

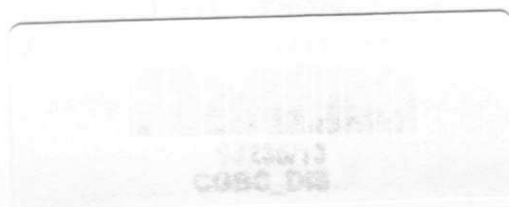
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ALUMINA EM
GEOPOLÍMERO A BASE DE METACAULIM**

DANÚBIA LISBÔA DA COSTA

Campina Grande – PB
Agosto - 2013



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

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ALUMINA EM
GEOPOLÍMERO A BASE DE METACAULIM

DANÚBIA LISBÔA DA COSTA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito a obtenção do título
de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

Orientador: Prof^o. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Co-orientador: Prof^o. Dr. Gelmires de Araujo Neves.

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande
Agosto /2013



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

- C837a Costa, Danúbia Lisbôa da.
Avaliação da influência da adição de alumina em geopolímero a base de metacaulim / Danúbia Lisbôa da Costa. – Campina Grande, 2013.
90 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2013.
- "Orientação: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes, Prof. Dr. Gelmires de Araujo Neves".
Referências.
1. Geopolímero. 2. Metacaulim. 3. Alumina. 4. Condições de Cura.
I. Menezes, Romualdo Rodrigues. II. Neves, Gelmires de Araujo.
III. Título.

CDU 678.7(043)


AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ALUMINA EM GEOPOLÍMERO E
BASE DE METACAULIM.

DANÚBIA LISBÔA DA COSTA

Dissertação Aprovada em 30/08/2013 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
(Orientador)
UAEMa/UFCG



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



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



Dr.^a. Liszandra Fernanda Araújo Campos
(Examinadora Externa)
UFPB

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Marthin Luther King)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela presença constante em minha vida, por seu imenso amor e misericórdia ao término de mais uma etapa da minha vida.

À minha família, em especial meus pais, pelo enorme incentivo, apoio e carinho.

A Romeu Ferreira pelo o apoio, incentivo e compreensão em todos os momentos.

A todos os meus amigos, por todo o incentivo e apoio durante esta fase.

Em especial ao professor, orientador e amigo Romualdo Rodrigues de Menezes, pelos ensinamentos transmitidos, confiança e pela oportunidade de desenvolver este trabalho, minha eterna gratidão.

Ao Professor Gelmires de Araujo Neves, pela participação fundamental no alcance destes ideais, orientando-me, junto ao Professor Romualdo.

À banca de examinadora da defesa de dissertação composta pela Prof^a. Dr^a. Lisiane Navarro Lima de Santana – DEMA/UFCG e Lizabetha Fernanda A. Campos – DEMA/UFPB, pelo empenho, dedicação, atenção dispensada e pela importância dos questionamentos durante a apresentação desta Dissertação.

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

À Capes, pelo apoio financeiro na forma de bolsa, que possibilitou o suporte para a realização deste trabalho.

As amigas Izabele e Cibelle pela enorme ajuda e incentivo, desde o início da minha pesquisa, aqui lhes deixo os meus agradecimentos.

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 para a realização deste trabalho.

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ALUMINA EM GEOPOLÍMERO A BASE DE METACAU LIM

RESUMO

Geopolímeros constituem uma classe de materiais que vem sendo estudada desde a década de 50, quando foram desenvolvidos sistemas álcali ativados contendo silicato de cálcio (CSH) e fases aluminossilicatos usados para construções na antiga União Soviética. Desde então os estudos a cerca desta classe de materiais tem aumentado de forma intensa, seja devido às excelentes propriedades exibidas por estes ou até mesmo pelas possibilidades de novos usos e aplicações. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da adição de alumina nas propriedades mecânicas e características microestruturais em geopolímeros a base de metacaulim, para isso foi escolhido um planejamento experimental. Os geopolímeros foram sintetizados a partir de misturas de metacaulim/alumina com uma solução de hidróxido de sódio por prensagem uniaxial e sob diferentes condições de síntese e cura, tais como: temperatura e tempo de cura, teor de umidade da massa de prensagem, teor e granulometria da alumina adicionada. Foi possível verificar que a temperatura e o tempo de cura tem um importante papel no desenvolvimento da resistência, sendo a temperatura um fator significativo, ao nível de 95% de confiança, em todos os planejamentos. O aumento do teor de umidade aumentou significativamente a influência do teor de alumina grossa adicionada. A incorporação de alumina ao sistema não provocou qualquer modificação sobre a perda de massa, temperatura de cristalização e porosidade. A alumina adicionada aos geopolímeros, sobretudo a alumina fina, favoreceu de forma a aumentar a resistência mecânica dos produtos obtidos agindo como reforço na matriz geopolimérica.

