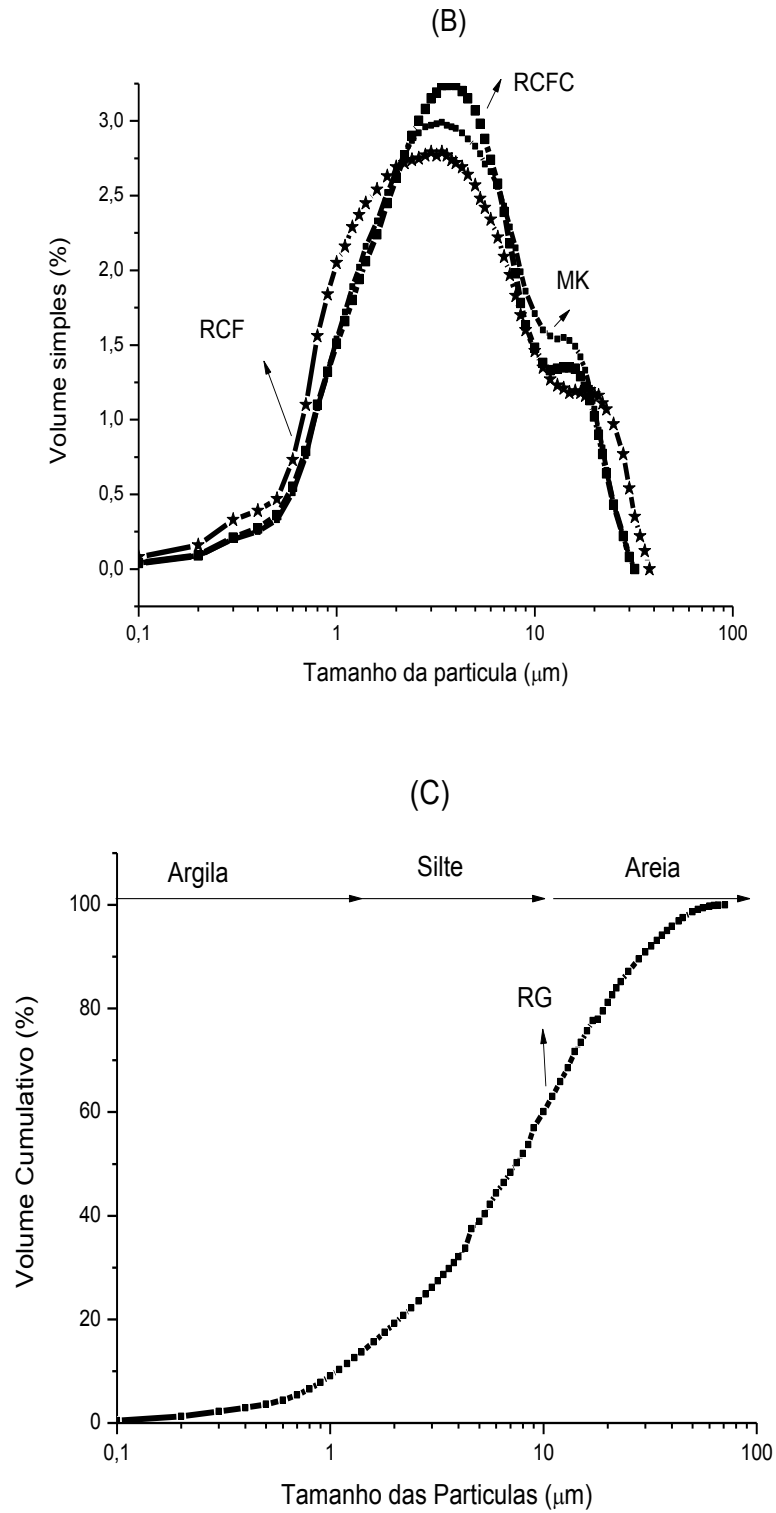


Figura 10 (Continuação): Análise Granulométrica das Matérias Primas Utilizadas.



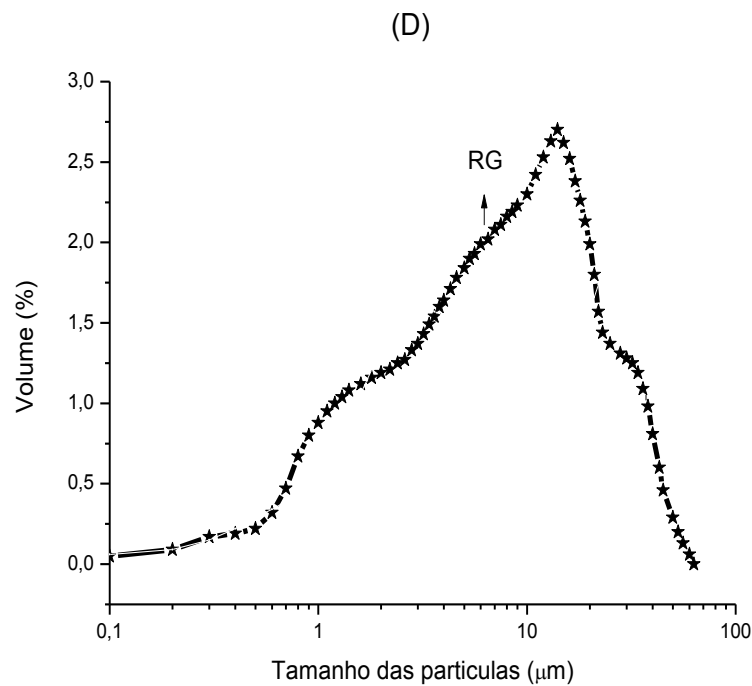


Figura 10 (Continuação): Análise granulométrica das matérias primas utilizadas.

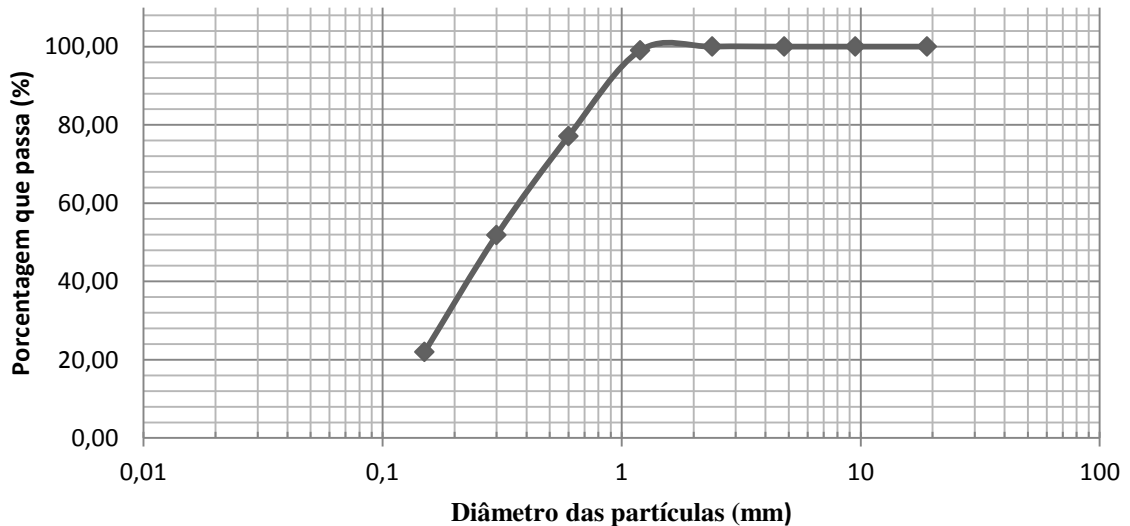
O RCFC e MK apresentaram fração de partículas com dimensões inferiores  $2\ \mu\text{m}$  de cerca de 32%, enquanto que o RG apresenta teores inferiores a  $2\ \mu\text{m}$  de cerca de 19%.—A porção entre  $2\ \mu\text{m}$  e  $20\ \mu\text{m}$  foi de aproximadamente 66% para o RCFC e MK, enquanto que para o RG e  $62\ \mu\text{m}$  (Tabela 6). A elevada finura dos precursores pode implicar na necessidade de uma elevada quantidade de água, para a dispersão e as reações de dissolução, com possíveis implicações na porosidade do produto (Costa, 2013). Pode-se observar que a maior quantidade de grãos acima de  $20\ \mu\text{m}$  está contida no RG(18,85%), indicando uma maior característica de carga no produto final (ao invés de precursores da fase reativa cimentante).

Tabela 6: Distribuição Granulométrica do Tamanho de Partículas das Matérias Primas.

Matérias Primas	( $x < 2\ \mu\text{m}$ )	( $2\ \mu\text{m} < x < 20\ \mu\text{m}$ )	( $x > 20\ \mu\text{m}$ )
RCF	38,4	56,7	4,9
RCFC	31,6	66,2	2,2
MK	31,8	66,0	2,2
RG	19,1	62,0	18,9

x=fração acumulada

A Figura 11 apresenta a curva de distribuição granulométrica do RCG, observa-se que cerca de 80% do material tem grão com dimensões superiores a 74  $\mu\text{m}$ , justificando então a utilização da faixa granulométrica desse resíduo entre 74  $\mu\text{m}$  e 4,75mm.



A partir da Figura 12 pode-se observar os padrões de raio X do RCF(a), RCFC(b), MK(c), RCG(d) e RG(e). O RCF(a) e o RCG(c) são constituídos por mica ( $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$  PCDF 46-1409), caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  PCDF 29-1488) e quartzo ( $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$  PCDF 46-1409); esses resultados justificam o alto teor de alumina e sílica observado a análise química (Tabela 3).

Analisando o RCFC (Figura 12b) e MK (Figura 12c) usado como referência, em ambos os casos observou-se a ausência dos picos de caulinita, constatando mais uma vez a eficiência da calcinação, observando então características de um composto amorfo e os picos mais altos da difração correspondem ao quartzo ( $\text{SiO}_2$  PCDF 45-1045), o que é muito comum e a presença da mica muscovita (10Å), responsável pelo teor de potássio na análise química.

A partir do difratograma do resíduo de granito (Figura 12e), pode-se verificar a presença das seguintes fases mineralógicas: mica, feldspato e quartzo que são minerais predominantes na rocha granítica. Foi verificada também a presença de calcita e dolomita minerais, relacionada ao calcário usado durante o processo de serragem como lubrificante e alcalinizante do meio (Mota, 2009).

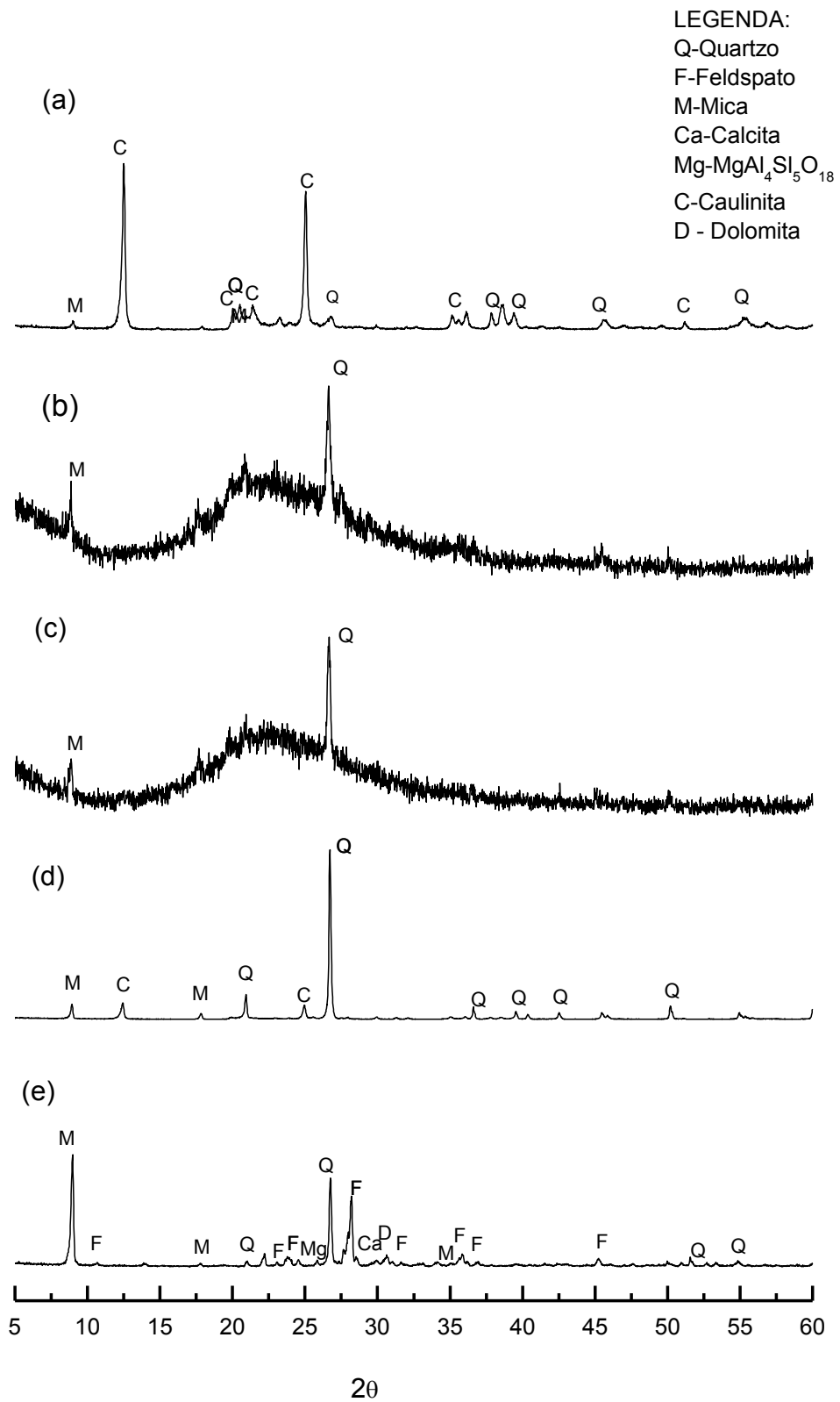


Figura 12: Difração de raios X do RCFC (a) RCFC (b) MK(c) RCG(d) e RG(e)

A Figura 13 apresenta as curvas correspondentes às análises térmicas do RCF(a), RCFC (b), MK (c), RCG(d) e RG(e). Observa-se nas curvas da análise térmica diferencial da Figura 13 que todos os resíduos apresentaram picos endotérmicos em aproximadamente 100°C correspondente a perda de água livre. Na temperatura aproximada de 500°C observou-se no RCF (Figura 13a) e no RCG (Figura 13d) um pico endotérmico corresponde, provavelmente, a perda das hidroxilas presente na caulinita, pico estes que não estão presentes no RCFC (Figura 13b). O pico exotérmico na temperatura aproximada de 998°C corresponde possivelmente à formação da mulita e está presente em todos os materiais, exceto no RG (Figura 13e).

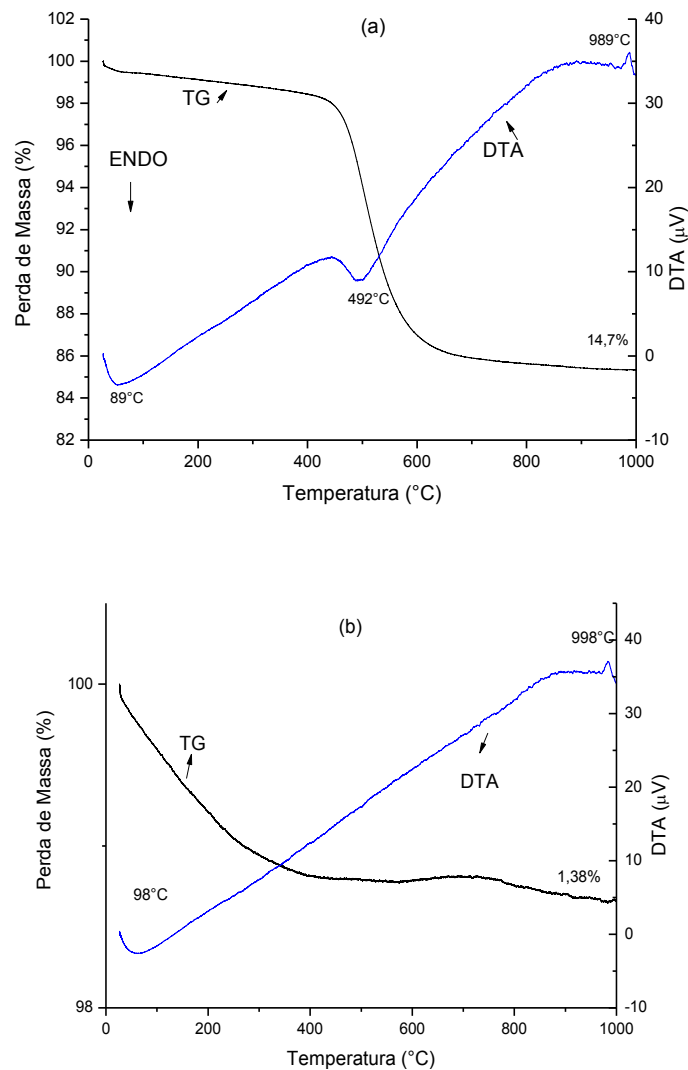


Figura 13: Análise Térmica do RCF (a), RCFC (b), MK (c), RCG(d) e RG(e).

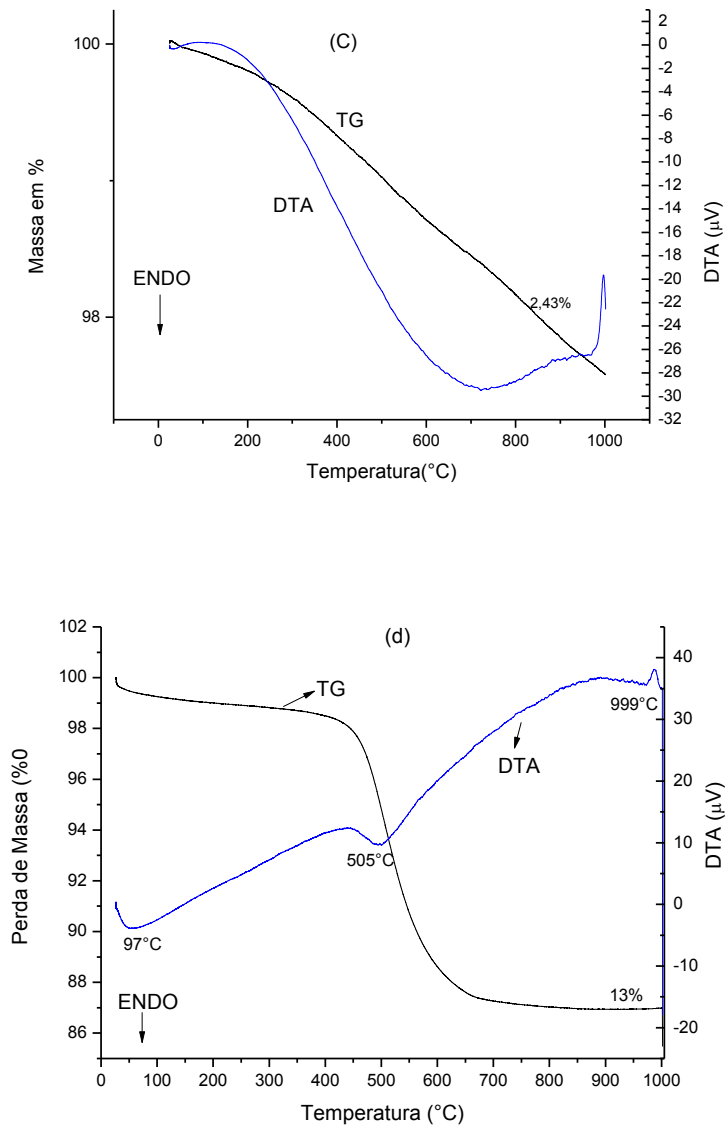


Figura 13(Continuação): Análise Térmica do RCF (a), RCFC (b), MK (c), RCG(d) e RG(e).

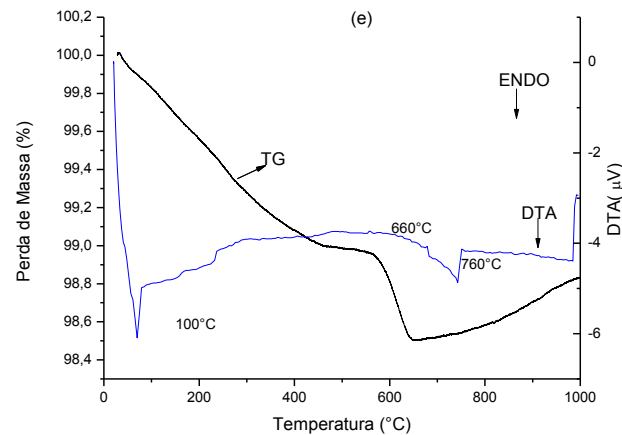


Figura 13(Continuação): Análise Térmica do RCF (a), RCFC (b), MK (c), RCG(d) e RG(e).

A partir da análise térmica do resíduo de RCFC, foi determinada a temperatura de queima para a calcinação deste resíduo, pois o pico referente a desidroxilação da caulinita aparece numa temperatura aproximada à 500°C, considerando uma margem de segurança optou-se realizar a queima até uma temperatura de 650°C.

A partir da análise térmica do RG foi verificada uma perda de massa entre 60°C e 260°C correspondente a perda de água livre e adsorvida, e um pico endotérmico presente entre 660°C e 760°C corresponde, possivelmente, a decomposição da mica.

## 5.2 Determinação das Composições

A análise do comportamento das misturas frente à quantidade de água necessária para obtenção da consistência padrão foi realizado em duas etapas, uma utilizando o MK como precursor e a outra o RCFC.

A Tabela 7 lista as principais propriedades estatísticas das regressões obtidas com a análise de variância para o RCFC e MK, onde se pode concluir que para as misturas com RCFC apenas o modelo cúbico não é representativo ao nível de significância de 5%, e para as misturas com MK os modelos linear e quadrático são os que apresentam significância estatística ao nível de 5%.

Sabe-se que o modelo que melhor associa os dados experimentais com a modelagem experimental é aquela que mais aproxima o  $R^2$  de 100%, concluindo-se então que os modelos

das misturas com RCFC e MK, mais representativo e preditivo são o cúbico especial e quadrático respectivamente.

O significado dos modelos derivados também podem ser avaliados comparando os valores do teste F para os valores de F tabelados na distribuição Fisher Snedecor (Cornel, 2002; Myers,2002). A regressão é considerada estatisticamente significativa, ou seja, as flutuações em função das variáveis independentes serão explicadas pelos modelos, desde que o valor F seja maior que os valores tabelados (para o nível de significância). Os modelos linear e quadrático apresentam os valores F maiores que os tabelados. Os valores apresentados na Tabela 7, dos modelos significativos apresentaram F maior que os valores tabelados.

Tabela 7: Análise da Variância dos modelos de Regressão.

RCFC									
Modelo	d.f	SS	MS	SSE	d.f (erro)	MS (erro)	Teste F	R <sup>2</sup> (%)	p
Linear	2	1079,89	539,94	194,76	27	7,21	74,85	83	0,000
Quadrático	3	84,14	28,04	110,63	24	4,60	6,08	89	0,003
Cúbico	1	22,78	22,78	87,84	23	3,81	5,96	93	0,022
Especial									
Cúbico	2	7,33	3,66	80,51	21	3,83	0,95	91	0,400
MK									
Linear	2	1223,12	611,55	98,80	27	3,66	167,13	92	0,000
Quadrático	3	63,95	21,32	34,85	24	1,45	14,68	97	0,000
Cúbico	1	4,94	29,92	29,91	23	1,30	3,79	97	0,064
Especial									
Cúbico	2	7,35	22,57	22,57	21	1,07	3,41	98	0,052

\*d.f Graus de Liberdade; SS soma dos quadrados; MS Regressão dos quadrados médios; SSE Erro das somas dos quadrados; RCoeficiente de Regressão

Os modelos matemáticos correlacionando os valores das quantidades de RCFC/MK , RCG e RG, com a quantidade de água podem ser observados na Tabela 8. A partir das equações, pode-se perceber que a variável independente mais sinérgica é RCFC/MK, por

apresentar o maior coeficiente, compreendendo assim que a elevação dessa variável com relação as demais implicará numa resposta com taxas mais elevadas que as demais.

Tabela 8: Equações correlacionando as quantidades de RCFC/MK, RCG e RG com a quantidade de água.

Matérias Primas	Equações
RCFC, RCG e RG	$\text{ÁGUA (\%)} = 52,75\text{RCFC} + 32,60\text{RG} + 35,30\text{RCG} - 12,14\text{r} = \text{RCFC} \cdot \text{RG} - 8,14\text{RCFC} \cdot \text{RCG} - 4,80\text{RG} \cdot \text{RCG} + 59,82\text{RCFC} \cdot \text{RG} \cdot \text{RCG} + 14,68\text{RCFC} \cdot \text{RG}(\text{RCFC} - \text{RG}) - 6,33\text{RCFC} \cdot \text{RCG}(\text{RCFC} - \text{RCG})$ .
MK, RCG e RG	$\text{ÁGUA (\%)} = +52,88\text{MK} + 32,53\text{RG} + 35,52\text{RCG} - 16,02\text{RCFC} \cdot \text{RG} - 11,38\text{RCFC} \cdot \text{RCG} - 8,75\text{RG} \cdot \text{RCG}$ .

Para avaliar a adequação dos modelos de regressão também é necessária uma análise dos resíduos. Na Figura 14 são previstos os valores e curvas de probabilidade normal para as propriedades dos resíduos. Os resíduos são dados pela diferença entre o valor determinado experimentalmente e o calculado estimado. As parcelas de resíduos brutos versus valores (Figura 14) mostram que os valores dos erros podem ser considerados distribuídos aleatoriamente em torno de uma média zero.

De acordo com a Figura 14 as linhas retas podem correlacionar os valores normais esperados e os resíduos brutos e conforme o intervalo (entre -2,5 e 2,5) indica que a distribuição dos resíduos é normal, ou seja, a equação do modelo de regressão é adequada para prever o comportamento das propriedades reais a um grau elevado de confiança.

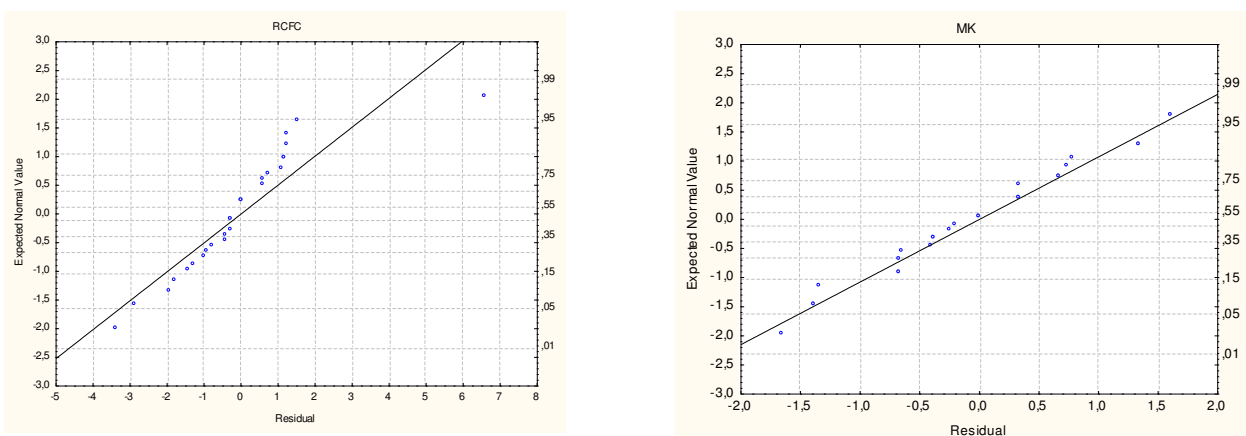


Figura 14: Valores previstos e curva de probabilidade normal para os resíduos de encolhimento retração linear.



As Figuras 15 e 16 apresentam as projeções das superfícies de resposta para as quantidades de água necessária para a pasta atingir a consistência padrão calculadas a partir do modelo cúbico especial e quadrático respectivamente.

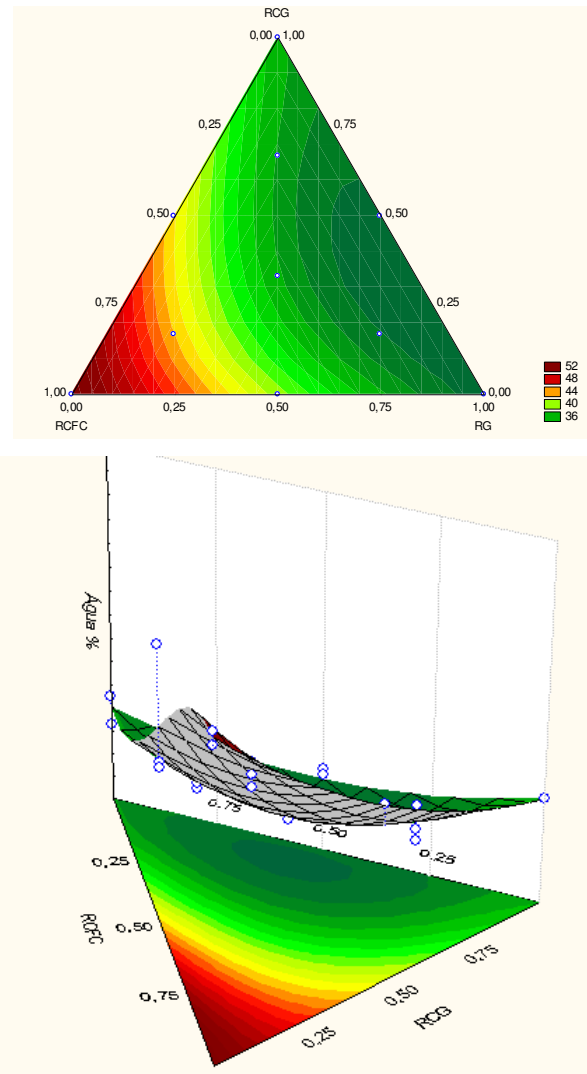


Figura 15: Superfície de resposta de da % de água em função das quantidades relativas dos materiais (RCFC, RG, RCG)

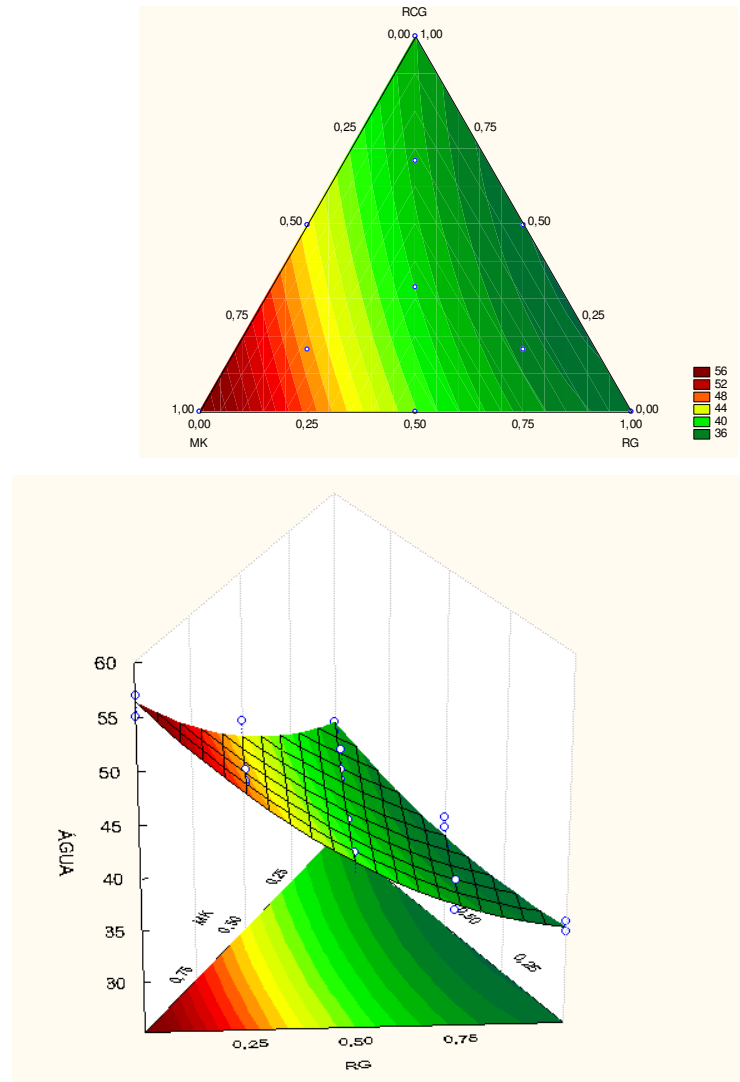


Figura 16: Superfície de resposta de da % de água em função das quantidades relativas dos materiais (MK, RG, RCG)

Analisando as Figura 15 e 16 pode-se perceber que as composições utilizando MK e RCFC apresentam comportamentos similares, fato este esperado devido as análises granulométricas de ambos os materiais apresentarem também similaridades como pode ser observado nas Figuras 10a e 10b.

As composições que contem maior quantidade de RCFC ou MK apresentam as maiores quantidades de água, o que pode ser justificado pelo menor diâmetro médio

apresentado por estes materiais (Figura 10), e maior área superficial conseqüentemente, aumentando a necessidade de água na mistura.

Após a escolha do modelo que melhor representa o comportamento da mistura é necessário testar a confiabilidade do modelo proposto (validação), onde são realizados testes com composições aleatórias da área de trabalho, comparando assim os valores encontrados e os valores estimados pelo modelo (Tabela 9).

Observando a Tabela 9, pode-se observar que os valores reais encontram-se dentro do intervalo estimado pelo modelo, concluindo assim, que o modelo está fielmente representando o comportamento da mistura.

Tabela 9: Resultados da validação do modelo estatístico ( % Água).

Composição Teste	Real <sup>a</sup> (%)	Estimado <sup>b</sup> (%)
(RCF RCG RG)		
(0,5 0,2 0,3)	42,5	40,33-42,64
(0,3 0,2 0,5)	37,5	36,52-38,82
(0,2 0,5 0,3)	35	34,67-36,97
(MK RCG RG)		
(0,5 0,2 0,3)	42	41,29-42,79
(0,3 0,2 0,5)	38	36,98-38,50
(0,2 0,5 0,3)	37	36,44-37,95

<sup>a</sup>“Real” refere se aos valores da quantidade de água necessária para a mistura adquirir consistência padrão, <sup>b</sup>“Estimado” refere-se ao intervalo aceito pelo modelo estatístico.

Os parâmetros para a escolha das composições a serem analisados nas outras etapas da pesquisa estão, relacionados com a quantidade mínima de água e quantidade suficiente de precursor para que seja possível realizar a ativação alcalina com produtos que apresentem condições satisfatórias de trabalhabilidade, resistência mecânica e durabilidade.

A proposta da argamassa desenvolvida, estima que o RCFC desempenha a função de precursor no processo, enquanto que o RG e RCG desempenham o papel dos agregados, ou seja, a carga no sistema.

Além das proporções de mistura, existem outras variáveis chamadas variáveis de processo que representam condições externas cujos níveis, quando alterados, podem afetar as propriedades dos componentes da mistura. Como por exemplo, a quantidade do precursor seria um ponto determinante na reação de ativação alcalina. Por essa razão na análise da superfície de resposta não poderia ser considerado apenas a quantidade de água como ponto determinante na mistura.

Deste modo reforça-se o fato que os parâmetros para a escolha das composições que serão ativadas alcalinamente relacionam-se com a quantidade mínima de água e com a quantidade suficiente de precursor para que seja possível realizar o processo de geopolimerização. Deste modo, foi delimitada a área de trabalho apresentada na Figura 17, visto que, achou-se necessário estudar o comportamento das composições ternárias e a influência dos três resíduos utilizados, associados a menor quantidade de água possível e a uma quantidade mínima de agente aglomerante (para conferir resistência ao sistema). A região compreende composições com quantidade máxima de água adicionada ao sistema de 44% para as composições onde o componente majoritário é o RCFC e a quantidade mínima de 32% para as composições com componente majoritário RCG.

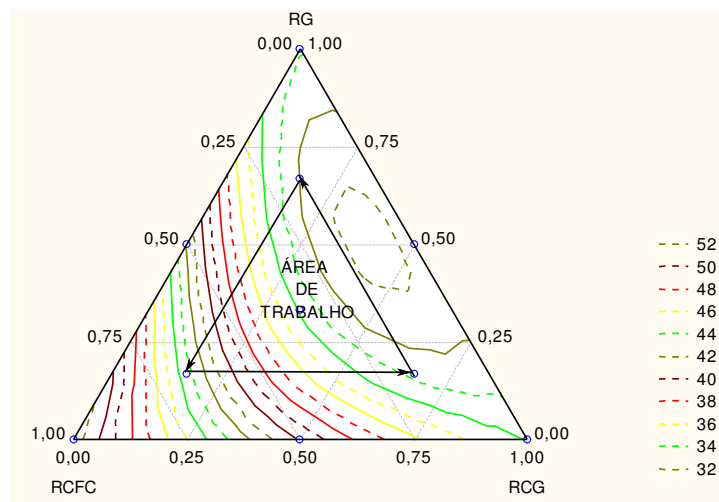


Figura 17: Delimitação de uma possível área de trabalho para determinação das composições da argamassa.

Para determinar as composições a serem avaliadas, houve a necessidade de realizar testes preliminares para avaliar o comportamento da ativação alcalina, visto que, através da superfície de resposta (figura 16) pode-se perceber que quanto maior a quantidade do resíduo

de caulim calcinado ou metacaulim maior a quantidade de água necessária para que a pasta tenha boa trabalhabilidade, e sabe-se que quanto maior a quantidade de água menor a resistência mecânica, fato que pode haver contradição com respeito as composições estudadas, pois, as misturas com maior quantidade de água conseqüentemente contem também maior quantidade de RCFC podendo assim apresentar maior resistência mecânica ocasionada pelo alto grau de ativação alcalina

### 5.3 Testes Preliminares de ativação alcalina.

A ativação alcalina foi realizada para as proporções 0,68RCFC:0,16RCG:0,16RG (RCFC68); 0,16RCFC:0,68RCG:0,16RG (RCG68) e 0,16RCFC:0,16RCG:0,68RG (RG68), pontos 5, 6 e 7 respectivamente mostrados na Tabela 1 (a quantidade de água necessária para cada traço foi obtida a partir do ensaio de consistência).

Na Tabela 10 é possível observar os resultados do comportamento mecânico para as composições estudadas. Os valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão amostral. Observe que as composições em que a proporção molar foi 3Si 1Al 1Na/K apresentarem resistência inferior as de 2Si 1Al 1Na/K, fato que pode ser justificado devido a menor quantidade de ativador dessas composições. Foi observado o mesmo comportamento em estudos realizados com cinzas volantes e metacaulim, onde o aumento da concentração do ativador promoveu um crescimento no gradiente da resistência mecânica (Gomes & Jalali, 2008; Murta, 2008, Livi, 2013). Observa-se também que o comportamento mecânico das composições com RCFC é semelhante ao comportamento utilizando MK, isso deve-se ao fato dos dois materiais apresentarem propriedades semelhantes (análise química, mineralógica e térmica).

Tabela 10: Resistência à compressão para diferentes traços e quantidade de ativador.

Precursor	Ativador : NaOH									
	Si:Al :Na	RCFC68			RCG68			RG68		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III
RCFC	3: 1: 1	5,0 (0,28)	5,4 (0,25)	8,7 (0,32)	0,6 (0,32)	4,6 (0,34)	4,7 (0,35)	1,8 (0,31)	2,2 (0,32)	2,5 (0,32)
	2: 1 :1	10,4 (0,30)	8,0 (0,32)	11,9 (0,25)	1,10 (0,30)	4,2 (0,27)	4,1 (0,33)	1,5 (0,33)	2,8 (0,21)	2,3 (0,26)
MK	3: 1: 1	4,6 (0,32)	6,0 (0,26)	7,2 (0,23)	0,6 (0,22)	4,9 (0,24)	5,5 (0,31)	1,9 (0,32)	2,8 (0,30)	4,7 (0,29)
	2 1 1	9,3 (0,31)	7,0 (0,32)	10,1 (0,33)	1,1 (0,29)	4,0 (0,31)	4,5 (0,35)	1,2 (0,33)	4,9 (0,23)	4,1 (0,30)
	Ativador: KOH									
	Si: Al: K	RCFC68			RCG68			RG68		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III
RCFC	3: 1: 1	4,6 (0,32)	3,0 (0,34)	5,3 (0,35)	0,9 (0,29)	2,4 (0,28)	3,5 (0,33)	0,9 (0,29)	1,5 (0,32)	2,4 (0,35)
	2: 1 :1	10,2 (0,22)	9,4 (0,29)	11,8 (0,32)	1,5 (0,35)	3,5 (0,32)	4,4 (0,35)	1,8 (0,32)	2,7 (0,32)	2,7 (0,33)
MK	3: 1: 1	5,5 (0,29)	4,0 (0,26)	5,1 (0,32)	0,8 (0,27)	3,2 (0,28)	4,0 (0,29)	1,0 (0,35)	1,9 (0,33)	2,3 (0,33)
	2: 1 :1	8,76	9,02	10,23	1,28	5,57	7,05	1,55	3,65	4,46

As maiores resistências mecânicas foram das composições RCFC68, visto que, essas apresentam maior quantidade de RCFC/MK, que é o componente mais ativo na reação de ativação alcalina. Apesar dessas composições necessitarem de uma maior quantidade de água apresentaram também o aumento das propriedades mecânicas devido a maior quantidade de material cimentício na formulação.

As composições RG68 apresentaram os menores valores de resistência mecânica, o que pode ser justificado pela predominância dessa composição ser de RG este apresenta a menor quantidade de materiais alumino silicatos e de sílica ativa na sua composição química, comprometendo assim, a função de aglomerante, e também apresentam uma pequena granulometria quando comparado ao RCG, tendo então a função de carga também comprometida.

Segundo a norma ABNT NBR 15812-1 (2010), com relação à resistência à compressão para blocos deve atender ao valor mínimo de 1,5 MP . Todas os compósitos

geopoliméricos RCFC68 e as da situação II e III das composições RCG68 e RG68 apresentaram valores superiores a esse limite.

Os resultados da difração de raios X para os produtos gerados a partir do RCFC ativados da proporção molar de 2Si:1Al:1:Na/K encontram se na Figura 18. Observe que todos os produtos apresentaram comportamento semelhante com fases referentes aos minerais mica, caulinita, feldspato, quartzo e calcita, presentes nos resíduos utilizados, não sendo observado fazer zeolíticas oriundas da cristalização do geopolímero. Não foram detectados carbonatos ou hidróxidos de sódio ou potássio nos sistemas, indicando que se ocorreu carbonatação ou hidratação de íons não reagidos, estes materiais não cristalizaram.

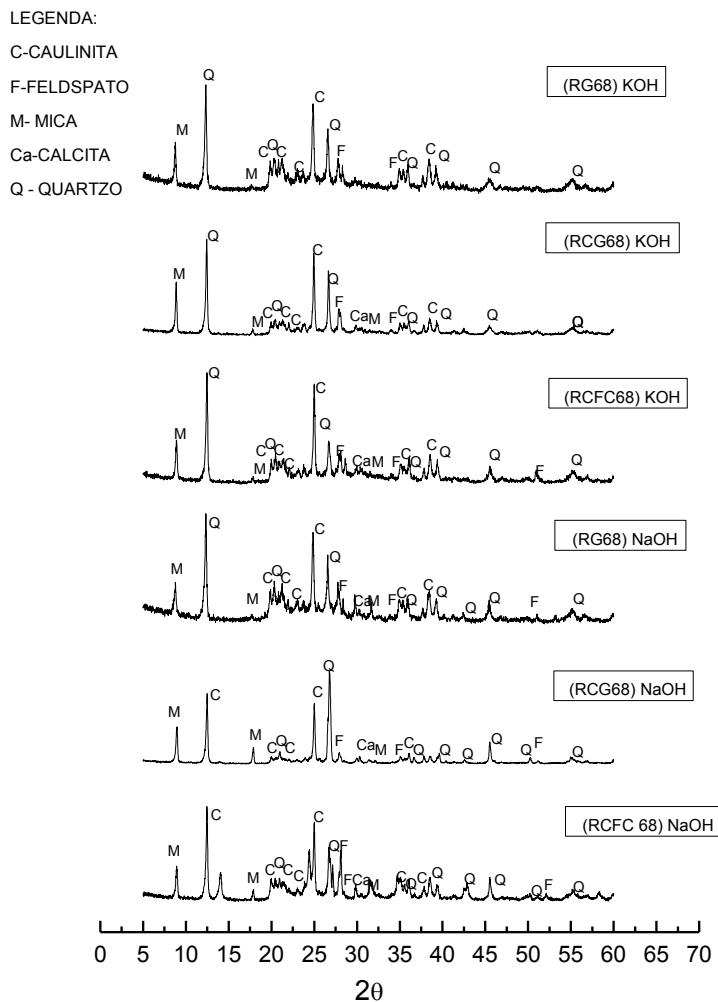


Figura 18: Difratoigramas dos produtos geopoliméricos ativados na proporção molar 2Si 1Al 1Na/K.

A Figura 19 apresenta os resultados das análises térmicas diferenciais dos produtos gerados na proporção molar 2Si 1Al 1Na/K, onde verifica-se presença de picos endotérmicos em temperaturas inferiores à 100°C referente a água livre; os picos presentes por volta de 500°C referem-se a perda das hidroxilas da caulinita contida no RCG. A mudança na linha de base, em aproximadamente 900°C, no sentido endotérmico do gráfico, pode estar associado a fusão do material, que apresenta elevados teores de sódio ou potássio (óxidos fundentes).

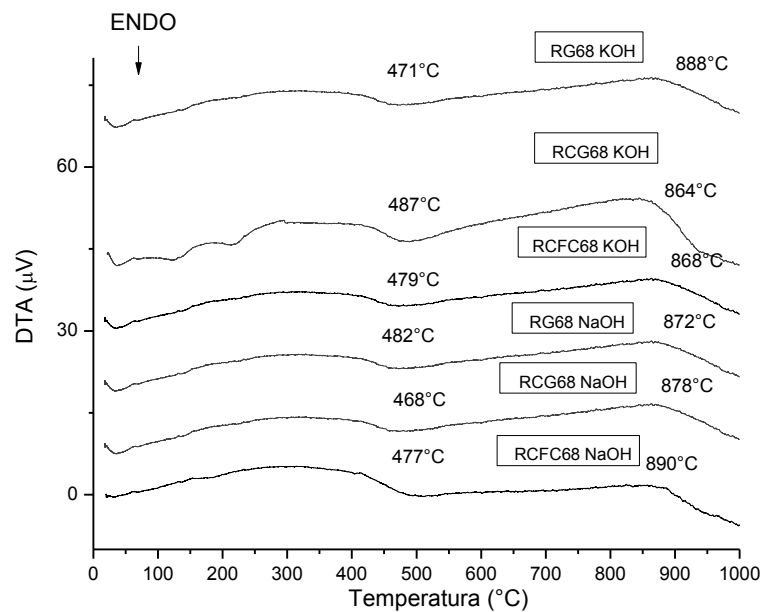


Figura 19: DTA dos produtos geopoliméricos ativados na proporção molar 2Si 1Al 1Na/K.

A Figura 20 representa as análises termogravimétricas dos produtos geopoliméricos ativados na proporção molar 2Si 1Al 1Na/K, onde é possível perceber uma perda de massa entre aproximadamente 13% a 15%, pode-se assumir que a perda de massa dos geopolímeros está diretamente relacionada a perda de água livre por evaporação, a perda por desidroxilação dos argilominerais presentes e também pela eliminação da água de condensação dos grupos hidróxidos no geopolímero (Duxson, 2005).