Palavras-Chave: Geopolímero, Metacaulim, Alumina, Condições de Cura.

EVALUATION OF THE INFLUENCE FROM THE ALUMINA ADDED IN GEOPOLÍMERO BASED ON METAKAOLIN

ABSTRACT

Geopolymers constitute a class of materials that has been studied since the 50s decade, when activated alkali systems containing calcium silicate (CSH) and aluminosilicates used for constructions in the late Soviet Union were developed. Since then the studies as to this class of materials has increased intensively, either due to the excellent properties shown by them or even by the possibilities of new uses and applications. In this sense, this work aimed to evaluate the influence of the alumina addition on the mechanical properties and microstructural characteristics of the metakaolin based geopolymers. The geopolymers were synthesized from a mixture of metakaolin / alumina with a solution of sodium hydroxide by uniaxial pressing and under different conditions of synthesis and curing, such as: temperature and curing time, moisture content of the pressing mass, content and particle size of the added alumina. It was possible to verify that the curing temperature and time has an important role in the development of strength, the temperature being a significant factor, at 95%, in all conditions. The increase of the moisture content increased significantly the influence of the thick alumina content added. The incorporation of alumina to the system did not provoke any modification to the mass loss, crystallization temperature and porosity. The alumina added to the geopolymers, especially the fine alumina, favored so as to increase the mechanical strength of the obtained products acting as reinforcement in the geopolymer matrix.

Keywords: Geopolymer, metakaolin, alumina, curing conditions.

PUBLICAÇÕES

D. L. Costa, R. R. Menezes, S. M. Torres, G. A. Neves, L. S. N. L. Santana, M. F. Silva. Influência da Temperatura de Cura em Geopolímeros a Base de Metacaulim. In: 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Anais ISSN 2179-328X. Joinville-SC. Novembro, 2012.

D.L.Costa, R.R. Menezes, L.N.L.Santana, G.A.Neves, I.M.T.Bezerra, J.M. Cartaxo. Efeito do método de conformação em materiais ativados alcalinamente. In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais ISSN 2175-8891. Natal-RN. Maio, 2013.

D. L. Costa, I. M. T. Bezerra, R. R. Menezes, G. A. Neves. Estudo da adição de alumina em corpos geopoliméricos a base de metacaulim. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.8.2: 96-100, 2013.

C. G. S. Severo, D. L. Costa, 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, 8.2: 55- 67, 2013.

C. G. S. Severo, B. S Lira, D. L. Costa, R. R. Menezes, G. A. Neves. Ativação alcalina de resíduos minerais com NaOH. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.8.2: 106-109, 2013.

I. M. T. Bezerra, D. L. Costa, J. P. M. Vitorino, R. R. Menezes, G. A. Neves. Influência da proporção do ativador alcalino nas propriedades mecânicas de materiais ativados alcalinamente. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.8.2: 101-105, 2013.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	13
2. OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICOS.....	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1 Geopolímeros: Aspectos Gerais	15
3.2 Processo de Ativação Alcalina	17
3.3 Precursores.....	20
3.4 Ativadores Alcalinos	22
3.5 Influência do Tempo e da Temperatura de Cura	25
3.6 Influência da Alumina	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1 Materiais	31
4.2 Metodologia.....	31
4.2.1 Técnicas de Caracterização Utilizadas	32
4.2.2 Planejamento Experimental.....	34
4.2.3 Análise das Variáveis de Processamento.....	36
4.2.4 Confecção dos Corpos de prova	37
4.2.5 Cura dos Corpos de Prova	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1 Caracterização das Matérias Primas	39
5.2 Caracterização dos Produtos Obtidos	44
6. CONCLUSÃO.....	80
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo de ótimas composições de soluções alcalinas relatadas na literatura	24
Tabela 2 – Valores de resistência a compressão para geopolímeros obtidos a partir de diferentes precursores e curados a diferentes temperaturas.....	27
Tabela 3 – Planejamento Experimental Utilizado	34
Tabela 4 – Variação das razões molares teóricas	35
Tabela 5 – Variáveis de processamento analisadas	36
Tabela 6 – Resultados de granulometria a laser	40
Tabela 7 – Composição química dos precursores utilizados	41
Tabela 8 – Módulo de ruptura a flexão dos corpos de prova de cada condição de processamento	45
Tabela 9 – Resultados estatísticos para análise de variância das variáveis de cada condição de processamento	51
Tabela 10 – Composição química das amostras para cada condição de processamento.	63
Tabela 11 – Valores das perdas de massa para todas as condições de processamento ..	75
Tabela 12 – Resumo dos resultados da porosimetria.....	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química dos polissialatos.....	16
Figura 2 – Modelo conceitual do processo de geopolimerização.....	19
Figura 3 – Fluxograma dos procedimentos experimentais da pesquisa proposta.....	32
Figura 4 – Representação gráfica do planejamento experimental utilizado.....	35
Figura 5 – Curva de distribuição granulométrica dos precursores.....	40
Figura 6 – Difratoograma dos precursores.....	42
Figura 7 – Curva termogravimétrica e termodiferencial do metacaulim.....	42
Figura 8 – Curva termogravimétrica e termodiferencial da alumina grossa.....	43
Figura 9 – Curva termogravimétrica e termodiferencial da alumina fina.....	43
Figura 10 – Gráficos de Pareto.....	47
Figura 11 – Superfícies de resposta.....	53
Figura 12 – Representação gráfica do planejamento experimental utilizado.....	59
Figura 13 – DRX da condição AG10-24TA.....	60
Figura 14 – DRX da condição AG10-24TA24TP.....	60
Figura 15 – DRX da condição AG10-24TA48TP.....	61
Figura 16 – DRX da condição AG17-24TA.....	61
Figura 17 – DRX da condição AG17-24TA24TP.....	61
Figura 18 – DRX da condição AG17-24TA48TP.....	61
Figura 19 – DRX da condição AF10-24TA.....	62
Figura 20 – DRX da condição AF17-24TA48TP.....	62
Figura 21 – Curvas TG/DTG e DTA da condição AG10-24TA.....	67
Figura 22 – Curvas TG/DTG e DTA da condição AG10-24TA24TP.....	68
Figura 23 – Curvas TG/DTG e DTA da condição AG10-24TA48TP.....	69
Figura 24 – Curvas TG/DTG e DTA da condição AG17-24TA.....	70
Figura 25 – Curvas TG/DTG e DTA da condição AG17-24TA24TP.....	71
Figura 26 – Curvas TG/DTG e DTA da condição AG17-24TA48TP.....	72
Figura 27 – Curvas TG/DTG e DTA da condição AF10-24TA.....	73
Figura 28 – Curvas TG/DTG e DTA da condição AF17-24TA48TP.....	74

Figura 29 – Curva de intrusão cumulativa e diferencial de mercúrio para a condição AG10-24TP	76
Figura 30 – Curva de intrusão cumulativa e diferencial de mercúrio para a condição AG17-24TA48TP	76
Figura 31 – Curva de intrusão cumulativa e diferencial de mercúrio para a condição AF17-24TA48TP	77

1. INTRODUÇÃO

Geopolímeros são materiais ativados alcalinamente, obtidos, teoricamente, a partir de qualquer material rico em silício e alumínio na presença de metais alcalinos e em ambiente básico. Devido as suas excelentes características de resistência ao fogo, elevada estabilidade térmica e resistência mecânica, durabilidade, baixas temperaturas de cura, baixa retração e baixos níveis de emissão de poluentes durante sua síntese, os geopolímeros têm ganhado destaque entre os materiais considerados ecologicamente corretos e espaço em diversas aplicações, tais como: construção civil, imobilização de resíduos perigosos e nucleares, fabricação de ferramentas para a indústria de fundição, biomateriais entre outros (KAMSEU et al., 2010).