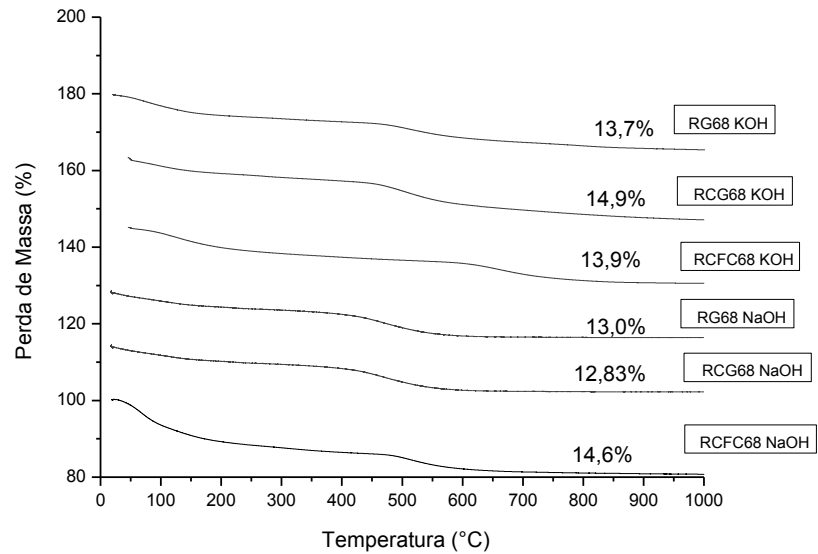


Figura 20: Análise termogravimétrica dos produtos geopoliméricos ativados na proporção molar 2Si 1Al 1Na/K.

#### 5.4 Influência da Cura.

A Tabela 11 apresenta os parâmetros estatísticos das regressões obtidas com a análise de variância, ao nível de significância de 5% para os modelos gerados pelo planejamento estatístico. Os modelos foram analisados com os dados experimentais dos ensaios de resistência mecânica à compressão simples. Analisando o valor p, percebe-se para o nível de confiança de 95%, este não deve ultrapassar 0,05 para que os modelos sejam considerados preditivos, então os modelos quadrático KOH-A e KOH-C e os cúbico especial NaOH-A e NaOH-D não predizem o comportamento real dentro do nível de confiança estipulado.

Realizando a análise a partir do Teste F, os valores F calculado devem ser maior que os valores tabelados distribuição Fisher - Snedecor (Cornel, 2002; Myers, 2002). A partir da Tabela 11 percebe que os modelos quadrático KOH-B e KOH-C e cúbico especial KOH-D não são representativos perante o teste F, ou seja, as flutuações das variáveis independentes não são explicadas pelo modelo.

Os modelo mais representativos são aqueles em que o  $R^2$  mais se aproxima de 100%, analisando a Tabela 11, realizou-se a escolha dos modelos entre os preditivos aqueles com maior nível de representatividade, os seja maior  $R^2$ . Os modelos e as equações de regressão linear podem ser apreciados na Tabela 12.

Tabela 11: Estatísticas relevantes da análise de variância da resistência à compressão para as várias condições de cura analisadas

Condição	Ativador	Modelo	SS	MS	SSE	MS erro	F (Tab)	F (cal)	R <sup>2</sup> (%)	p
A	NaOH	Linear	302,1	150,6	108,1	11,4	2,3	135,1	73	0,000
		Quadrático	45,6	62,6	62,6	0,7	2,1	22,8	84	0,000
		Cúbico Especial	2,5	60,1	60,1	0,6	2,7	3,9	84	0,052
		Cúbico	13,2	46,8	46,8	0,51	2,3	12,9	87	0,000
	KOH	Linear	72,6	36,3	16,4	1,0	2,6	37,5	81	0,000
		Quadrático	5,32	1,8	11,1	0,8	2,5	2,2	87	0,129
		Cúbico Especial	6,11	6,1	5,0	0,4	2,6	15,9	94	0,001
		Cúbico	89,1	2,4	0,2	0,0	2,9	102,8	99	0,000
B	NaOH	Linear	316,3	158,1	106	1,1	2,3	144,7	75	0,000
		Quadrático	64,6	32,3	41,5	0,4	2,3	74	90	0,000
		Cúbico Especial	7,2	7,2	34,3	0,4	2,7	20	92	0,000
		Cúbico	2,7	2,7	31,6	0,3	2,7	8	92	0,005
	KOH	Linear	48,4	24,1	15,8	0,9	2,6	25,9	77	0,000
		Cúbico	4,31	4,3	11,5	0,7	2,7	6,0	78	0,03
C	NaOH	Linear	14,7	7,3	16,1	0,3	2,4	25,9	46	0,000
		Quadrático	6,9	2,3	9,2	0,3	2,2	13,4	67	0,000
		Cúbico Especial	3,2	3,2	6,0	0,1	2,8	28,2	80	0,000
	KOH	Linear	72,6	36,3	16,4	1	2,6	37,5	80	0,000
		Quadrático	4,4	2,2	12	0,8	2,7	2,6	82	0,090
		Cúbico Especial	7,0	7,0	5	0,3	2,7	19,6	92	0,000

		Cúbico	4,7	2,3	0,3	0,02	2,8	95	99	0,000
D	NaOH	Linear	107,7	53,8	39,6	0,4	2,3	132,9	73	0,000
		Quadrático	6,5	3,2	33,1	0,3	2,3	9,3	77	0,000
		Cúbico	11,4	5,6	21,7	21,7	2,3	24,2	85	0,000
	KOH	Linear	3,0	1,5	2,9	0,2	2,6	9,1	46	0,002
		Quadrático	1,4	0,5	1,5	0,1	2,5	4,5	66	0,020
		Cúbico	0,2	0,2	1,3	0,1	3,1	2,0	68	0,180
		Cúbico Especial	0,9	0,9	0,4	0,03	3,2	27,5	93	0,000
E	NaOH	Linear	3,8	1,9	3,7	0,04	2,4	49,8	49	0,000
		Quadrático	1,9	0,6	1,8	0,02	2,2	32,6	74	0,000
		Cúbico Especial	0,2	0,2	1,6	0,01	2,6	13,3	80	0,000
	KOH	Linear	0,1	0,0	0,2	0,0	2,6	5,0	28	0,020
		Quadrático	0,1	0,1	0,1	0,0	3,2	8,5	51	0,010
		Cúbico Especial	0,0	0,0	0,1	0,0	3,1	10,4	69	0,000
		Cúbico	0,0	0,0	0,0	0,0	3,1	15,6	88	0,004

<sup>a</sup>72 horas em ambiente e 72 horas à 60°C; <sup>b</sup>72 horas em ambiente e 72 horas à 100°C; <sup>c</sup>72 horas à 60°C; <sup>d</sup>72 horas a 100°C; <sup>e</sup>240 horas à temperatura ambiente; <sup>f</sup>Nível de significância da análise de 5%; SS soma dos quadrados; MS Regressão dos quadrados médios; SSE Erro das somas dos quadrados; R<sup>2</sup> Coeficiente de Regressão.

Tabela 12: Modelos de Regressão para cada condição e suas respectivas equações de regressão.

Ativador-Cura	Modelo	Equação de Regressão
NaOH-A	Cúbico	Resistência (MPa) = $+7,05*x+1,55*y+1,76*z+4,69*x*y+6,44*x*z+18,71*x*y*z-10,84*x*y*(x-y)-8,12*x*z*(x-z)$ .
KOH-A	Cúbico	Resistência (MPa) = $+7,65*x+1,77*y+1,60*z-3,20*x*y+3,99*y*z+54,19*x*y*z+8,68*x*y*(x-y)+15,91*x*z*(x-z)$ .
NaOH-B	Cúbico Especial	Resistência (MPa) = $+6,45*x+1,38*y+1,40*z+6,27*x*y+7,26*x*z+1,71*y*z+20,20*x*y*z$ .
KOH-B	Linear	Resistência (MPa) = $+6,58*x+1,67*y+1,7*z$ .
NaOH-C	Cúbico Especial	Resistência (MPa) = $+2,99*x+1,63*y+70*z-6,14*x*y-2,31*x*z-1,36*y*z+23,46*x*y*z$ .
KOH-C	Cúbico	Resistência (MPa) = $+7,65*x+1,77*y+1,60*z-3,20*x*y+3,99*y*z+54,19*x*y*z+8,68*x*y*(x-y)+15,91*x*z*(x-z)$ .
NaOH-D	Cúbico	Resistência (MPa) = $+3,85*x+8,57*y+1,89*z+2,42*x*y+2,12*x*z+16,68*x*z*(x-z)-4,69*y*z*(y-z)$ .
KOH-D	Cúbico	Resistência (MPa) = $+2,82*x+1,87*y+2,22*z-3,25*x*y-1,668*x*z-2,91*y*z+9,99*x*y*z+9,36*x*y*(x-y)$ .
NaOH-E	Cúbico Especial	Resistência (MPa) = $+9,97*x+4,42*y+4,19*z+80*x*y+1,12*x*z+3,74*y*z+5,16*x*y*z$ .
KOH-E	Cúbico	Resistência (MPa) = $+4,40*x+2,23*y+3,39*z+5,53*x*z+4,22*x*y*z+1,746*x*z*(x-z)$ .

\*X=RCFC; Y=RG e Z=RCG

Na Figura 21 contém o gráfico de Pareto para os modelos gerados, a partir do gráfico de Pareto pode-se avaliar a interferência de cada componente (resíduos) e suas interações frente à resposta (comportamento mecânico). É possível verificar que os RCFC é o componente que mais interfere de forma direta na resposta do sistema, ou seja, em todas as condições de cura o acréscimo do RCFC promove também a elevação do gradiente de resistência mecânica, mesmo sendo as composições com maior quantidade de água, confirmando mais uma vez as análises realizadas em etapas anteriores. O RCG e o RG tem

contribuição positiva, a resistência mecânica, há poucas contribuições negativas, o que indica que nenhum resíduo atrapalha no comportamento mecânico.

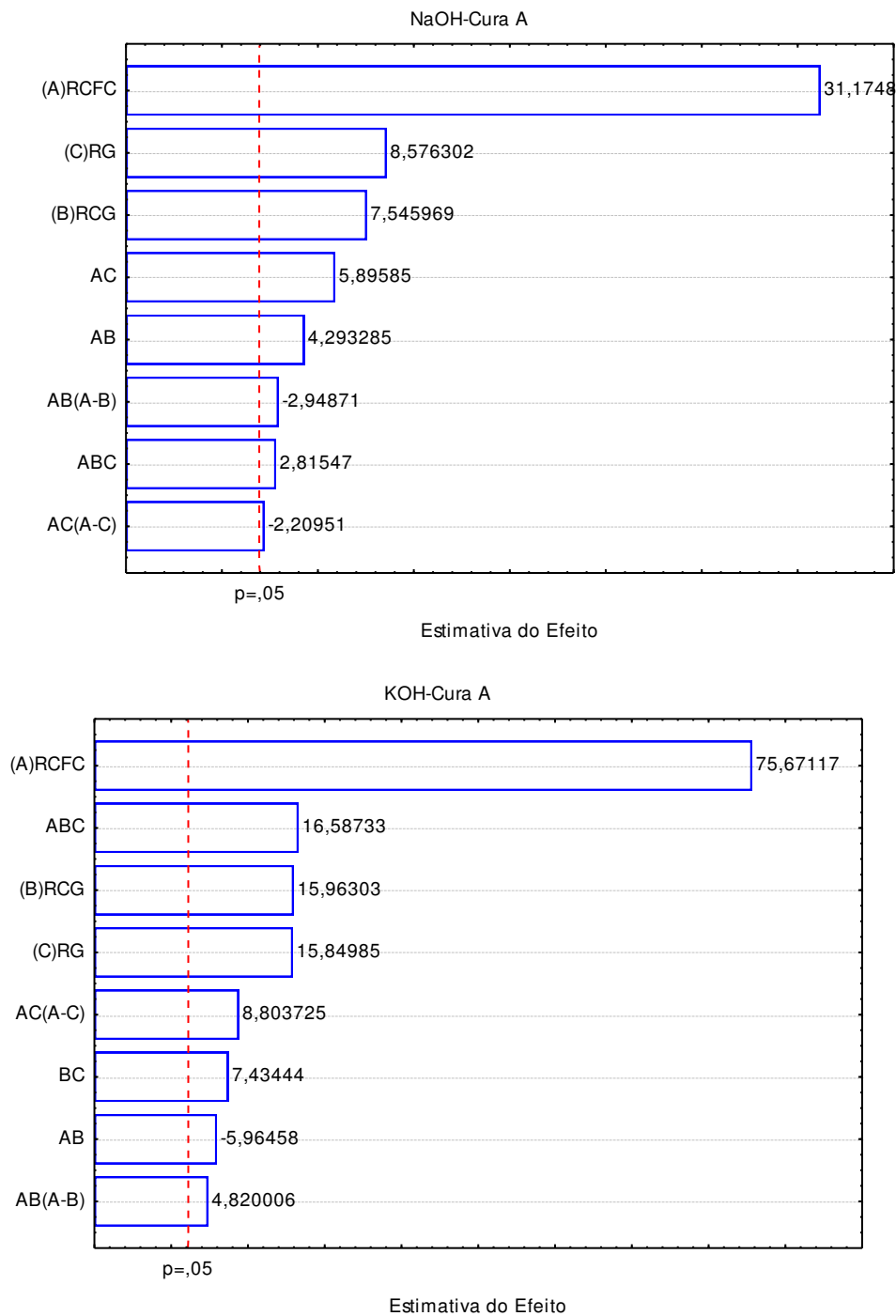


Figura 21: Gráfico de Pareto: Comportamento relativo dos materiais e suas interações na resistência a compressão para misturas ativadas com NaOH e KOH em diferentes condições de cura.

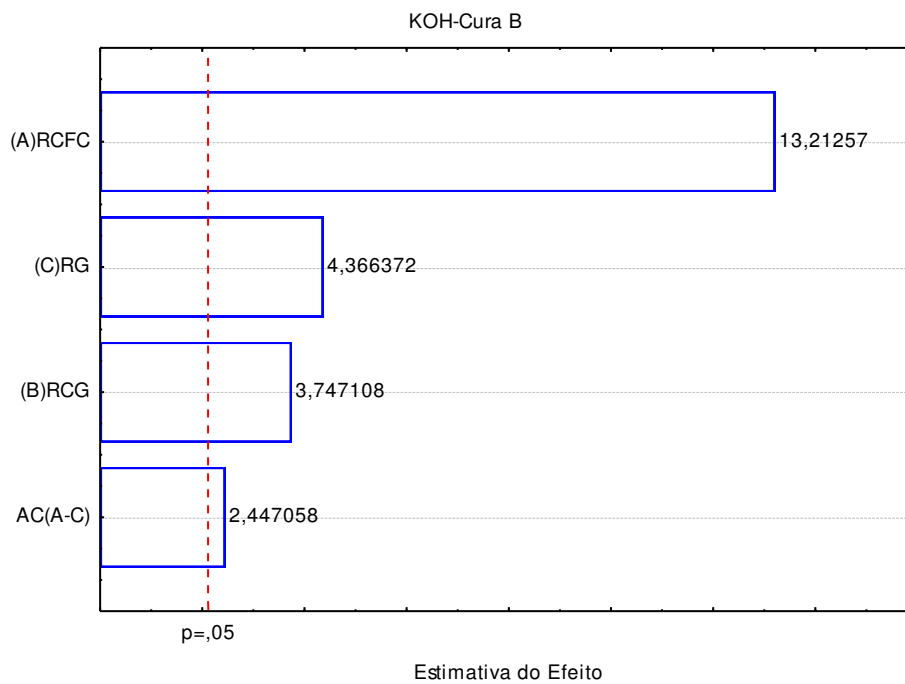
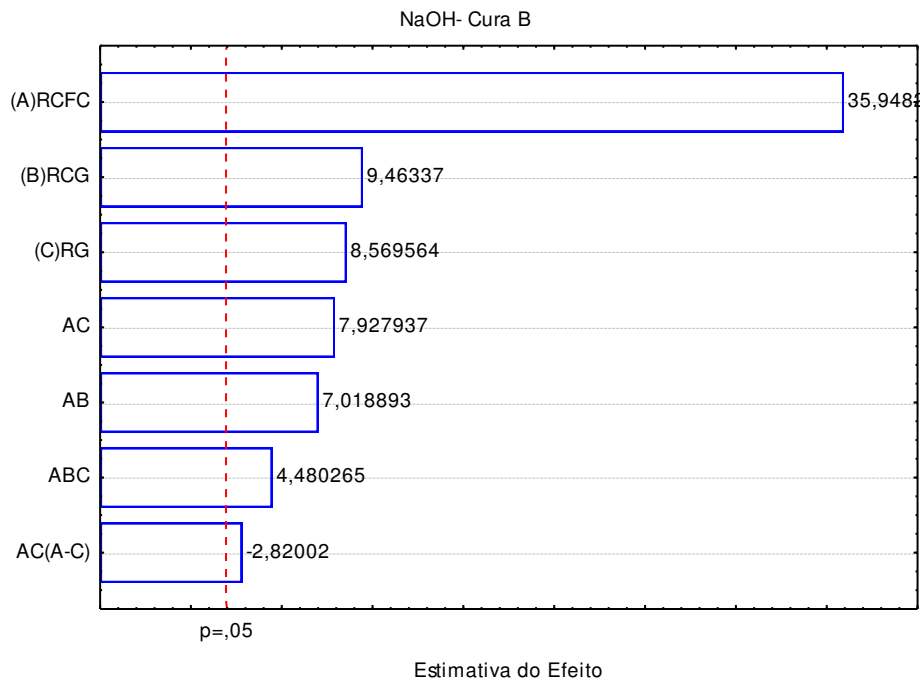


Figura 21(Continuação): Gráfico de Pareto: Comportamento relativo dos materiais e suas interações na resistência a compressão para misturas ativadas com NaOH e KOH em diferentes condições de cura.

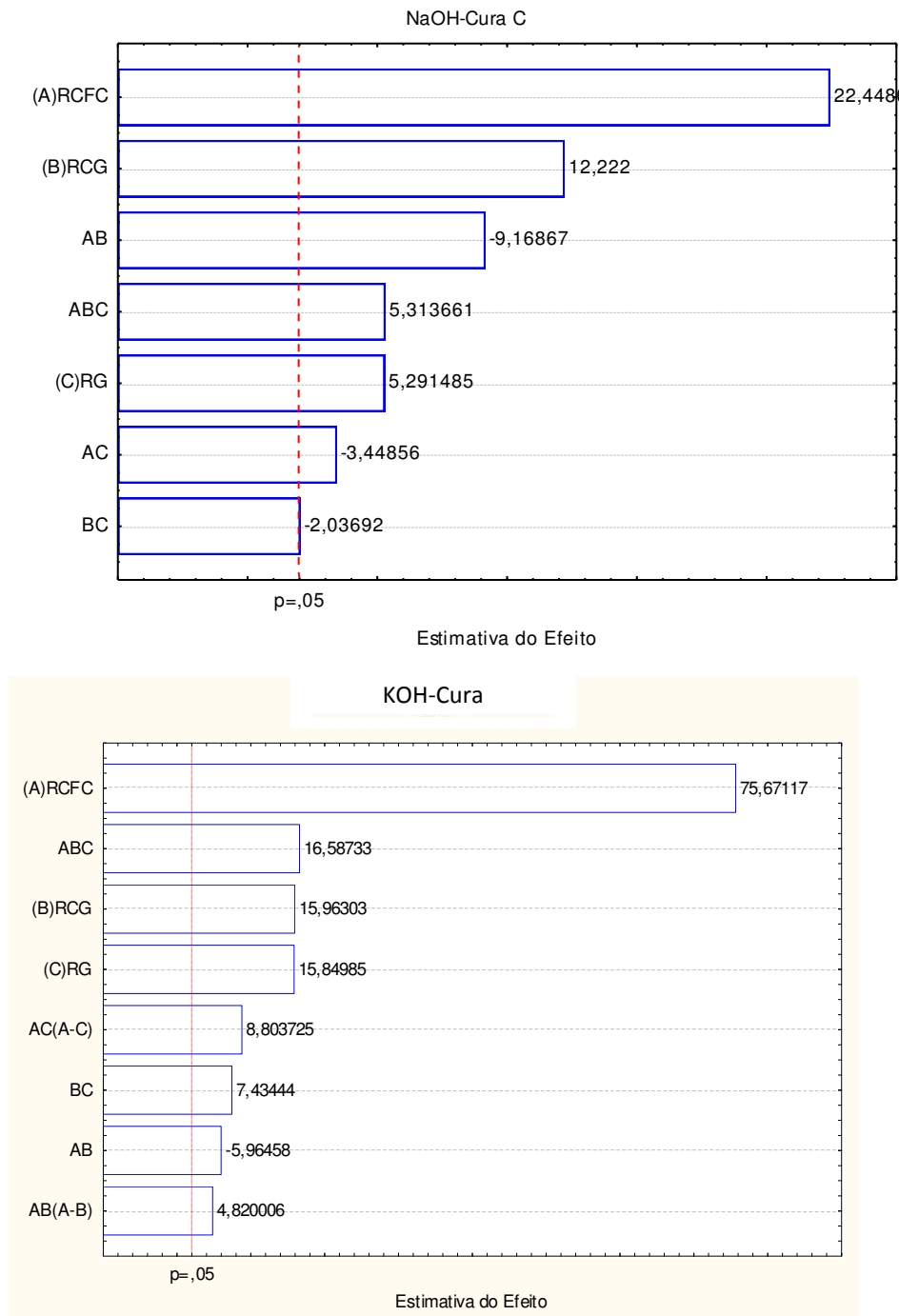


Figura 21 ( Continuação): Gráfico de Pareto: Comportamento relativo dos materiais e suas interações na resistência a compressão para misturas ativadas com NaOH e KOH em diferentes condições de cura.

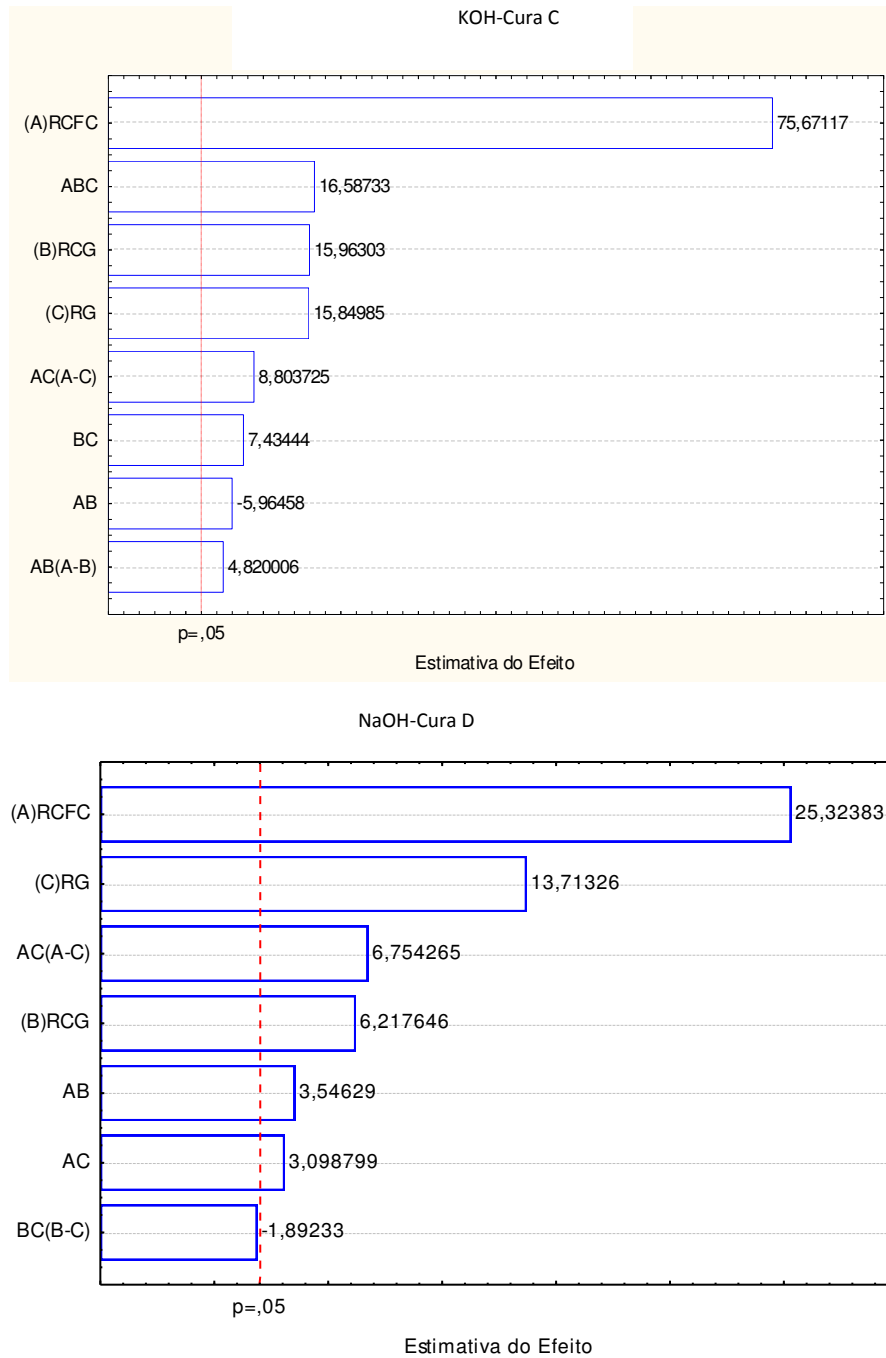


Figura 21 ( Continuação): Gráfico de Pareto: Comportamento relativo dos materiais e suas interações na resistência a compressão para misturas ativadas com NaOH e KOH em diferentes condições de cura.