Para a produção de geopolímeros é necessário: matéria-prima, fonte de sílica e alumina; uma fonte de cátions de compensação e um agente alcalinizante (CHENG e CHIU, 2003). Nesse sentido, observa-se uma grande diversidade de matérias-primas sendo usadas para a produção de materiais ativados alcalinamente. Dentre as várias matérias observa-se o uso de cinzas volantes, escórias de alto forno, metacaulim, e vários resíduos minerais e industriais. Ademais, vem-se observando o uso de alguns materiais como cargas na matriz geopolimérica, a fim de desenvolver concretos/compósitos ativados alcalinamente. Dentre esses materiais destacam-se resíduos minerais, argilas, zeólitas e, principalmente, quartzo e alumina.

No entanto, apesar dos estudos (TCHAKOUTE KOUAMO et al., 2012; CHINDAPRASIRT et al., 2012; KAMSEU et al., 2010; LIN et al., 2009) que vêm sendo desenvolvidos visando analisar a influência da alumina nas características dos geopolímeros, alguns pontos ainda não estão plenamente esclarecidos. Autores advogam que a alumina atua apenas como carga, alguns outros sugerem que pode haver uma contribuição de alumínio para o sistema com o uso da alumina, alterando a relação Si/Al e, por conseguinte, alterando as características químicas do geopolímero formado. Entretanto, a grande maioria dos estudos voltados a análise da influência da adição de alumina se atem a estudos de queima e resistência a altas temperaturas dos geopolímeros, estando focados no seu desenvolvimento microestrutural em altas temperaturas, acima de 500°C.

Nesse cenário, verifica-se ainda, que praticamente nenhum estudo se deteve com

maior profundidade a possibilidade de melhora no comportamento mecânico do geopolímero quando da adição de alumina por um efeito de preenchimento (do inglês “filler”) e melhora na interface geopolímero/adiação, considerando condições de cura em baixas temperaturas. Como a alumina é solubilizada facilmente em pH elevado, acredita-se que a interface alumina/geopolímero será mais resistente que a interface formada quando da adição de quartzo ou materiais sílicoaluminosos. O que poderia provocar uma melhora não apenas pelo efeito de preenchimento, mas por melhora na compatibilidade entre os componentes do sistema.

Além do exposto constata-se também que na literatura não há estudos sistemáticos sobre a influência das condições de cura no desempenho dos sistemas com adição de alumina, o que é importante, já que as características de interação do geopolímero com qualquer carga adicionada ao sistema será influenciada pelas condições de cura. Isso evidencia a necessidade da análise das condições de cura quando da adição da alumina no sistema. Assim, frente o exposto acredita-se que há uma lacuna na literatura no estudo da influência da adição de alumina nas propriedades mecânicas e características microestruturais em geopolímeros a base de metacaulim, bem como na análise do efeito das condições de cura nos sistemas geopoliméricos com adição de alumina.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo principal desta pesquisa é analisar a influência da adição de alumina nas propriedades mecânicas e características microestruturais em geopolímero a base de metacaulim.

2.1 Objetivos Específicos

- (i) caracterizar as matérias-primas a serem utilizadas no estudo;
- (ii) analisar a influência de diferentes quantidades de alumina no comportamento mecânico e microestrutural dos corpos de prova geopoliméricos;
- (iii) avaliar a influência da granulometria da alumina no comportamento mecânico e microestrutural dos corpos de prova geopoliméricos;
- (iv) avaliar a influência de condições de cura no comportamento mecânico e microestrutural dos corpos de prova geopoliméricos contendo alumina.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

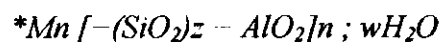
3.1 Geopolímeros – Aspectos Gerais

Materiais ativados alcalinamente, polímeros inorgânicos, hidrocerâmicas, geocimento, ligante cerâmico e aluminossilicatos vítreos de baixa temperatura são alguns dos termos empregados para descrever uma classe de materiais conhecida como “geopolímeros” (DUXON et al., 2007).

A ativação de materiais ricos em sílica e alumina deu-se início no ano de 1939, na qual trabalhos conduzidos por Ferret (1939) e Purdon (1940) foram considerados os pioneiros a cerca da ativação de escórias. Porém, foi Glukhovsky em 1959 que estabeleceu a teoria básica e desenvolvimento dos cimentos alcalinos. O termo geopolímero foi introduzido pela primeira vez por Davidovits em 1979 para descrever uma família de minerais ligantes com composição química similar a das zeólitas, mas com uma microestrutura mista (amorfa + semi cristalina).

Os geopolímeros são também conhecidos por polissialatos (grande cadeia molecular constituída de silício, oxigênio e alumínio), onde sialato é uma abreviação para sílico-óxido-aluminato (DAVIDOVITS, 1988a, 1988b, BRECK,1973). Os geopolímeros são denominados por polímeros inorgânicos por alguns autores devido a sua capacidade de se policondensarem e se comportarem como polímeros ligados tridimensionalmente. A denominação “geo” é atribuída devido ao fato destes materiais serem inorgânicos, duros, estáveis até temperaturas de 1250°C e não inflamáveis (TORGAL, 2007).

A fórmula empírica de um polissialato pode ser representada da seguinte maneira (DAVIDOVITS, 1994):



onde,

*M - é um cátion monovalente (por exemplo Na⁺, K⁺, Ca²⁺ ...)

n - indica o grau de policondensação

z - pode assumir valores de 1, 2, 3 ou superior até 32

w - é o grau de hidratação

Os polissialatos são polímeros em cadeias ou anéis com Si^{4+} e Al^{3+} em número de coordenação IV com o oxigênio. Os íons positivos (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , NH_4^+ , H_3O^+) ocupam as cavidades da estrutura para balancear a carga negativa do Al^{3+} em coordenação tetraédrica. Quando z é dois, o polissialato é chamado polissiloxossialato ou PSS. Quando *M é sódio ou sódio + potássio, o polímero é chamado polissiloxossialato de sódio Na-PSS ou de sódio e potássio, Na,K-PSS (SILVA, 2000). As estruturas destes aluminossilicatos são caracterizadas de acordo com as unidades poliméricas, podendo ser dos seguintes tipos:

Poli(sialato) - PS	(-Si-O-Al-O-)
Poli(siloxo - sialato) - PSS	(-Si-O-Al-O-Si-O-)
Poli(disiloxo - sialato) - PSDS	(-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)

A estrutura destes poli(sialatos) estão mostradas na Figura 1.

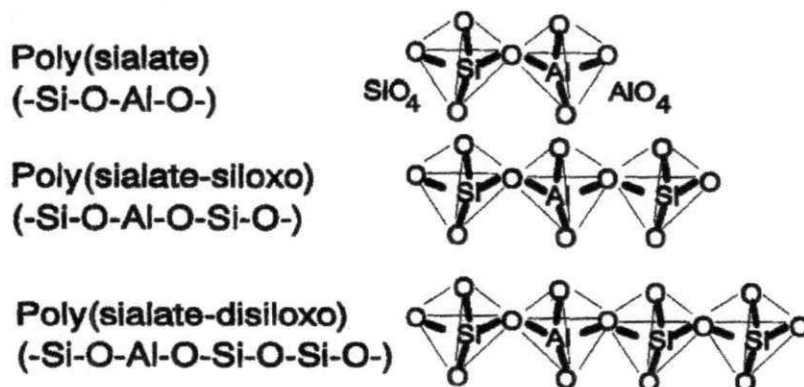


Figura 1 – Estrutura química dos polissialatos (DAVIDOVITS, 1994).

Este processo de formação é exotérmico. Sua cristalinidade varia de acordo com as condições nas quais foram obtidos, podendo ser cristalino ou amorfo, quando curado em condições hidrotermais ou a temperatura ambiente, respectivamente (BRECK, 1973; DAVIDOVITS, 1994). As propriedades finais do tipo de geopolímero formado dependem da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Desta forma, geopolímeros obtidos a partir de um precursor 100% de cinzas volantes apresentará uma estrutura do tipo poli(siloxo-sialato) enquanto geopolímeros obtidos a partir de um precursor 100% metacaulim tende a apresentar uma estrutura do tipo poli(sialato) (Tchakoute Kouamo et al., 2012).