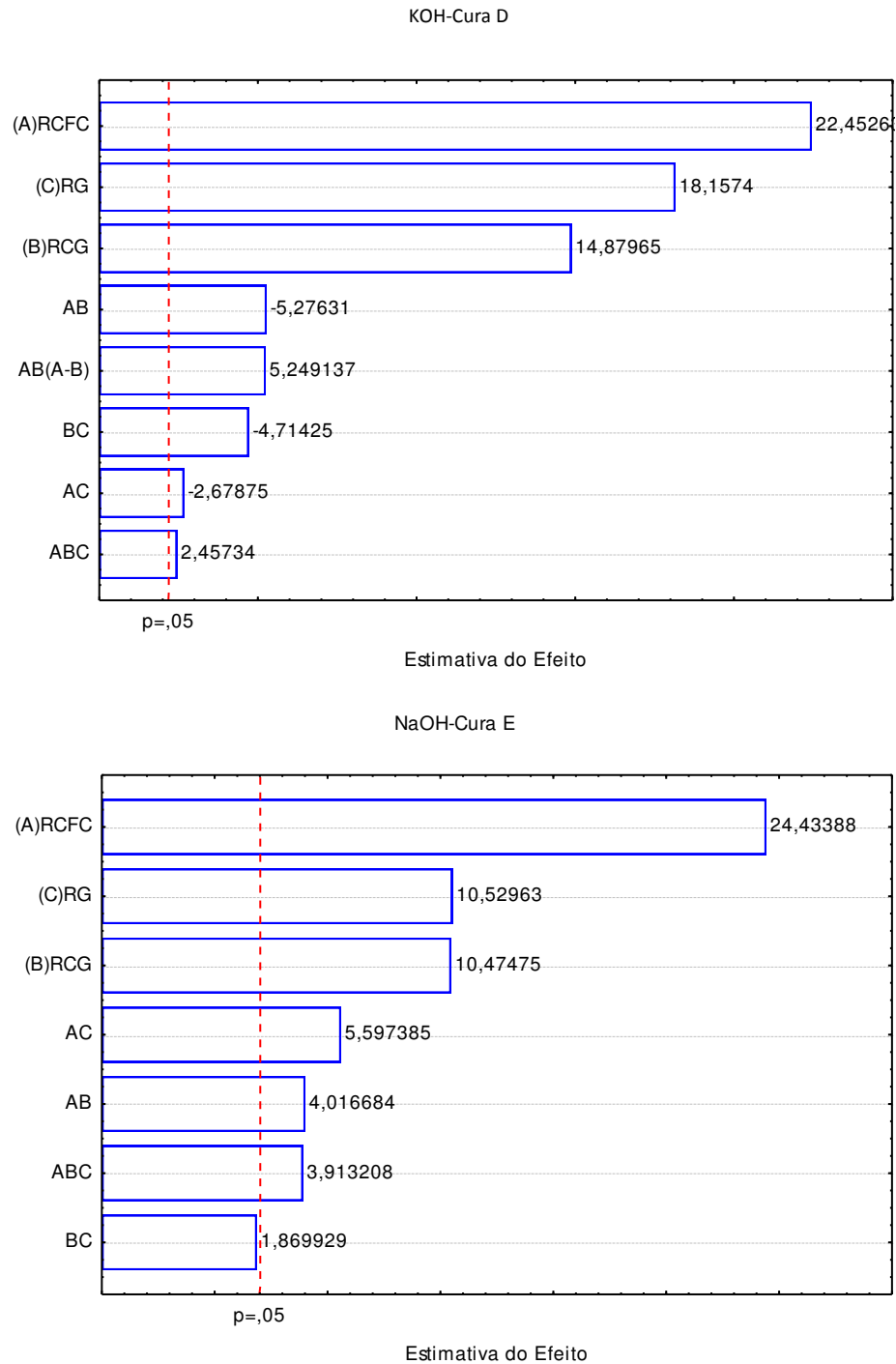


Figura 21 ( Continuação): Gráfico de Pareto: Comportamento relativo dos materiais e suas interações na resistência a compressão para misturas ativadas com NaOH e KOH em diferentes condições de cura.

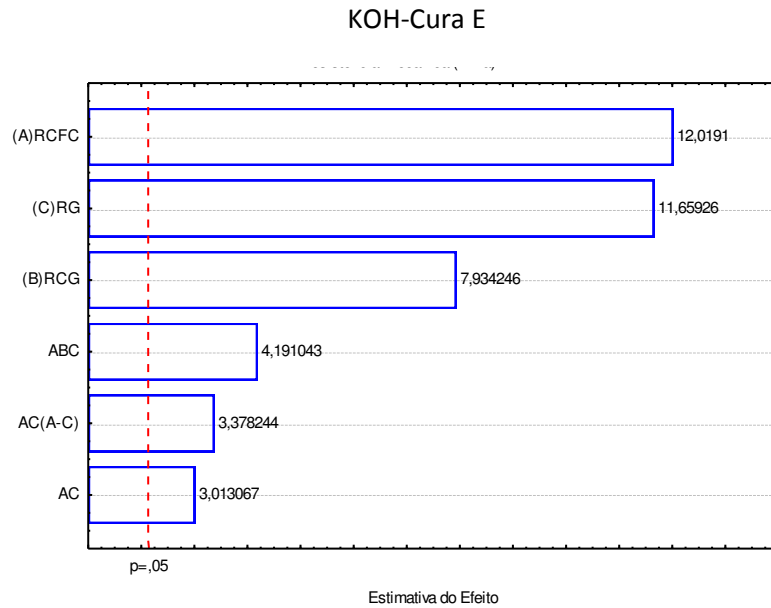


Figura 21 ( Continuação): Gráfico de Pareto: Comportamento relativo dos materiais e suas interações na resistência a compressão para misturas ativadas com NaOH e KOH em diferentes condições de cura.

Na tabela 13 é possível observar as resistências encontradas em diferentes composições e o intervalo de confiança estimado através das equações de regressão. Os resultados estão dentro do intervalo de confiança dos modelos experimentais, logo, pode-se dizer que os modelos gerados são válidos.

Tabela 13: Resultados da validação do modelo estatístico.

Ativador	Composição (RCFC:RCG:RG)	Cura A		Cura B		Cura C		Cura D		Cura E	
		Real	Estimado	Real	Estimado	Real	Estimado	Real	Estimado	Real	Estimado
NaOH	(0,5:0,2:0,3)	6,22	5,47-6,53	5,96	5,92-6,77	2,50	1,89-2,51	4,51	4,26-4,97	1,07	1,01-1,26
	(0,3:0,2:0,5)	5,58	4,56-5,66	5,09	4,42-5,31	0,98	0,37-1,02	1,62	1,56-2,30	0,69	0,66-0,86
	(0,2: 0,5:0,3)	3,10	2,52-3,12	2,64	2,34-2,82	1,21	1,05-1,40	1,05	1,04-1,44	0,53	0,34-0,55
KOH	(0,5:0,2:0,3)	7,70	7,24-7,75	4,89	5,15-7,50	7,26	7,24-7,75	2,22	2,14-2,47	0,56	0,55-0,74
	(0,3:0,2:0,5)	3,09	2,75-3,29	1,95	1,71-2,96	2,86	2,75-3,29	2,36	1,71-2,37	0,31	0,30-0,49
	(0,2: 0,5:0,3)	3,28	2,98-3,29	1,92	1,77-3,22	3,12	2,98-3,29	1,35	0,98-1,37	0,40	0,30-0,41

\*"Real" refere se aos valores de resistência mecânicas encontrados nesse traço, "Estimado" refere-se ao intervalo de resistências aceito pelo modelo estatístico.

Os modelos de delineamento de mistura estudados geram equações de regressão que estimam a resistência mecânica em qualquer composição que se queira trabalhar, ativadas

com NaOH e KOH. Essas equações (Tabela 12) foram projetados para as propriedades analisadas em cada condição de cura a um nível de significância de 5%, onde as variáveis independentes são as proporções dos resíduos e a dependente resistência mecânica. A Figura 22 apresenta as projeções das superfícies de resposta calculadas a partir dos modelos ajustados para a ativação alcalina com NaOH e KOH .

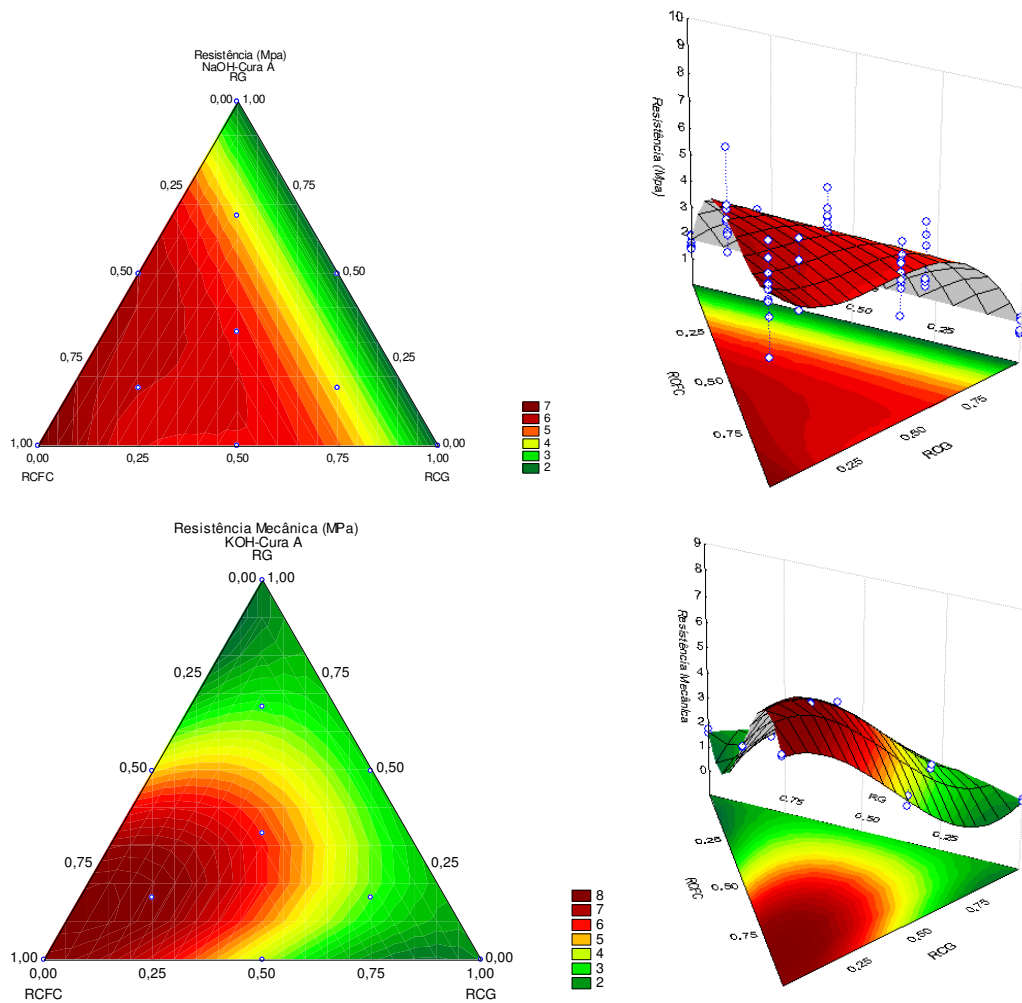


Figura 22: Superfície de resposta da equação de delineamento para as condições de cura estudadas ativadas com NaOH e KOH.

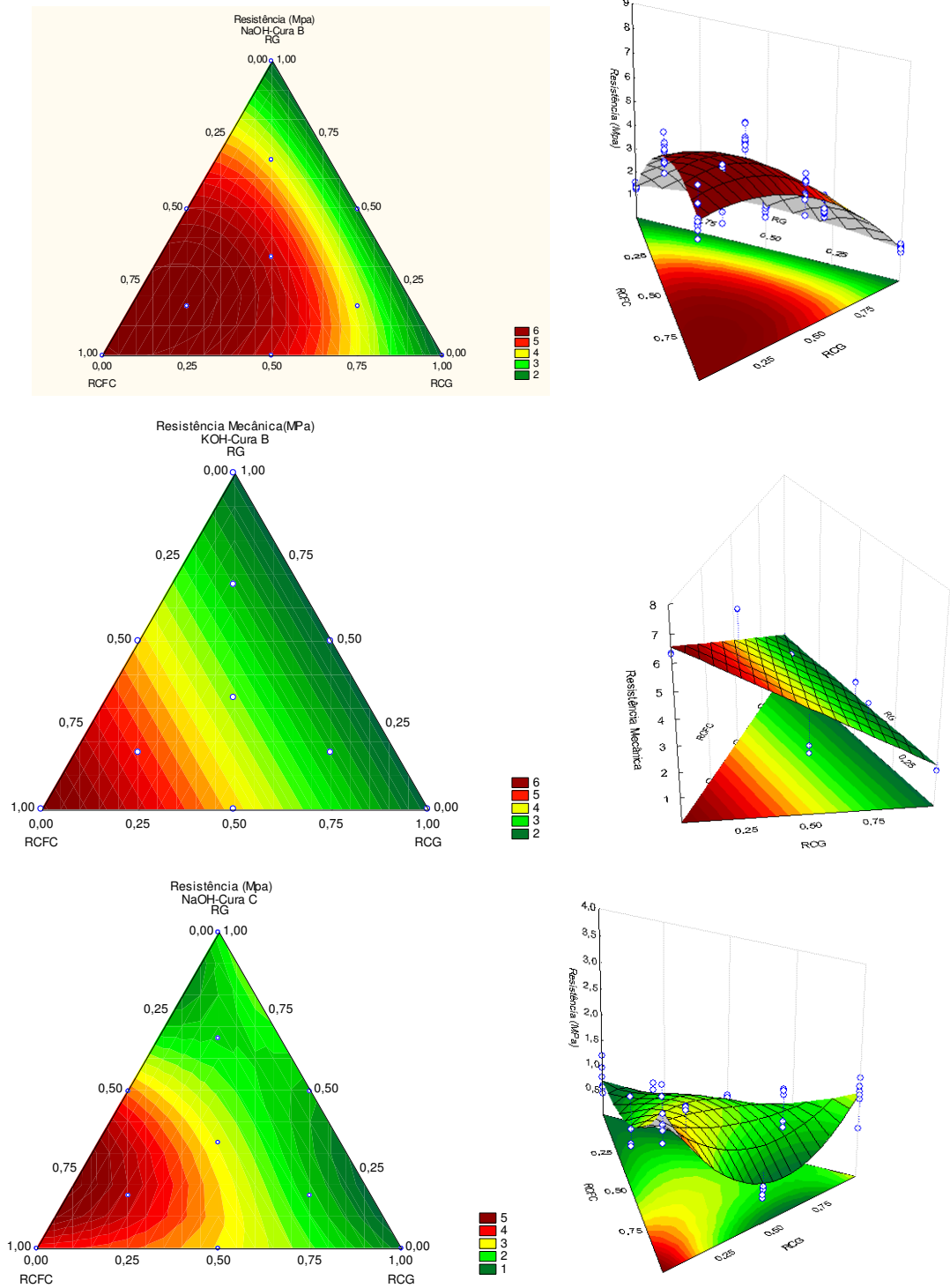


Figura 22(Continuação): Superfície de resposta da equação de delineamento para as condições de cura estudadas ativadas com NaOH e KOH.

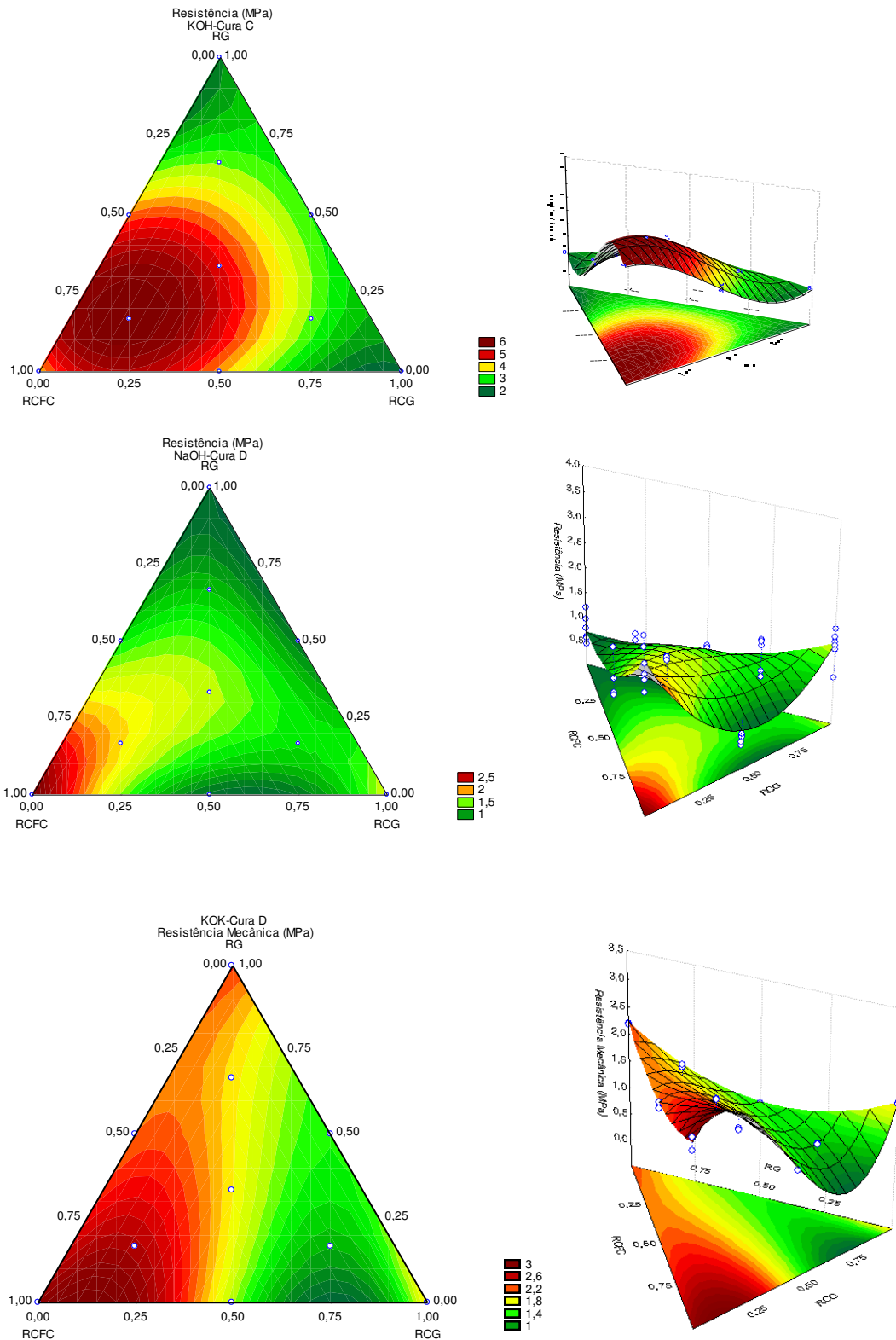


Figura 22 (Continuação): Superfície de resposta da equação de delineamento para as condições de cura estudadas ativadas com NaOH e KOH.

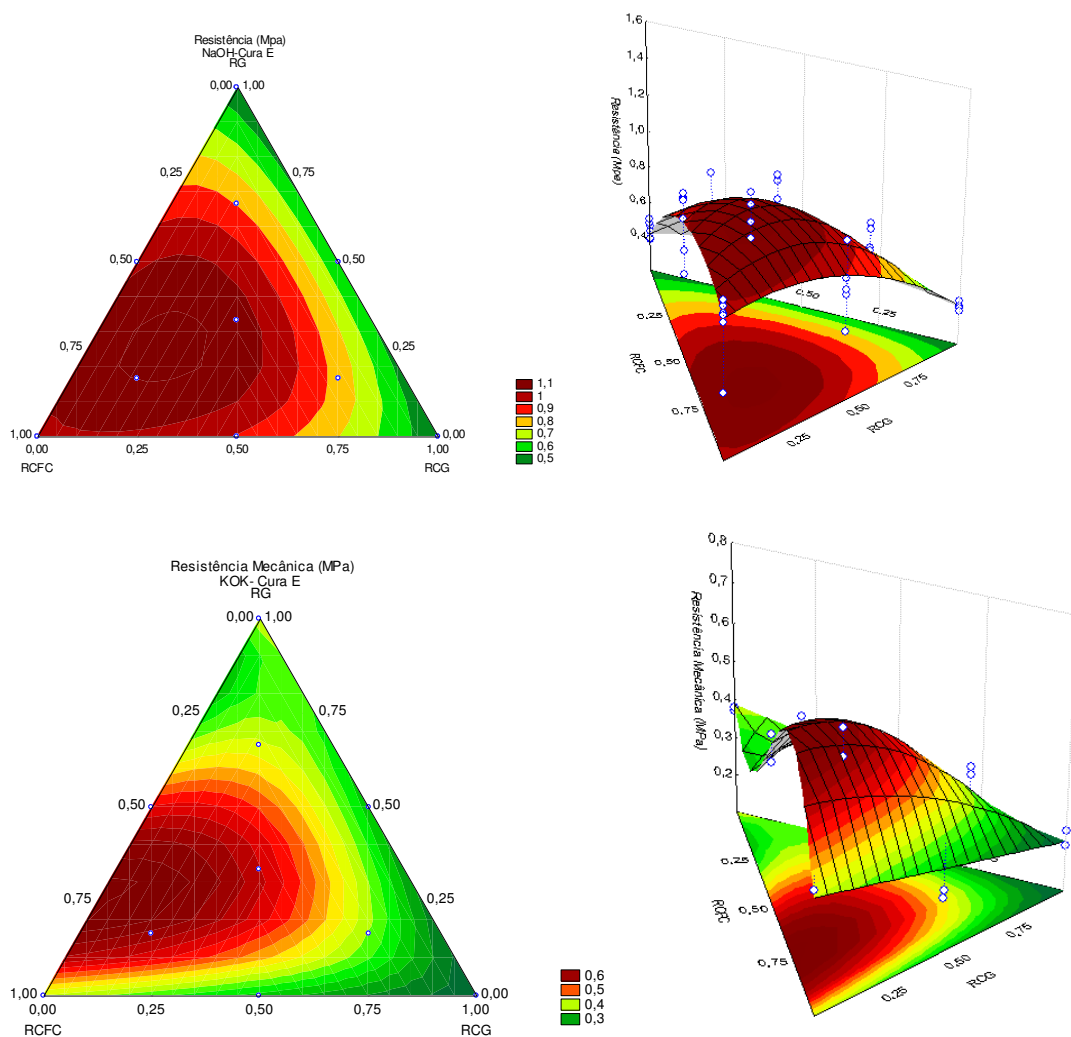


Figura 22 (Continuação): Superfície de resposta da equação de delineamento para as condições de cura estudadas ativadas com NaOH e KOH.

Analisando a Figura 22 percebe-se que as condições de cura A e B foram as que apresentaram as melhores propriedades mecânicas, estas foram submetidas inicialmente a uma cura ambiente (pré cura) antes de serem submetidos a temperaturas elevadas. Quando os corpos de prova eram colocados diretamente na estufa pode ter ocorrido evaporação rápida da água não completando assim a dissolução das espécies. Este fato reduz a atividade de geopolimerização, enquanto que, as amostras deixadas em temperatura ambiente por um certo período permitiram uma dissolução mais acentuada da sílica e da alumina presente no composto, devido a maior quantidade de água disponível, visto que, as moléculas de água e os íons  $\text{OH}^-$  são consumidos na primeira etapa da geopolimerização (dissolução das espécies) (Sagoe-Cretensil & Weng, 2007).

Comparando os resultados da resistência mecânica observou-se uma redução com o aumento da temperatura de cura de 60°C (Cura A e C) para 100°C (Cura B e D). Diversos estudos realizados com geopolímeros obtidos a partir de cinzas volantes e solução ativadora de silicato de sódio e hidróxido de sódio têm mostrado que as amostras quando curadas à 60°C são as que apresentam maiores valores de resistência à compressão quando comparadas as demais temperaturas de cura (Mustafa *et al.*, 2011; Hardjito *et al.*; 2004). Quando a cura ocorre em temperaturas muito elevadas as amostras não apresentam umidade suficiente, a fim de desenvolver uma melhor resistência (Mustafa *et al.*; 2011). A influência da temperatura sob o comportamento mecânico de geopolímeros a base de metacaulim parece apresentar um perfil semelhante àqueles obtidos a partir de cinzas volantes. Em produtos obtidos utilizando uma mistura de hidróxido e silicato de sódio também foi possível obter uma temperatura de cura ideal de 60°C, na qual os produtos obtidos exibiram as melhores propriedades físicas e mecânicas (Muniz-Villarreal *et al.*, 2011).

Já os corpos de prova submetidos à cura ambiente (condição E) não apresentaram resistência mecânica satisfatória apesar de ter um tempo de cura prolongado. A ausência de uma temperatura elevada aparenta ter retardado significativamente a reação de geopolimerização. Estudos a cerca da influência da temperatura e do tempo de cura sobre a resistência de geopolímeros a base de caulins ativados com hidróxido e silicato de sódio, verificou que a cura à temperatura ambiente é inviável devido ao elevado tempo necessário para que ocorra o início da reação, já o aumento da temperatura favoreceu a dissolução de espécies reativas contribuindo para o ganho de resistência (Heah *et al.* 2011).

Os corpos de prova curados ao ambiente apresentaram efluorescência a partir do 5º dia de exposição (Figura 23), devido à reação de ativação alcalina ser retardada com a ausência de temperaturas elevadas, faz com que umidade transporte as espécies livres até superfície dos corpos. Skvara e colaboradores (2008, 2009) afirmam que as efluorescências do sódio são maiores quando os materiais álcali ativados são curados em temperatura ambiente e minimizados quando curados em altas temperaturas.



Figura 23: Progresso da eflorescência dos corpos de prova submetidos à cura à temperatura ambiente ao 1° e 10° dia de exposição.

As condições de cura que melhor apresentaram comportamento mecânico foram as condições A e B para os corpos ativados com NaOH e KOH. Analisando a superfície de resposta dessas condições observa-se que em todas elas o ponto ótimo foi na composição 0,68RCFC:0,16RCG:0,16RG(PO), portanto, esta será a composição escolhida para a realização dos testes de durabilidade.

Na Tabela 14 constam os resultados da análise química dos produtos gerados para o ponto ótimo (PO) ativadas com NaOH e KOH, submetidas as diferentes curas. Observa-se que todas os componentes presentes, são característicos dos resíduos utilizados na mistura (Tabela 4). O dimensionamento dos ativadores foi realizado a partir da sílica ativada no RCFC, que compõe cerca de 68% do geopolímero avaliado. Comparando a composição estudada, com as análises químicas dos resíduos constata-se que da sílica presente nesse material cerca de 37% é proveniente do RCFC, 8,6% RCG e 2,6% do RG. A sílica não ativa encontrada no RCFC é da ordem de 1,4%, restando por volta de 35,6% de sílica ativa. O dimensionamento dos ativadores foi feito para a proporção molar de 2:1:1 (Si:Al:Na/K) a partir da sílica ativa presente no RCFC. Portanto, as quantidades de sódio e potássio provenientes dos ativadores devem ser na ordem de 6% e 9%, respectivamente. Pode-se perceber que as condições de cura em estufa (A, B, C e D) apresentaram valores superiores (aproximados) aos estimados, contudo deve-se observar que existe sódio e potássio nos resíduos (Tabela 4). A quantidade desses componentes para a condição de cura ao meio



ambiente foi reduzida, sendo inferior para as composições ativadas com NaOH, o que deve ser justificado pelas eflorescências aparecidos nesse produto.

Tabela 14: Análise química dos produtos geopoliméricos gerado pela ativação alcalina com NaOH e KOH.

NaOH					
Determinações	Cura A	Cura B	Cura C	Cura D	Cura E
SiO <sup>2</sup>	46,6%	46,5%	47,0%	46,9%	48,7%
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	37,7%	38,2%	38,9%	38,2%	36,9%
Na <sup>2</sup> O	8,8%	8,6%	8,7%	8,6%	4,2%
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	2,7%	2,6%	2,8%	2,9%	2,6%
K <sup>2</sup> O	-	-	-	-	-
Outros	4,2%	4,1%	2,6%	3,4%	7,6%
KOH					
Determinações	Cura A	Cura B	Cura C	Cura D	Cura E
SiO <sup>2</sup>	44,5%	44,7%	45,1%	45,0%	46,0%
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	37,3%	36,8%	35,8%	36,1%	35,6%
Na <sup>2</sup> O	-	-	-	-	-
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	2,6	2,7%	3,0%	2,8%	2,6%
K <sup>2</sup> O	12,4%	12,4%	12,4%	12,2%	9,4%
Outros	5,8%	3,4%	3,7%	3,9%	2,9%

A Figura 24 representa os difratogramas das amostras no PO curadas nas condições A e B, ativadas com NaOH e KOH. Todas as composições apresentaram difratogramas semelhantes com a presença das fases mica, caulinita, feldspato e quartzo presentes nos resíduos. Não se observa fases zeolíticas, nem fases de carbonatos ou hidróxidos de sódio ou potássio.

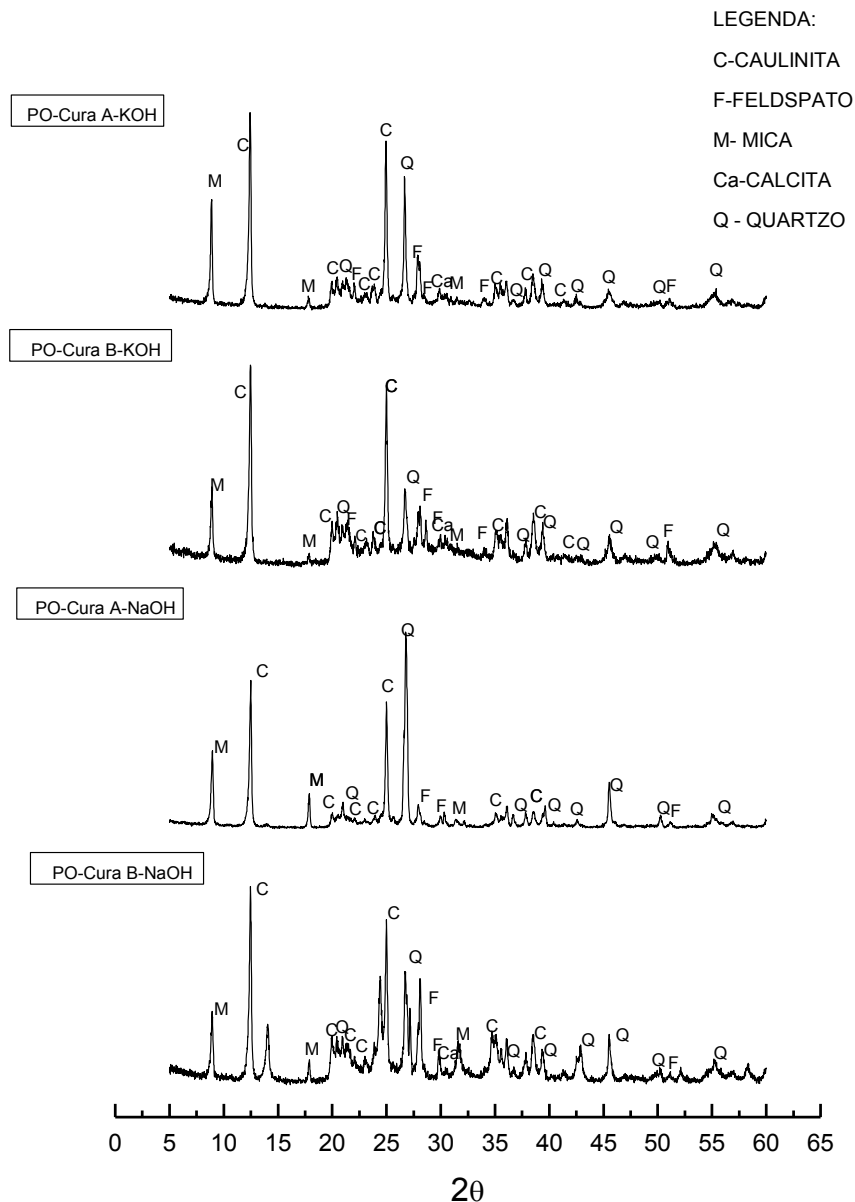


Figura 24: Difratomogramas dos produtos geopoliméricos nas composições RCFC68 e RCG68 ativados com NaOH e KOH .

A Figura 25 representa os resultados das análises termogravimétricas dos produtos geopoliméricos nas composições PO ativadas com NaOH e KOH ativadas na condição de cura A e B. Analisando as curvas termogravimétricas de condições estudadas percebe-se que as perdas de massa são aproximadamente 12%.

Observando as curvas TG e DTA, verifica-se que as composições apresentaram comportamentos similares, com a presença de dois picos endotérmicos entre esta faixa de 100°C referente à perda de água livre, e por volta de 500°C referente perda das hidroxilas da

caulinita contida no RCG. Pode-se assumir que a perda de massa dos geopolímeros esta diretamente relacionada a perda de água pela evaporação de água livre ou de condensação de grupos hidróxidos (Duxson *et al*, 2006).

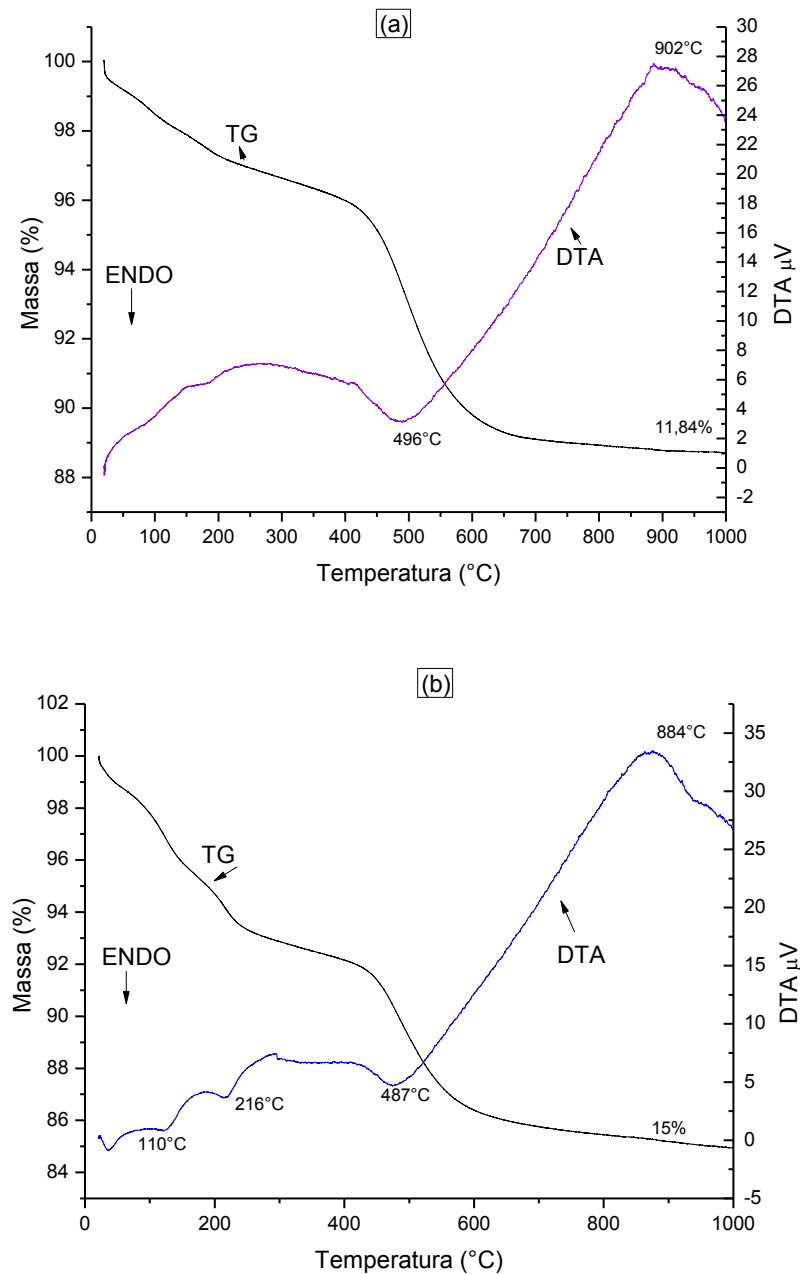


Figura 25: Análise térmica dos produtos geopoliméricos nas composições PO ativadas com NaOH(a) e KOH(b) na condição de cura A e PO ativados com NaOH(c) e KOH (d) na condição de Cura B.

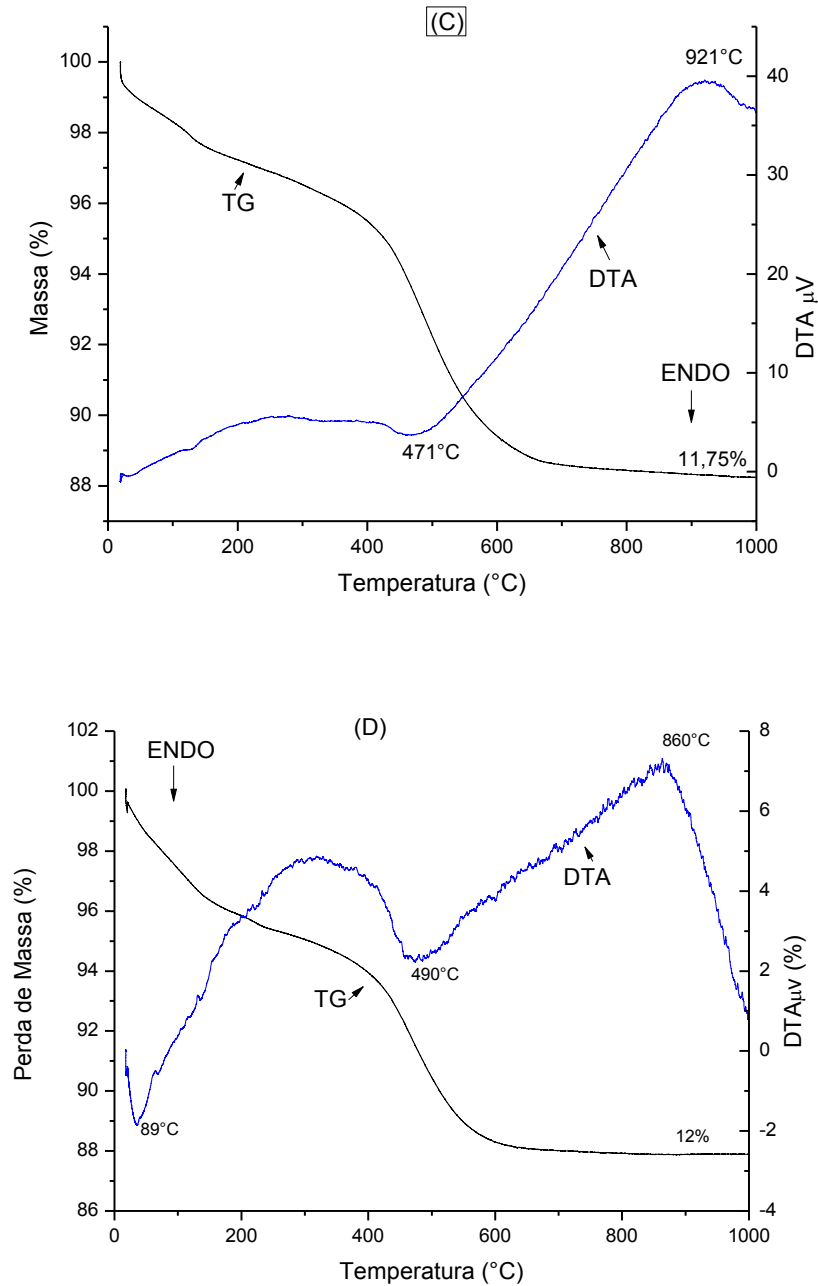


Figura 25 (Continuação): Análise térmica dos produtos geopoliméricos nas composições PO ativadas com NaOH(a) e KOH(b) na condição de cura A e PO ativados com NaOH(c) e KOH (d) na condição de Cura B.

Os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio foram realizados para determinar a distribuição de poros nos geopolímeros obtidos. O desenvolvimento da estrutura de poros em termos de volume de intrusão cumulativa e diferencial as composições PO e

0,16RCFC:0,68RCG:0,16RG (RCG68) ativados com NaOH e KOH são apresentados na Figura 26 e o resumo dos resultados obtidos é apresentado na Tabela 15.

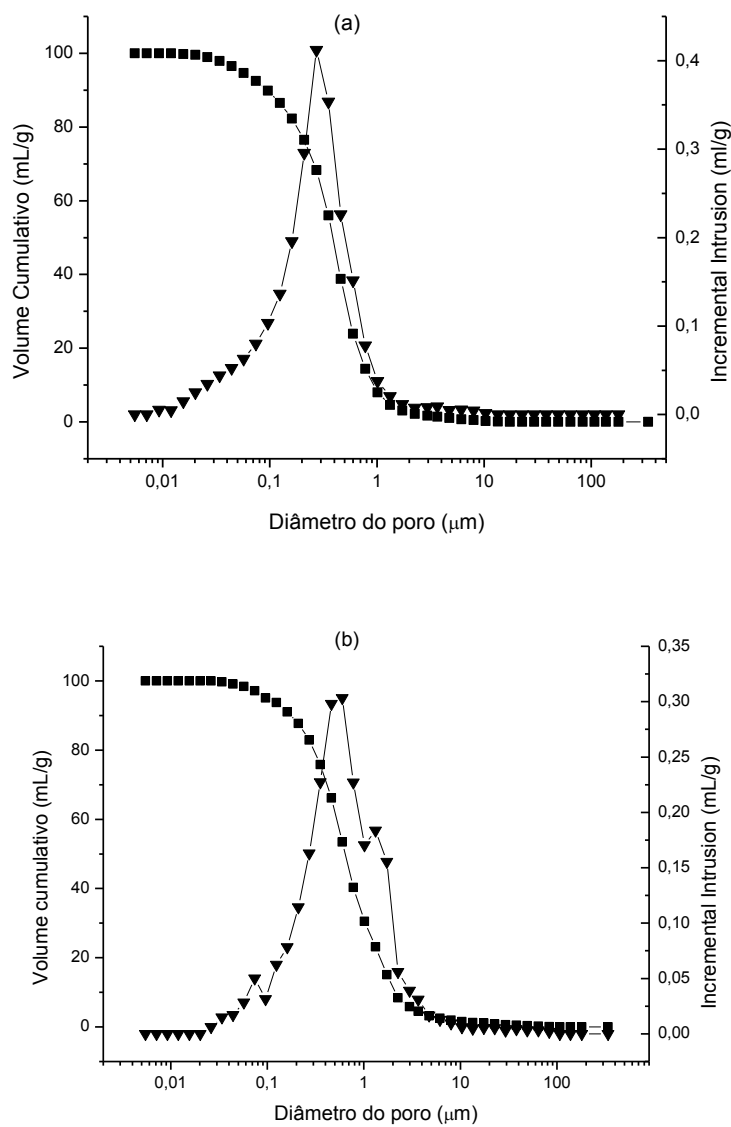


Figura 26: Curvas de intrusão cumulativa e diferencial para as composições PO ativadas com NaOH(a) e KOH(b) e RCG68 ativadas com NaOH(d) e KOH(c).

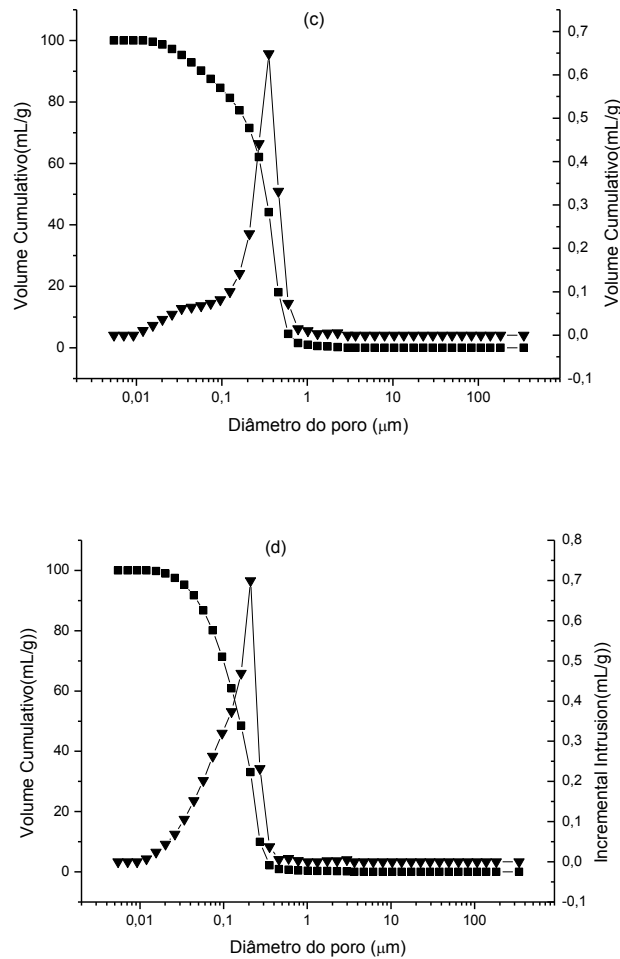


Figura 26 (Continuação): Curvas de intrusão cumluativa e diferencial para as composições PO ativadas com NaOH(a) e KOH(b) e RCG68 ativadas com NaOH(d) e KOH(c).

Observando as curvas de intrusão cumulativa e diferencial para as composições PO e RCG68 ativadas com NaOH e KOH. É possível perceber que a composição RCG68 ativadas com NaOH(a) e KOH(b) apresentou 10% dos poros com diâmetro inferior a  $0,06\mu\text{m}$  e  $0,1\mu\text{m}$  e 90% dos poros com diâmetro inferior a aproximadamente  $0,25\mu\text{m}$ . Para PO 10% dos poros com diâmetro inferior a  $0,02\mu\text{m}$  para os dois tipos de ativador e apresentaram 90% dos poros com diâmetro inferior a aproximadamente  $0,10\mu\text{m}$ . Essa maior quantidade de poros menores pode ter implicação no comportamento mecânico dos materiais (já que poros maiores concentram as tensões de forma mais acentuada).

Comparando a Tabela 15 com as superfícies de respostas da Figura 22, constata-se que os resultados de porosidade elevados para a composição PO não implicou na menor

resistência mecânica se comparada com a composição RCG68. Sendo assim, as melhoras de resistência encontradas, é devido ao maior grau de geopolimerização, devido a grande quantidade de ativador e precursor nessa composição. Observe também que apesar da elevada porosidade das proporções PO o diâmetro médio poros é reduzido se comparado com as proporções RCG68.

Tabela 15: Resumo dos Resultados de Porosimetria.

Composição	Ativador	Porosidade (%)	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	Volume de Intrusão (ml/g)
RCG68	NaOH	41,47%	0,1111	0,2717
RCG68	KOH	36,05	0,2184	0,2662
PO	KOH	36,43	0,063	0,2810
PO	NaOH	46,13	0,0742	0,3427

## 5.5 Durabilidade

### 5.5.1 Durabilidade ao Meio Ambiente

Na Figura 27 consta o comportamento mecânico dos produtos ativados alcalinamente com NaOH e KOH, curados nas condições A e B expostos a temperatura ambiente por um período de 60 dias. Os corpos de prova ativados com NaOH apresentaram um aumento de resistência no decorrer do tempo, e os de Potássio esse gradiente foi reduzido.

Pode-se observar que os corpos ativados com NaOH tiveram um acréscimo no comportamento mecânico até o 14º dia, permanecendo constante nas idades seguintes, enquanto que os ativados com KOH exibiram um decréscimo das propriedades até o 28º permanecendo estáveis em seguida

As modificações das propriedades mecânicas podem ser ocasionadas pela evolução natural das reações alcalinas, associadas as variações de umidade e temperatura no ambiente que inferem nas cinéticas de reação e evolução das fases no sistema (Weng & Sagoe-Crentensil, 2007). Autores afirmam que essa elevação no comportamento mecânico em geopolímeros já foi constatado até 90 dias após a cura (Didamony, 2012)

Os corpos de prova ativados com KOH apresentaram uma perda considerável nos 7 primeiros dias (6%), com um discreto declínio até 28º dia, de onde iniciou um ganho (1,4%) nessas propriedades até o 60º dia.

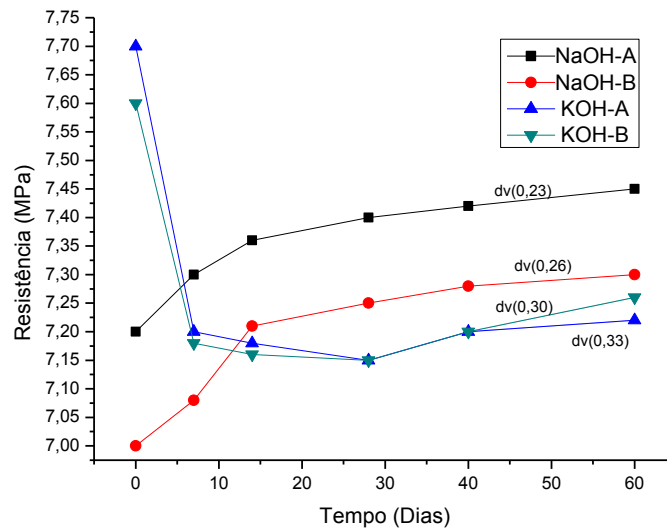


Figura 27: Comportamento mecânico dos produtos ativados alcalinamente expostos ao ambiente no decorrer do tempo (dv-desvio padrão).

A perda de massa dos produtos expostos ao ambiente no decorrer do tempo encontram-se na Figura 28, os corpos de prova ativados com NaOH tiveram uma perda de massa na ordem de 1,5% e após o 14º dia de exposição o decréscimo é insignificante. Os ativados com KOH perderam em média 4% do seu peso e essa perda foi acentuada nos 7 primeiros dias e após o 28º dia.



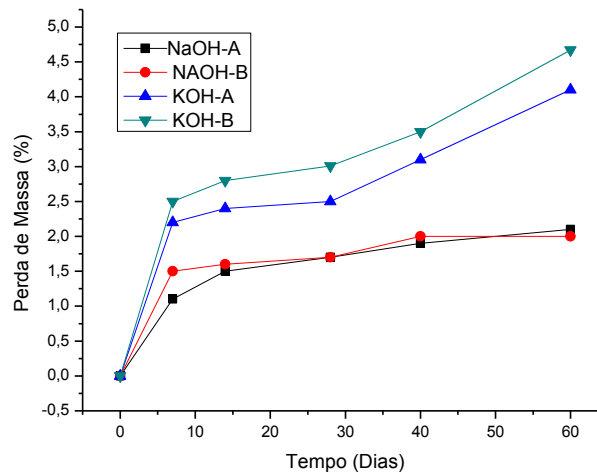


Figura 28: Perda de Massa dos produtos ativados alcalinamente expostos ao ambiente no decorrer do tempo.

A Figura 29 apresenta as análises termo-diferenciais dos produtos geopoliméricos expostos ao meio ambiente durante 60 dias. Analisando as curvas termogravimétricas, percebe-se que as perdas de massas do composto encontra-se em torno de 15%, apresentando o mesmo comportamento apresentado antes da imersão (Figura 25) . Já nas análises térmicas diferencial observa-se um picos endotérmico em temperaturas inferiores à 100°C, referente a evaporação da água livre, pico endotérmico próximo à 500°C referente a perda das hidroxilas da caulina contida no RCG e picos exotérmicos próximos à 900°C referente a cristalização dos geopoliméros. É possível observar também um pico endotérmico (não bem definido) entre 200°C e 300°C que pode está associado a destruição da estrutura geopolimérica, formada com a evolução do tempo.

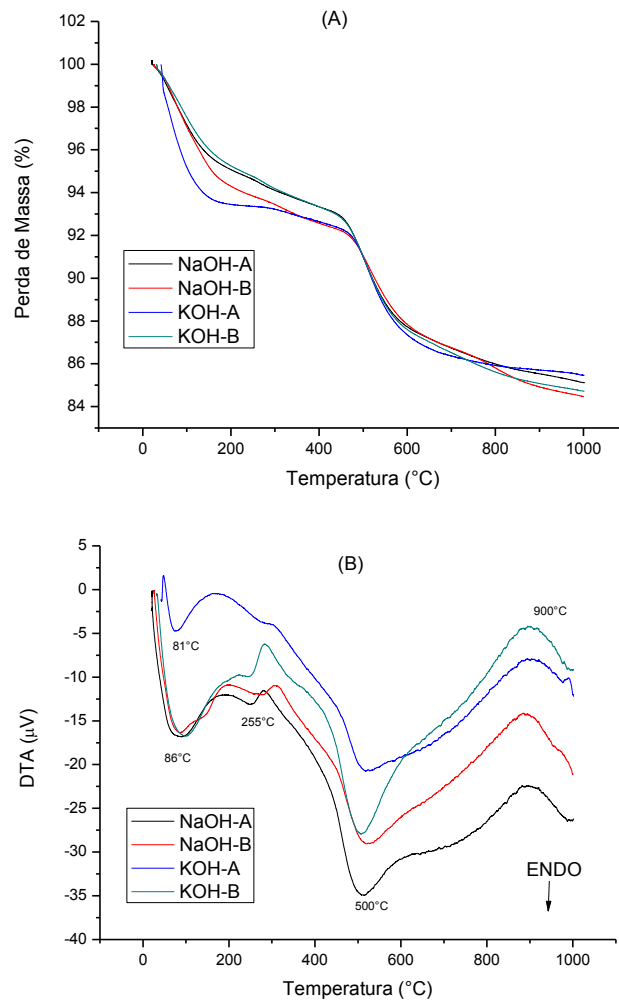


Figura 29: Análise térmica dos produtos geopoliméricos expostos ao meio ambiente.

(a)Curvas termogravimétricas (b) Curvas termodiferencial.

A Figura 30 apresenta os difratogramas dos produtos exposto ao ambiente por 60 dias, observe que as fases encontradas são as mesmas dos materiais após a cura(Figura 25) exceto para, as composições ativadas com NaOH que apresentaram novos picos não identificados entre 5 e 10 Å .

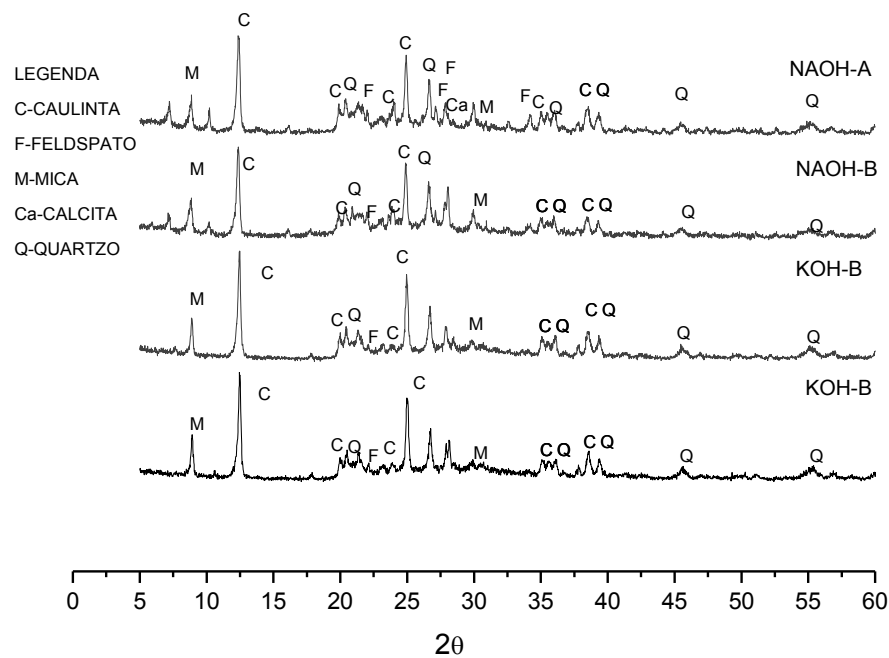


Figura 30: Difratomogramas dos produtos geopoliméricos expostos ao meio ambiente por 60 dias.

### 5.5.2 Névoa Salina

A Figura 31 apresenta a variação da resistência mecânica à compressão dos corpos de prova submetidos à névoa salina durante 60 dias, para os produtos ativados alcalinamente com NaOH e KOH curados nas condições A e B. Verificou-se um acréscimo na resistência no período de estudado para todas as composições. O que pode ser justificado pelo sódio disperso no sistema (vindo do ambiente ou presente no material) reagir no processo de ativação alcalina em virtude do ambiente com elevada umidade (devido a elevada umidade atmosférica do ambiente a beira mar, que provoca inclusive condensação de umidade nas peças durante noite e início da manhã). Autores estudando a durabilidade de geopoliméros imersos em água do mar durante 12 meses observaram uma elevação das taxas de resistência mecânica nos 6 primeiros meses sendo o mesmo reduzido em seguida até o 12º mês (Helmy et al.1991; Aziz et al. 2005), isto vem ao encontro que os sais e a saturação de umidade em ambiente marinho podem favorecer o desenvolvimento de reações cimentantes no sistema.

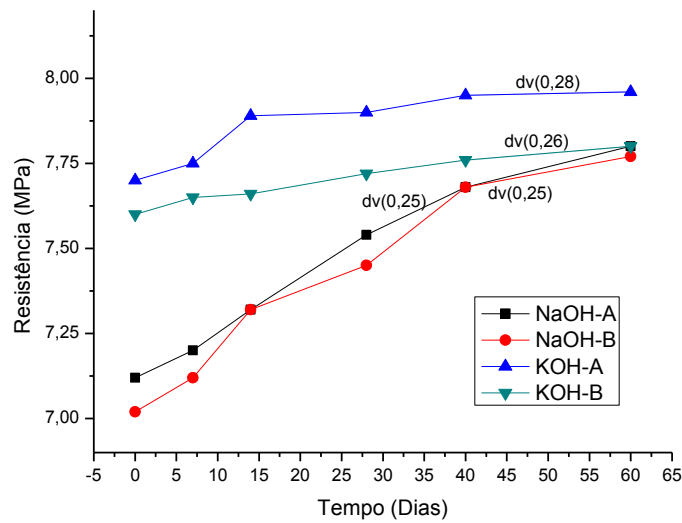


Figura 31: Resistência mecânica à compressão dos corpos de prova submetidos à névoa salina.

Observa-se na Figura 32 a perda de massas dos produtos geopoliméricos no período estudado. As composições ativadas com NaOH apresentaram uma perda de massa total durante os 60 dias de cerca de 5%, enquanto que as ativadas com KOH foi de 7%. Apesar das perdas de massa verificadas houve um acréscimo na resistência à compressão (Figura 29), comprovando assim que se deve à evolução das reações alcalinas no interior dos corpos de prova.

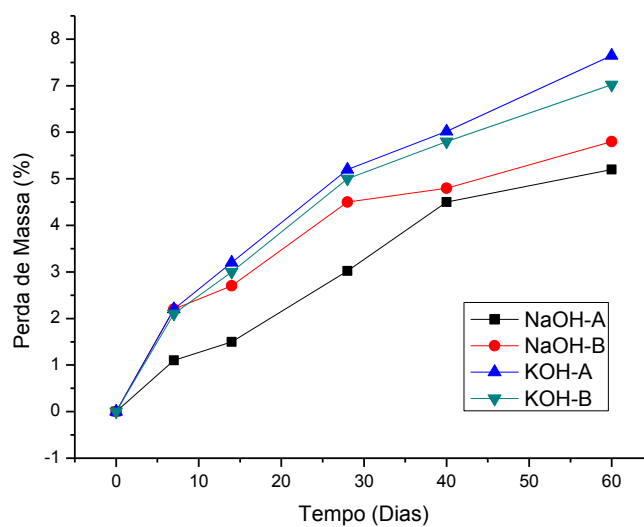


Figura 32: Perdas de massa para os produtos geopoliméricos submetidos a névoa salina.

Na Figura 33 consta as análises térmicas dos produtos geopoliméricos expostos a névoa salina durante 7 e 60 dias, observa-se em todos os compostos os picos característicos do material em questão abaixo de 100°C refere-se a evaporação da água livre, próximo à 500°C perda das hidroxilas e por volta de 900°C a cristalização dos geopolímeros. Os produtos ativados com NaOH apresentaram um pico por volta de 350°C que devido a variação na linha base não conseguiu definir se o mesmo é endotérmico ou exotérmico, não acompanhado de perda de massa, o que pode ser ocasionado pela cristalização de algum retículo presente na estrutura.

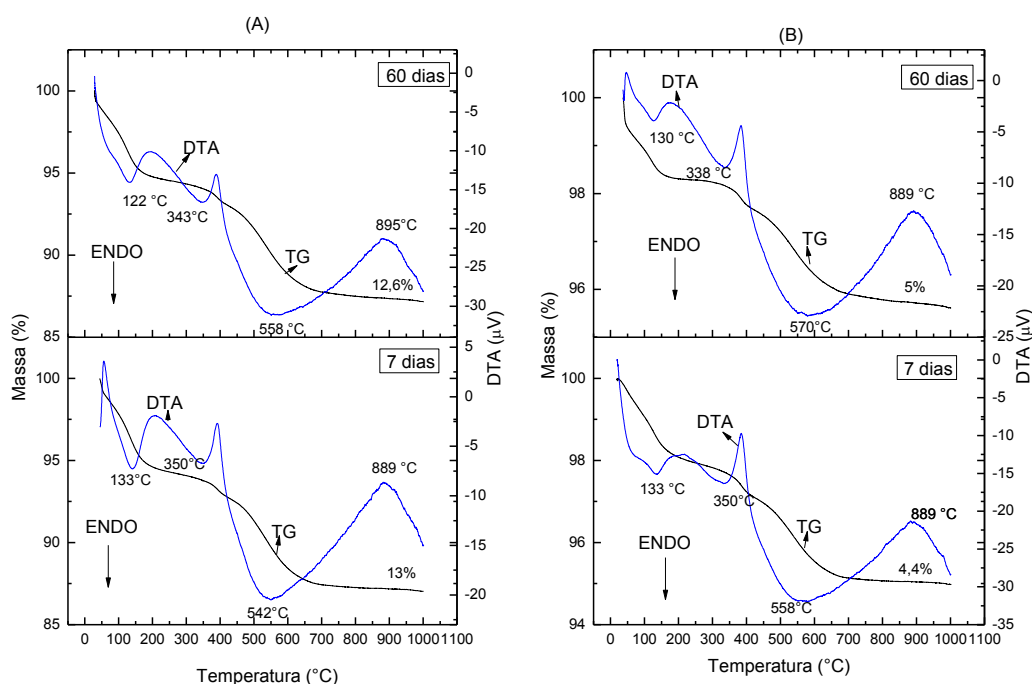


Figura 33: Análise térmica dos produtos expostos a névoa salina no período de 7 e 60 dias. (a)

NaOH-A , (b) NaOH-B , (c) KOH-A e (d) KOH-B

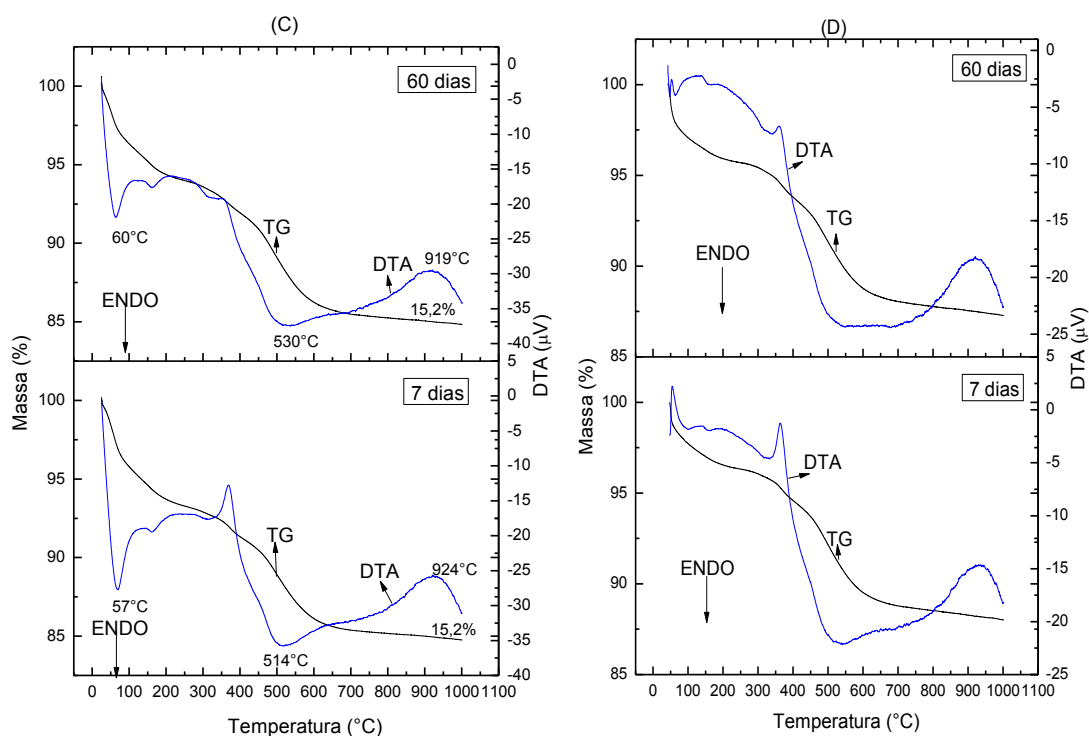


Figura 33(Continuação): Análise térmica dos produtos expostos a névoa salina no período de 7 e 60 dias. (a) NaOH-A , (b) NaOH-B , (c) KOH-A e (d) KOH-B

A Figura 34 apresenta os difratogramas dos produtos expostos a névoa salina durante 7 e 60 dias. Onde foram encontrados novos picos para os produtos ativados com NaOH similares aos encontrados quando expostos ao meio ambiente, não se conseguiu identificar a natureza deles.

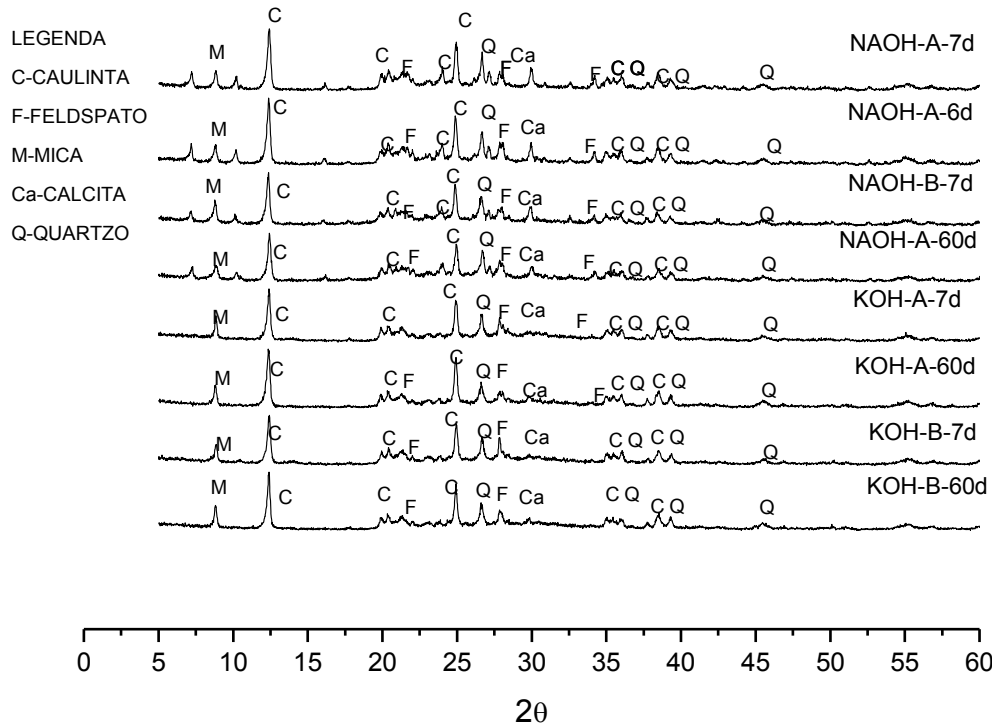


Figura 34: Difratogramas dos produtos expostos a névoa salina no período de 7 e 60 dias.

### 5.5.3 Chuva Dirigida

A Figura 35 apresenta as propriedades mecânicas após os ciclos de molhagem e secagem por chuva dirigida dos produtos geopoliméricos ativados com NaOH e KOH submetidos as condições de cura A e B. Avalia-se que os produtos ativados com NaOH desenvolveram comportamentos similares para as curas analisadas, mostrando-se estáveis durante todo o ciclo (considerando os desvios padrão médio). Enquanto que, os produtos ativados com KOH apresentou um decréscimo (14%) considerável até o 4º ciclo o que pode ter sido ocasionado pela lixiviação do potássio livre, após o 4º ciclo apresentaram uma estabilidade quando considerado os desvios padrões.

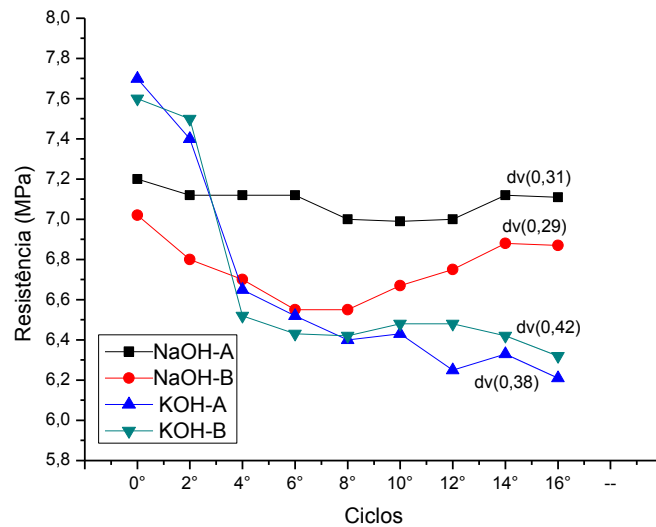


Figura 35: Comportamento Mecânico dos produtos geopoliméricos submetidos a ciclos de molhagem e secagem pelo método de chuva dirigida.

A Figura 36 apresenta as perdas de massa ocorrida nos compostos estudados durante os ciclos de molhagem e secagem. Percebe-se que a perda de massa para os compostos ativados com NaOH foi na faixa de 3% e 4% para as condições A e B respectivamente, enquanto que para os composto de KOH essa perda foi na faixa de 12%, o que justifica os compostos ativados com KOH tiveram taxas de redução das propriedades mecânicas mais elevada. Pode ser entendido com as reações nos compostos com potássio estarem acontecendo em taxas mais lentas que os de sódio, e ao contato com a águas as espécies que ainda não participaram da reação acabaram sendo lixiviada tornando-o mais fraco. Sousa (2011) estudando a durabilidade através de molhagem e secagem para geopolímeros à base de argila e metacaulim, através de 12 ciclos de 43 horas onde 5h os corpos de provas eram imersos em água e 38h secagem em estufa à 55° constatou uma perda de massa de 5,5 %.



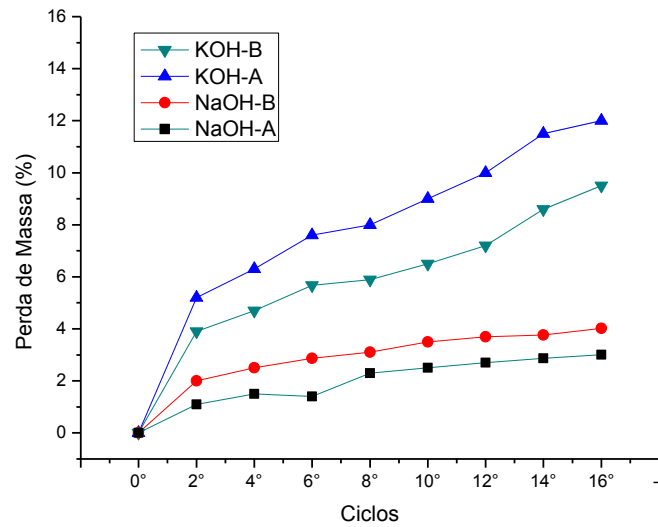


Figura 36: Perda de Massa dos produtos geopoliméricos submetidos a ciclos de molhagem e secagem pelo método de chuva dirigida.

Na Figura 37 encontram-se os gráficos das análises termogravimétricas dos produtos geopoliméricos ativados com NaOH e KOH submetidos às condições de cura A e B após o 16° ciclo. Analisando as curvas termogravimétrica (Figura 35a) percebe-se que as perdas de massas do composto encontra-se na faixa de 15% a 18,5%, apresentando o mesmo comportamento apresentado antes da imersão (Figura 24). A similaridade também é repetida para as análises termogravimétricas.

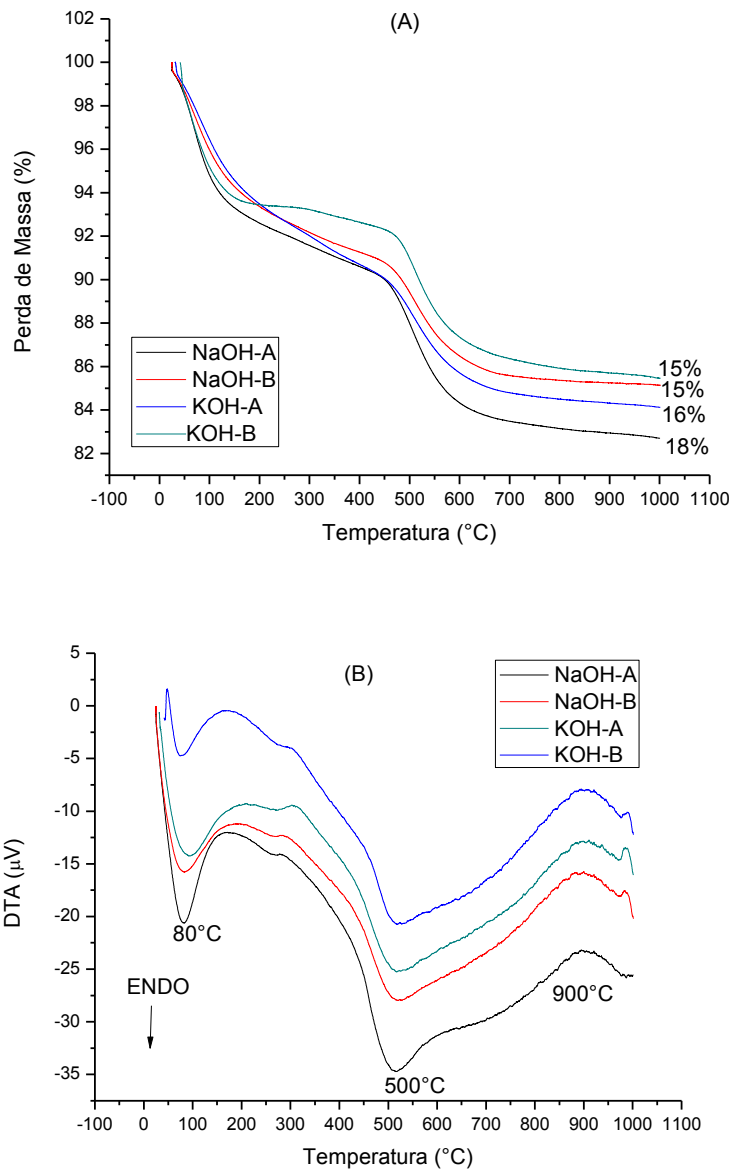


Figura 37: Análise Térmica para os compostos ativados com NaOH e KOH curadas nas condições A e B.

A Figura 38 representa os padrões de difração de raios X para os compostos geopolimérico ativados com NaOH e KOH submetidos aos ciclos de molhagem e secagem pela chuva dirigida, após o 16º ciclo, é possível verificar novas fases são formadas para os compostos ativados com NaOH, entre 5 e 10 Å, da mesma forma que ocorreu nos outros testes de durabilidade.

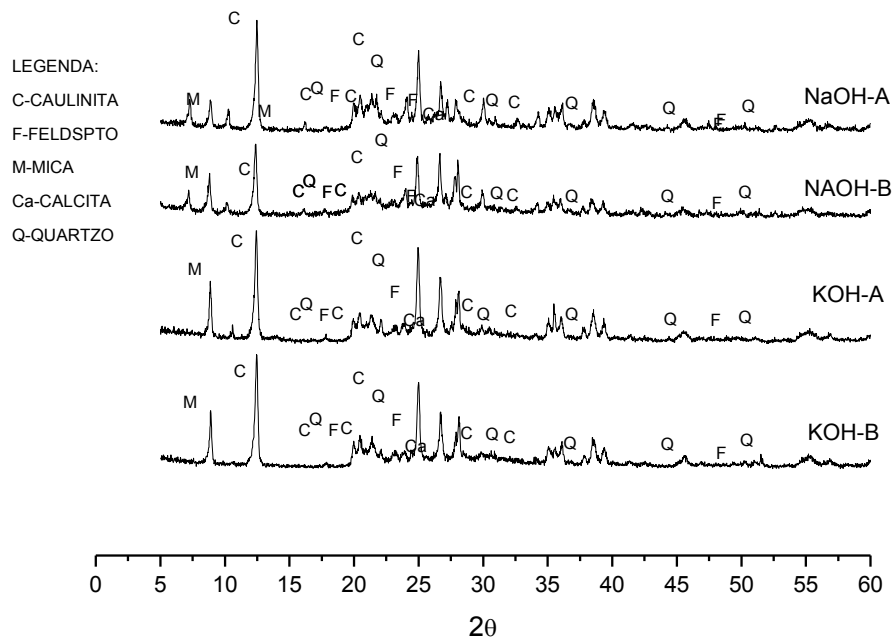


Figura 38: Difratomogramas dos produtos submetidos a chuva simulada após o 16º ciclo.

#### 5.5.4 Durabilidade ao ataque ácido.

A Figura 39 apresenta o gráfico do comportamento mecânico dos produtos geopolimérico na composição PO curados na condição A e B, ativados com NaOH (Figura 39a) e KOH (Figura 39b) imersos em HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Observa-se que os produtos com os dois ativadores, curados nas condições A e B (Figura 39) apresentaram um decréscimo na resistência mecânica de cerca de 25% e 50% durante os 28 primeiros dias de imersão no HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivamente. Os produtos imersos em HCl apresentaram estáveis até o 60º dia (considerando o desvio padrão), exceto a condição A ativada com KOH, que teve seu comportamento mecânico reduzido. Enquanto que, a imersão em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> provocou um acréscimo (cerca de 30%) até o 40º dia seguido de uma estabilização até o 60º para os corpos ativados com NaOH, já para o KOH ocorreu um decréscimo (cerca de 35%) até o 60º dia.

Palomo et al. (1999) estudaram misturas de metacaulim ativados com NaOH e silicato quando submetidos a , ácido sulfúrico, água do mar e sulfato de sódio ( pH = 6 ), durante 90 dias, relatando uma diminuição de resistência após 7 e 28 dias de imersão entre 28 e 56 dias a resistência aumenta. Segundo os autores, as partículas de sódio que não reagiram não fazem parte da estrutura do material endurecido, permanecendo numa condição solúvel, assim,

quando em contato com uma solução eles são lixiviado aumentando a porosidade do corpo de prova e conseqüentemente a redução no comportamento mecânico. Esses autores afirmam que após o 90° dia de imersão, a resistência continua aumentar por três meses devido a reação que continua a evoluir, com a formação de precipitados zeolíticos, reduzindo assim a porosidade e aumentando a resistência.

Pinto(2004) ao estudar o comportamento mecânico de concretos a partir da ativação alcalina de metacaulim com silicato de sódio e hidróxido de sódio imersos em solução de  $H_2SO_4$  durante 30 dias verificou uma redução de cerca de 13% no comportamento mecânico. (Pawlasov & Skavara, 2007).

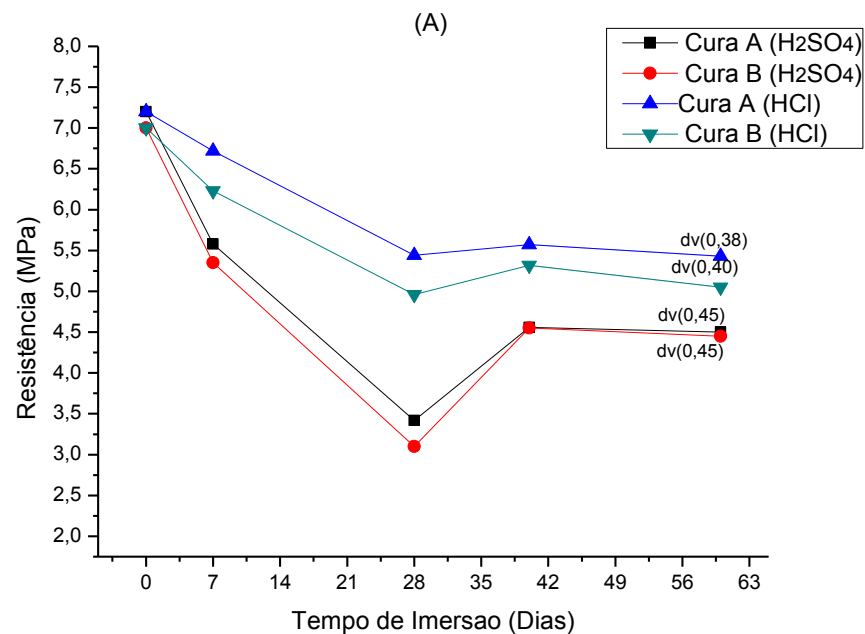


Figura 39: Resistência Mecânica de produtos ativados alcalinamente com NaOH(A) e KOH (B) imersos em  $H_2SO_4$  e HCl (dv-desvio padrão).

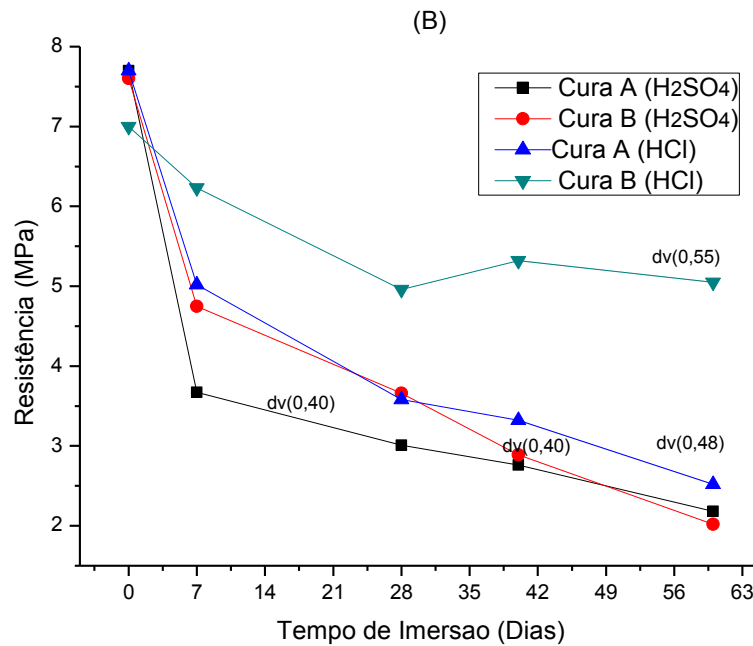


Figura 39 (Continuação): Resistência Mecânica de produtos ativados alcalinamente com NaOH(A) e KOH (B) imersos em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HCl (dv-desvio padrão).

A Figura 40 apresenta a perda de massa dos produtos da ativação alcalina com NaOH (A) e KOH(B) submetidos à imersão em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HCl. Os corpos ativados com NaOH apresentaram uma menor perda de massa (variando de 6,9% a 28%) se comparados com os ativados com KOH( variando de 18,7% a 28,32%). Davidovits *et al.* (1990) relataram perdas de massa de 6% a 7 % para ligantes álcali-ativados imersos na concentração de 5 % de ácidos clorídrico e sulfúrico, durante 4 semanas, pela mesmas condições que ele também informou que concretos de cimento Portland sofreram perdas de massa entre 78% e 95%. Comparando os produtos gerados, nessa pesquisa com os dados desse autor, verifica-se que as perdas de massa das composições ao 28° foram inferiores as relatados, indicando que apesar da significativa diminuição da massa dos produtos álcali-ativados produzidos esta ainda é menor que a observada em compostos contendo cimento Portland.

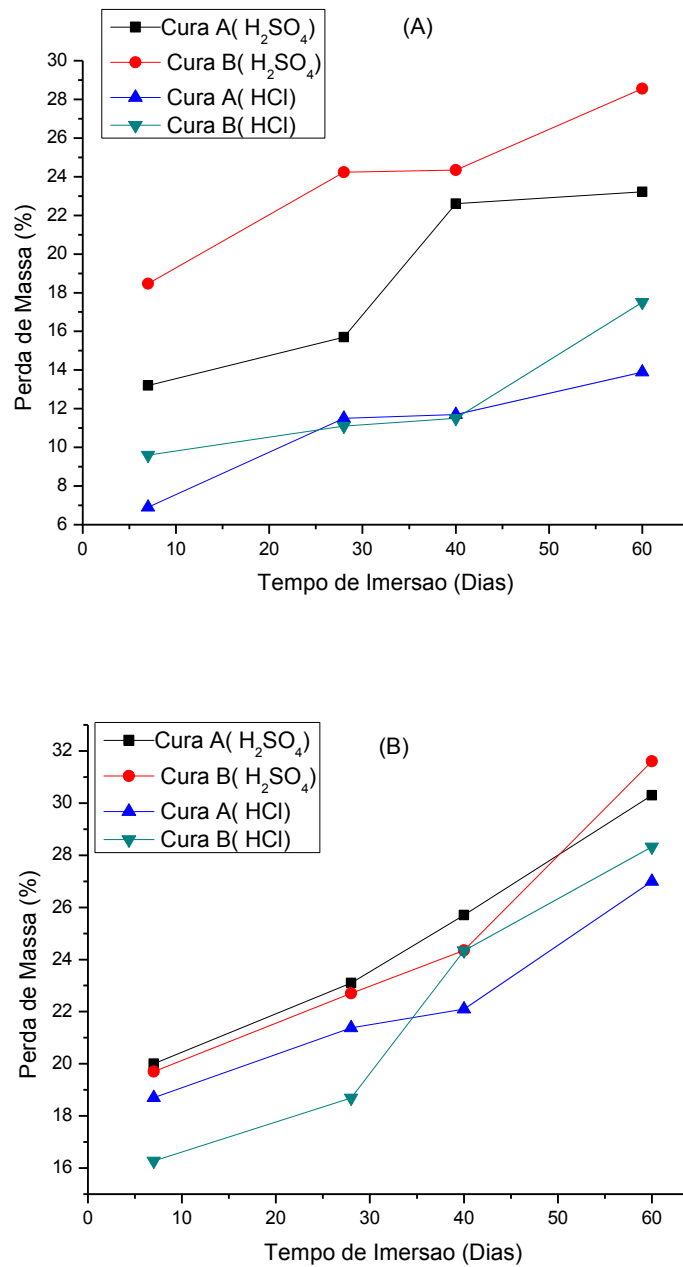


Figura 40: Perda de Massa de produtos ativados alcalinamente com NaOH (A) e KOH (B) imersos em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HCl.

A Figura 41 apresenta as análises térmicas dos produtos geopoliméricos submetidos a imersão em HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, após 7, 28 e 60 dias de imersão. Analisando as curvas termogravimétricas percebe-se que as perdas de massas dos compostos encontram-se em torno de 15%, apresentando o mesmo comportamento apresentado antes da imersão (Figura 24). Já nas análises térmicas diferencial observa-se um picos endotérmico na em temperaturas

inferiores a 100°C, referente á evaporação da água livre (Silva, 2000), pico endotérmico próximo a 500°C referente a perda das hidroxilas da caulina contida no RCG e picos exotérmicos por volta de 950°C referente a cristalização da mulita.

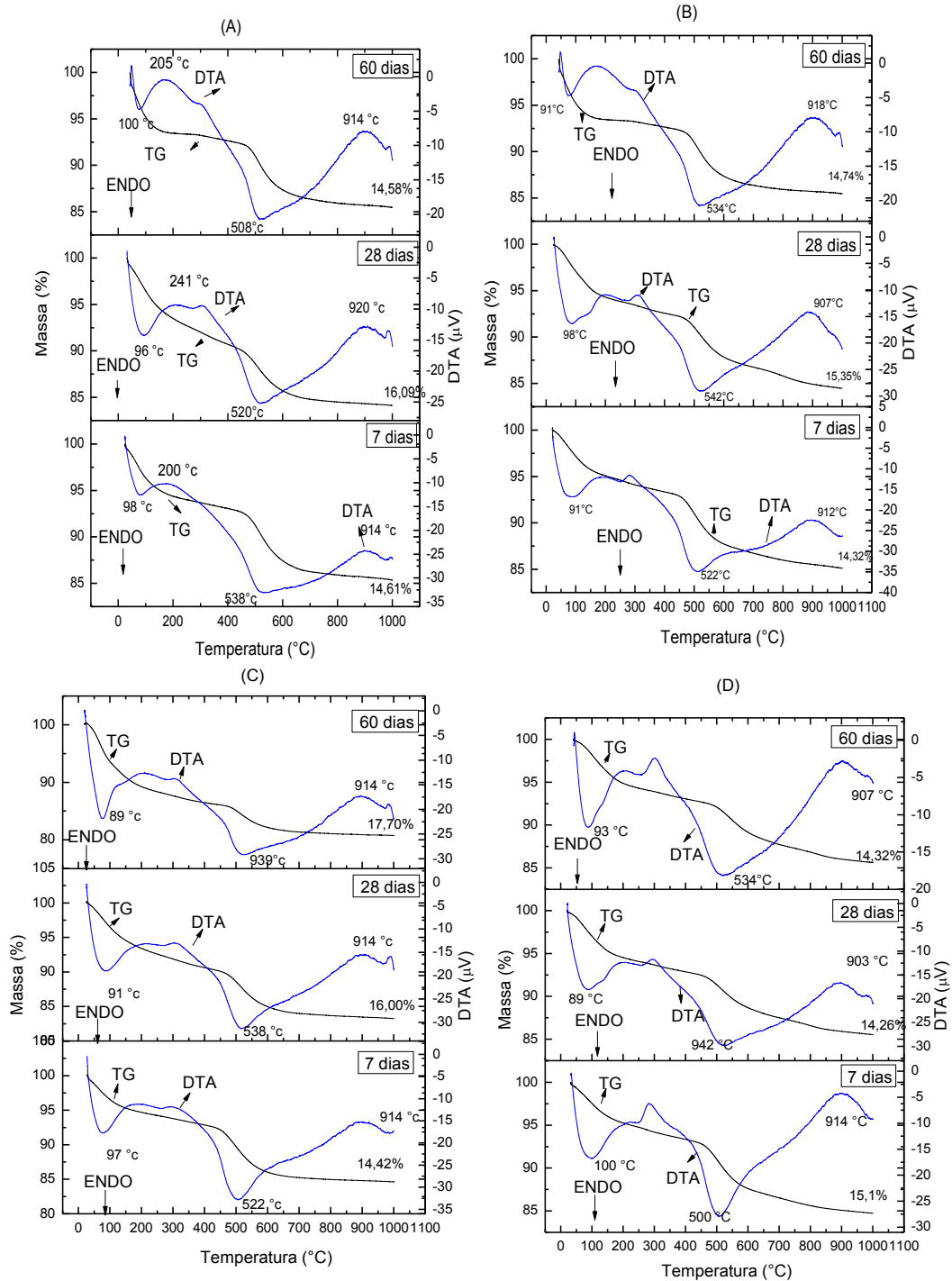


Figura 41: Análise térmica dos produtos geopoliméricos submetidos a imersão em HCl e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (A) HCl/cura A/NaOH (B) HCl/cura B/NaOH (C)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /cura A/NaOH (D)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /cura B/NaOH (E) HCl/cura A/KOH (F) HCl/cura B/KOH (G)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /cura A/KOH (H)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /cura B/KOH

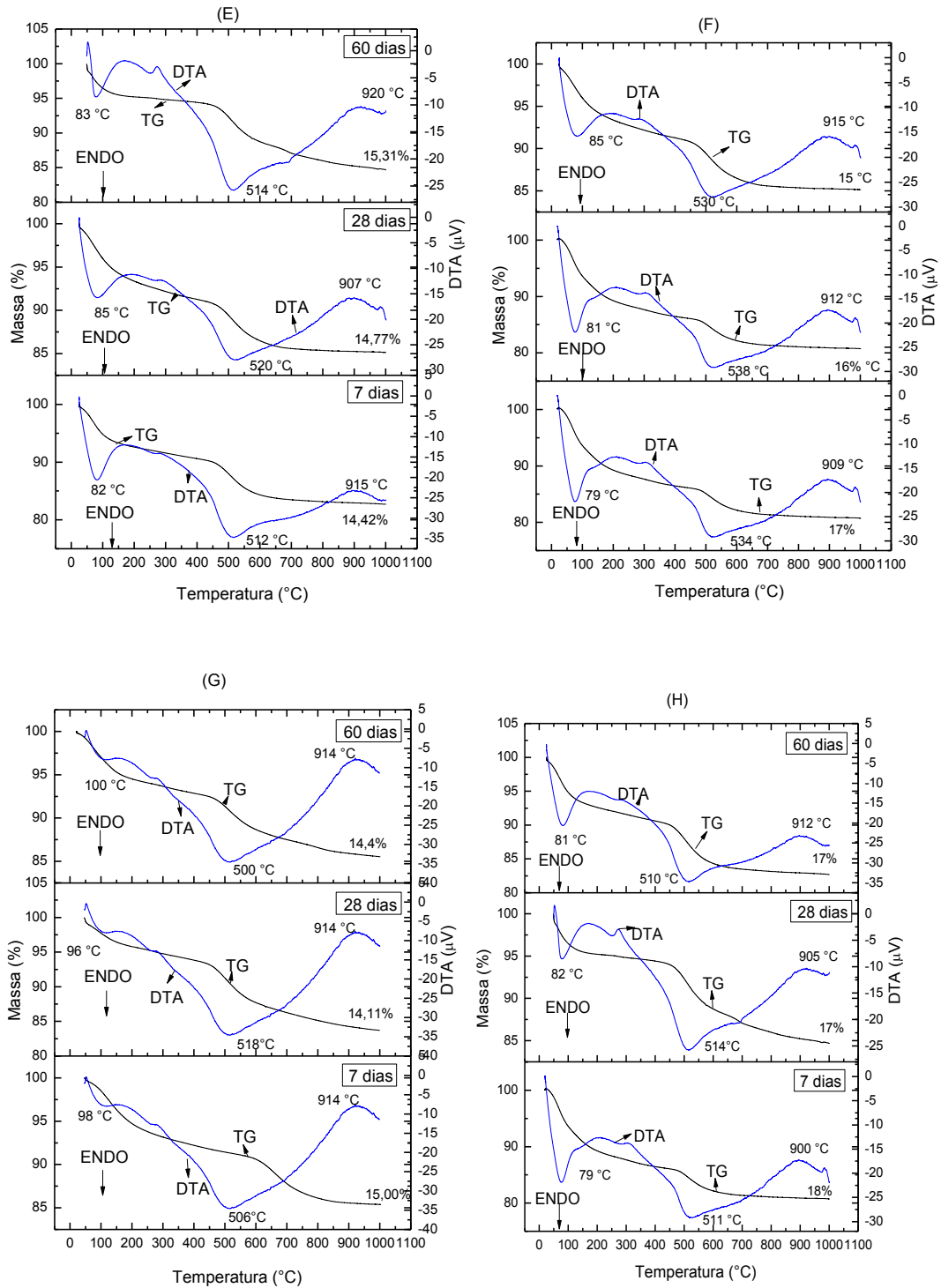


Figura 41: Análise térmica dos produtos geopoliméricos submetidos a imersão em HCl e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (A) HCl/cura A/NaOH (B) HCl/cura B/NaOH (C)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /cura A/NaOH (D)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /cura B/NaOH (E) HCl/cura A/KOH (F) HCl/cura B/KOH (G)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /cura A/KOH (H)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /cura B/KOH



Na Figura 42 são apresentados os padrões de difração de raios X dos produtos geopoliméricos curados nas condições A e B após imersão em HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, por 7, 28 e 60 dias. Observa-se que os difratogramas para todas as condições são similares, com as mesmas fases presentes nos produtos antes da imersão nos ácidos, ou seja, nenhuma nova fase foi formada.

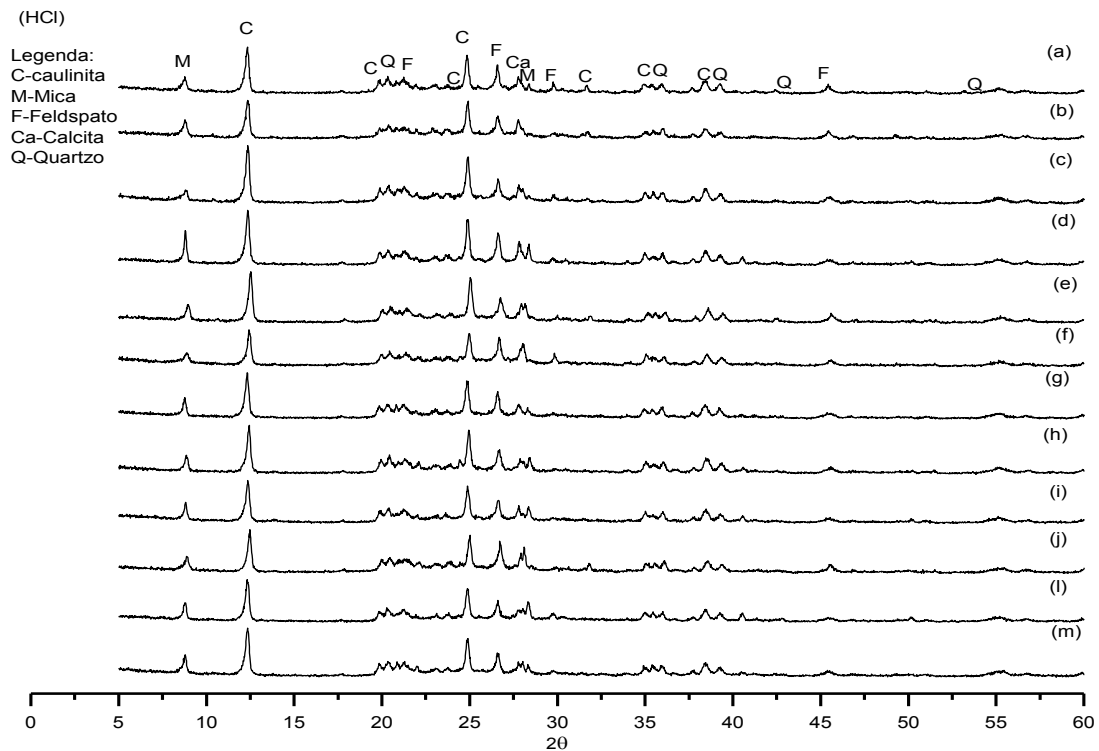


Figura 42 :Difração de raio X para os produtos geopoliméricos curados nas condições A e B imersos em HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (a)HCl-NaOH-A-7d (b) HCl-NaOH-A-28d (c)HCl-NaOH-A-60d (d) HCl-NaOH-B-7d (e) HCl-NaOH-B-28d (f) HCl-NaOH-B-60d (g) HCl-KOH-A-7d (h) HCl-KOH-A-28d (i) HCl-KOH-A-60d (j) HCl-KOH-B-7d (l) HCl-KOH-B-28d (m) HCl-KOH-B-60d (n) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH-A-7d (o) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH-A-28d (p) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH-A-60d (q) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH-B-7d (r) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH-B-28d (s) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH-B-60d (t) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KOH-A-7d (u) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KOH-A-28d (v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KOH-A-60d (x) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KOH-B-7d (z) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KOH-B-28d (y) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KOH-B-60d.

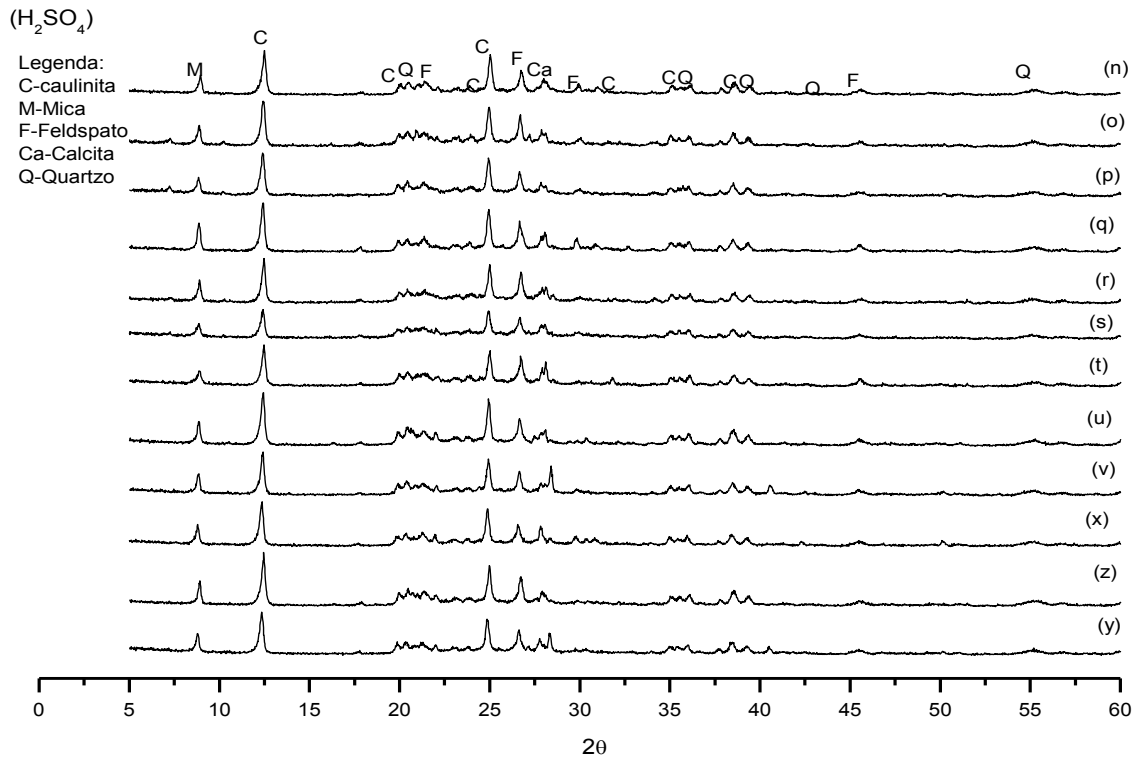


Figura 42 (Continuação) :Difração de raio X para os produtos geopoliméricos curados nas condições A e B imersos em HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (a)HCl-NaOH-A-7d (b) HCl-NaOH-A-28d (c)HCl-NaOH-A-60d (d) HCl-NaOH-B-7d (e) HCl-NaOH-B-28d (f) HCl-NaOH-B-60d (g) HCl-KOH-A-7d (h) HCl-KOH-A-28d (i) HCl-KOH-A-60d (j) HCl-KOH-B-7d (l) HCl-KOH-B-28d (m) HCl-KOH-B-60d (n) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH-A-7d (o) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH-A-28d (p) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH-A-60d (q) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH-B-7d (r) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH-B-28d (s) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH-B-60d (t) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KOH-A-7d (u) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KOH-A-28d (v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KOH-A-60d (x) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KOH-B-7d (z) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KOH-B-28d (y) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KOH-B-60d.

## 6.0 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados dos experimentos realizados pode-se concluir que:

- o comportamento do RCFC e MK industrial apresentou semelhanças consideráveis desde a etapa de caracterização a reação alcalina;
- as composições com maior quantidade de RCFC apresentaram uma maior resistência mecânica;
- todos os resíduos contribuem positivamente para o aumento da resistência mecânica;
- as composições com proporção molar de 2Si:1Al:1(Na/K) apresentaram melhor resistência mecânica do que as composições 3Si:1Al:1(Na/K);
- as composições submetidas à pré cura e posterior cura à 60°C e 100°C apresentaram propriedades mecânicas similares;
- a cura apenas em temperatura ambiente não favorece ao aumento das propriedades mecânicas e ainda apresentam durabilidade comprometida pelo surgimento de eflorescência ;
- as composições ativadas com NaOH e KOH apresentaram comportamentos similares após a cura.
- quanto a durabilidades os produtos ativados com NaOH apresentaram melhor comportamento que os de KOH com relação as propriedades mecânicas e perda de massa, em todos os estudos realizados.
- as durabilidade dos produtos expostos ao meio ambiente apresentaram resultados satisfatórios com um crescimento das propriedades mecânicas até o 7º dia para os corpos de prova ativados com NaOH permanecendo estáveis até 60º, e crescimento até o 60º dia para os ativados com KOH..
- o comportamento dos produtos expostos a névoa salina apresentou-se satisfatório com acréscimo da resistência mecânica, e perdas de massa pequenas.
- nos testes de chuva dirigida os produtos ativados com NaOH permanecerem estáveis durante os ciclos diferindo dos ativados com KOH que tiveram seu comportamento mecânico reduzido e elevadas perda de massa.
- os produtos imersos em ácidos não apresentaram boa durabilidade com elevada perda de massa, acompanhados de redução na resistência mecânica;

## 7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a utilização de outro precursores na produção de geopolímero ativado com NaOH e KOH;
- Avaliar a ativação alcalina dos resíduos de caulim e granito realizada através da adição de sílica;
- Estudar o efeito de curas hídricas nos geopolímeros;
- Avaliar a influência da calcinação no resíduo de caulim grosso nos produtos geopoliméricos gerados;
- Realizar a produção de blocos prensados e/ou queimados com os produtos produzidos neste trabalho;
- Avaliar a durabilidade em períodos maiores que 12 meses;
- Estudar as causas da eflorescência nos geopolímeros;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHA-Associação Brasileira de Rochas Ornamentais, 2012, **Balço da produção Mundial e do Comércio Internacional de Rochas Ornamentais de 2011**. Disponível em:< <http://www.abirochas.com.br> > Acesso em 11. Dez. 2012.

BARATA, M. S; DALMOLIN, D. C. C. **Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa**. *Ambiente Construído*, v. 2. nº 1, ANTAC, Porto Alegre, 2002.

BERNAL, S. A.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; PROVIS, J. L. **Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends**. *Construction and Building Materials* v.33,p. 99 – 108; 2012.

BERNAL, S. A.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; ROSE, V.; PROVIS, J. L. **Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags**. *Cement Concrete Research* v.40, p.898 – 907; 2010.

BIDONE, F. R. A; POVINELLI, J. **Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos**, EESC-USP, São Carlos,1999.

BRASIL, Lei Nº 12.305 de 2 de Agosto de 2010. **Política Nacional dos Resíduos Sólidos**. DOU.03 de Agosto de 2010.

CORNELL, J.A., **Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixture Data**, 3rd ed. Wiley Interscience, New York, 2002.

DANTAS, K.C.B.; NÓBREGA, A.F; RIBEIRO, P.H.L.C.; TORRES, S.M.; BARBOSA, N.P. **Avaliação do potencial de reciclagem de resíduos do beneficiamento do caulim na construção civil: Mineralogia, índices físicos, cominuição e atividade pozolânica**. NOCMAT - Salvador, BA, 2006.

DANTAS, R.R. **Relatório de estágio supervisionado na Caulisa**, Indústria de Caulim – S/A, Campina Grande ,PB, 1983.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymers: Inorganic polymeric new materials**. Journal of Thermal Analysis, v. 37, p.1633 – 1656; 1991.

DAVIDOVITS, J.; COMRIE, D. C.; PATERSON, J. H.; RITCEY, D. J. **Geopolymeric concretes for environmental protection**. ACI Concrete International v.12,p. 30 – 40; 1990.

DE SILVA, P.; SAGOE-CRENTISIL, K.; SIRIVICATNANON, V. Kinetics of geopolymerization: Role of  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$ . Cement and Concrete Research, v. 37, p.512 – 518; 2007.

DIDAMONY,H.E; AMER,,A.A;ELAZIZ,H.A.**Properties and durability of alkali-activated slag pastes immersed in sea water**. Ceramics International . v.38 ,p 3773–3780; 2012.

DNPM – **Departamento Nacional de Produção Mineral 2008**, Balanço Mineral Brasileiro. Disponível em:<<http://www.dnpm.gov.br> > Acesso em 15 Fev. 2011.

DUXSON, P.; LUKEY, G.C.; SEPAROVIC, F.; Van Deventer, J.S.J. **Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels**. Industrial & Engineering Chemistry Research,v. 44, p. 832 – 839; 2005.

DUXSON, P.; MALLICOAT, S. W.; LUKEY, G. C.; KRIVEN, W. M.; Van Deventer, J. S. J. **The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin based geopolymers**. Colloids and Surfaces A 292, v. p.8 – 20; 2007a.

DUXSON, P.; PROVIS, J.; LUCKEY, G.; Van Deventer, J. **The role of inorganic polymer technology in the development of “Green Concrete”**. Cement Concrete Research, v. 37, p.1590 -1597; 2007b.

DUXSON, P; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, A; PROVIS, J. L; LUKEY, G. C; PALOMO, A; VAN DEVENTER, J. S. J; **Geopolymer technology: the current state of the art**, J Mater Sci v.42, p. 2917–2933; 2007c.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A. **Chemical durability of geopolymers. In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications**, p.165 – 193; 2009.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PUERTAS, F. **The alkali-silica reaction in alkali-activated slag mortars with reactive aggregate**. Cement and Concrete Research v.32, p.1019 – 1024; 2002.

FILHO, C. D.; RODRIGUES, E. P; **Quadro setorial brasileiro das rochas ornamentais e de revestimento de mármore e granitos**. Rochas de Qualidade, v. 27, n. 147, p. 86-104; 1999.

GLUKHOVSKY, V. D.; ROSTOVSKAJA, G. S.; RUMYNA, G. V. **High strength slag-alkaline cements**. 7th International Congress Chemical Cement, V.3, Paris, Theme 5,p.164 – 168; 1980.

GOMES, C.J.P & JALALIA **Investigação sobre a evolução da resistência em argamassas geopoliméricas à base de lamas residuais das Minas da Panasqueira**, Engenharia Civil - UM; n. 32, p.65; 2008

HARDIJITO, D.; WALLAH, S. E.; SUMAJOUW, D. M. J.; RANGAN, B. V. **On the development of fly ash based geopolymer concrete**. ACI Materials Journal 101, p.467 – .472; 2004.

IBRAM-Instituto Brasileiro de Mineração – **Informações e Análises da Economia Mundial Brasileira**. 7ª ed. Dezembro, 2012.

KANI, E.; ALLAHVERDI, A.; PROVIS, J. **Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan**. Cement Concrete Composites, v. 34 ,p. 25 – 33; 2011.

KHALE, D; CHAUDHARY,R; **Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review**, J Mater Sci, v. 42,p. 729-746; 2007.

KIRSCHNER, A. V.; HARMUTH, H. **Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials**. Ceramics Silikáty v.48,p. 117 – 120; 2004.

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. **Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry**. Minerals Engineering, v.20, p.1261 – 1277; 2007.

KRIVENKO, P. V. **Alkaline cements. First International Conference on Alkaline Cements and Concretes**, Kiev, Ukraine, VIPOL Stock Company, 1994.

MASON, B. **Principles of geochemistry**. 3. Ed. New York:Wiley, 1966.

MENEZES, R. R; ALMEIDA, R. R; SANTANA, L. N. L; NEVES, G. A; LIRA, H. L; FERREIRA, H. C;. **Análise da co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos**. Revista Cerâmica. v. 53. São Paulo, 2007.

MENEZES, R. R; BRASILEIRO, M. I;SANTANA, L. N. L; NEVES, G. A; LIRA, H. L; FERREIRA, H. C; **Utilization of kaolin processing waste for the production of porous ceramic bodies**, Waste Management & Research, v.26 ,p.362-368; 2008.

MENEZES, R. R; NEVES, G. A; FERREIRA; H. C. **O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas**, Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, v.6, n.2, p. 303; 2002a.

MENEZES, R. R; NEVES, NEVES, G. A; FERREIRA, H. C; LIRA, H. L; **Recycling of granite industry waste from the northeast region of Brazil**, Environmental Management and Health, n.13, p.134-141; 2002b.

MENEZES,R. R; FERREIRA, H. S; NEVES, G. A; LIRA, H. L; FERREIRA, H. C; **Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles**, Journal of the European Ceramic Society, v. 25, p. 1149; 2005.

MOREIRA, J. M. S.; FREIRE, M. N. e HOLANDA, J. N. F.. **Utilization of granite sawing waste from Espírito Santo state in red ceramic**.*Cerâmica* [online]. v.49, n.312, p. 262-267; 2003.



MOTA, J.D; OLIVEIRA D.F, LIMA,R.C.O; **Reciclagem do resíduo proveniente da serragem de granito na confecção de tijolos de solo-cimento.** In: I Congresso Paraibano de Gestão do Lixo. Campina Grande – PB. 2009.

MURTA, **Produção de Argamassas a partir da ativação alcalina de matacaulim e de resíduos de tijolo moído por cales virgem hidratada.**-Tese de Doutorados-Universidade Estadual do Norte Fluminense Darci Ribeiro,Campos do Coytacaces, 2008

MYERES, R.H., Montgomery, D.C., 2002. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments.** Wiley Interscience, New York, 2002

NEVES, G. de A. **Reciclagem de Resíduos da Serragem de Granitos para uso como Matéria-Prima Cerâmica.** Tese de doutorado em Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2002.

NÓBREGA, A.F. **Potencial de aproveitamento de resíduos de caulim paraibano para desenvolvimento de argamassas de múltiplo uso.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Urbana. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

NÓBREGA, A.F; DANTAS, K.C.B.; OLIVEIRA, M.P.;TORRES, S.M.; BARBOSA, N.P. **Avaliação do desempenho de Argamassas com o uso de Rejeito de Caulim Industrial como Material de Substituição do Cimento Portland.** NOCMAT 2005–Rio Rio de Janeiro, RJ, 2005a

NÓBREGA, A.F; OLIVEIRA, M.P; TORRES, S.M; PPLARI FILHO, R.S.;A.S.; BARBOSA, N.P.; ARAÚJO, J.L. **Potencial do Uso do Rejeito de Caulim Industrial como Material de Substituição de Cimento Portland.** In: 47o Congresso Brasileiro do Concreto, 2005, Recife. Anais do 47º Congresso Brasileiro do Concreto, 2005b

DE SILVA, P.; SAGOE-CRENTISIL, K.; SIRIVICATNANON, V. **Kinetics of geopolymerization: Role of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>.** Cement and Concrete Research v.37, p.512 – 518; 2007.

PACHECO-TORGAL, F; CASTRO-GOMES, J; JALALI, S; **Investigations about the effect of aggregates on strength and microstructure of geopolymeric mine waste mud binders.** Cement and Concrete Research, v. 37, p.933-941; 2007.

PACHECO-TORGAL, F; CASTRO-GOMES, J; JALALI, S,; **Alkali-activated binders: A review. Part 2.** About materials and binders manufacture, Construction and Building Materials, v. 22, p. 1315–1322; 2008b.

PACHECO-TORGAL, F; CASTRO-GOMES, J; JALALI, S,; **Alkali-activated binders: A review Part 1.** Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products, Construction and Building Materials v.22 p 1305–1314; 2008a.

PALACIOS, M.; PUERTAS, F. **Effect of carbonation on alkali-activated slag paste.** Journal of the American Ceramic Society. v.89, p.3211 – 3221; 2006.

PALOMO, A.; BLANCO-VARELA, M. T.; GRANIZO, M. L.; PUERTAS, F.; VASQUEZ, T.; GRUTZECK, M. W. **Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin.** Cement Concrete Research, v. 29, p.997 – 1004; 1999a.

PALOMO, A.; GRUTZEK, M. W.; Blanco, M. T. **Alkali-activated fly ashes: A cement for the future.** Cement and Concrete Research v.29, p.1323 – 1329; 1999b.

PAWLASOVA, S.; SKAVARA, F. **High-temperature properties of geopolymer materials. Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference,** p.523 – 524; 2007.

PHAIR, J. W.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Characterisation of fly-ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v.41,p 4242 – 4251; 2002.

PHAIR, J. W.; Van Deventer, J. S. J. **Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers.** Minerals Engineering v.14,p. 289–304; 2001.

PINTO, A., **Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metacaulino.** Tese doutoramento, Universidade do Minho, Campus azurem, Guimarães, Portugal, 2004.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry.** Chemical Engineering Science v.62, p.2309 – 2317p; 2007a.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Geopolymerisation kinetics. 2. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry.** Chemical Engineering Science v.62, p.2318 – 2329p; 2007b.

PUERTAS, F.; PALACIOS, M.; VÁZQUEZ, T. **Carbonation process of alkali-activated slag mortars.** Journal Material Science; v 41, p 3071 – 3082; 2006.

RAHIER, H.; SIMONONS, W.; VAN MELE, B.; **Wastiels, Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers.** Journal of Material Science 42, 2982 – 2996p; 2007.

RAHIER, H.; VAN MELE, B.; BIESEMANS, M.; WASTIELS, J.; WU, X. **Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses.** Journal of Materials Science 31, p 71; 2006.

RAUUPP-PEREIRA, F; HOTZA D; SEGADÃES, A. M; LABRINCHA,J. A; **Ceramic formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products** Ceramics International, v. 32, p.17; 2006.

RIESSEN, A.; RICKARD, W.; SANJAYAN, J. **Thermal properties of geopolymers. In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications,** p.315 – 342; 2009

SAGOE-CRENTSIL, K.; WENG, L. **Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems.** Journal of Material Science, v. 42, p.3007 – 3014; 2007.

SAGOE-CRENTSIL, K.; WENG, L. **Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems. Journal of Material Science** v. 42, p. 3007 – 3014; 2007.

SAUTEREY, R; **Allocucion d'ouverture in colloque international surl'utilisation des sous: produits et déchets dans le genie civil Proceeding Aaieenpc**, Paris, v. 1,p.37;1978

SEVERO, C.G.S; D. L. Costa<sup>1</sup>, I. M. T. Bezerra, R. R. Menezes, G. A. Neves; **Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente**; Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.8.2, p.55 –67; 2013

SILVA, S. A. **Caracterização do resíduo da serragem de blocos de granitos. Estudo do potencial de aplicação na fabricação de argamassas de assentamento e de tijolos de solocimento**. Dissertação de mestrado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal do Espírito Santo,p. 101, Vitória/ES; 1998.

SKVARA, F.; KOPECKY, L.; SMILAUER, V.; ALBERROVSKA, L.; Bittner, Z. **Material and structural characterization of alkali activated low-calcium brown coal fly ash**. Journal Hazardous Materials v.168,p. 711 – 720; 2008.

SKVARA, F.; KOPECKY, L.; SMILAUER, V.; ALBERROVSKA, L.; VINSOVA, L. **Aluminosilicate polymers – influence of elevated temperatures, efflorescence**. Ceramics-Silikaty v.53, p.276 – 282; 2009.

SOUZA, L. P; SOUZA, H; **Production and characterization of ceramic pieces obtained by slip casting using powder wastes**. Journal of Materials Processing Technology, v.145, p. 14–20; 2004.

SOUZA, P.S.L. **Verificação da influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência. 2003. Tese de doutorado em Engenharia Civil**, UFRG, Porto Alegre, 2003.

TULYAGANOV, D. U; OLHERO, S. M. H; RIBEIRO, M. J; FERREIRA, J. M. F; LAMBRINCHA, J. A. Labrincha; **Mullite-alumina refractory ceramics obtained from mixtures of natural common materials and recycled Al-rich anodizing sludge**. Journal of Materials Syntheses and Processing, n.10, p. 311-318; 2002.

VAN JAAESVELD, J. G. S.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. **The stabilization of mine tailings by reactive geopolymerisation.** Publications of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy v. 5, 363 – 371p; 2000.

VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J. **The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers.** Cement and Concrete Research v. 29, p.1189 – 1200; 1999.

VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LORENZE, L. **Factors affecting the immobilisation of metals in geopolymerised fly ash.** Metallurgical and Materials Transactions B ; v.29, p 283 – 291; 1998.

VAN JAARSVELD, J., VAN DEVENTER, J. S. J., LUKEY, G. C. **The effect of composition and temperature on the properties of fly ash - and kaolinite - based geopolymers.** Chemical Engineering Journal 89,v 63 – 73p; 2002.

WENG, L.; SAGOE-CRENTSIL, K. **Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I — low Si/Al ratio systems,** Journal of Material Science v.42,p. 2997 – 3006; 2007.