Khale & Chaudhary (2007) listaram uma série de propriedades e aplicações para estes materiais, são elas:

- Geopolímeros possuem excelente resistência mecânica devido ao alto grau de policondensação;
- Exibem propriedades únicas a altas temperaturas;
- São facilmente reciclados, possuem coeficientes de expansão térmica ajustáveis;
- Ótimos ligantes para metais pesados, principalmente na solidificação de resíduos nucleares;
- São também conhecidos como “materiais verdes” devido a baixa emissão de gás e consumo de energia durante sua produção, resultando em um consumo 3/5 menor de energia em comparação ao cimento Portland;
- Usados como materiais de construção.

Devido a estas e outras propriedades dos geopolímeros, o estudo a cerca desta classe de materiais vem se intensificando cada dia mais.

3.2 Processo de Ativação Alcalina

O processo de geopolimerização, também conhecido como ativação alcalina, é um processo químico que permite transformar estruturas vítreas (parcialmente ou totalmente amorfas e/ou metaestáveis) em um composto compactado bem cimentado. Para ocorrer a polimerização do material precursor é necessário um meio fortemente alcalino para ser possível dissolver certa quantidade de sílica e alumina, assim como hidrolisar a superfície das partículas das matérias-primas. O primeiro aspecto a ser enfatizado no processo geral de ativação alcalina está relacionada com a variabilidade da cinética e os mecanismos que regulam, utilizados para descrever o processo mencionado.

Para Fernández-Jiménez *et al.* (2005), o estudo da álcali-ativação poderia ser dividido em 2 modelos principais:

- Álcali-ativação das escórias granuladas de alto forno (EGAF), que apesar de pesquisada e utilizada há bastante tempo, ainda persistem algumas controvérsias a respeito da natureza dos produtos de reação;
- Álcali-ativação de certas argilas calcinadas (principalmente o metacaulim) e de cinzas volantes. Esse modelo, por ser bem mais recente quando comparado ao primeiro, tem obtido destaque na literatura nos últimos anos.

Palomo *et al.* (1999) complementam que as duas principais diferenças caracterizadas por ambos modelos de álcali-ativação seriam:

- Composição do material a ser álcali-ativado: essencialmente, *Si* e *Ca* no primeiro caso, enquanto *Si* e *Al* dominantes no segundo;
- Concentração do ativador: baixo ou moderado para o primeiro modelo e alto para o segundo.

É importante enfatizar que o mecanismo exato responsável pelas reações de dissolução e formação de gel dos sistemas geopoliméricos ainda são desconhecidos. No entanto, acredita-se que sua formação é semelhante a das zeólitas, no qual a formação acontece em basicamente três etapas. Inicialmente, ocorre dissolução com formação de precursores móveis. Posteriormente, acontece a orientação desses precursores e reestruturação interna parcial dos polissilicatos alcalinos (PALOMO & GLASSER, 1992).

A geopolimerização se dá através de um processo de polimerização semelhante ao da policondensação de polímeros orgânicos. No entanto, deu-se a este processo o nome de geopolimerização. Este processo ocorre de forma exotérmica e geralmente à temperatura ambiente. A síntese de polímeros inorgânicos não requer energia adicional para conseguir boas propriedades mecânicas. No entanto, condições especiais tais como teor controlado de umidade e alta alcalinidade são necessárias para atingir bons resultados de resistência e durabilidade (DAVIDOVITS, 1987, 1988a, 1988b, 1994).

Alguns autores, Xu (2002) e Xu & Van Deventer (2002a), consideraram que a geopolimerização consiste nas etapas de lixiviação, difusão, condensação e endurecimento. Quando os materiais da fonte Al-Si (aluminossilicato) entram em contato com a solução alcalina, ocorre lixiviação (processo de extração de uma substância sólida através de sua dissolução em um líquido) de ambas as espécies Al e Si

da superfície das partículas, liberando-as em solução, como ilustra a Figura 2. Em seguida, as espécies aluminato e silicato começam a difundir para a fase aquosa, que pode conter silicato na solução de ativação, e formam espécies aquosas através da ação dos íons hidróxidos, completando o processo de dissolução. A extensão com que essa etapa ocorre depende de alguns fatores como a concentração da solução alcalina, cátion metálico usado na solução alcalina, velocidade de mistura, tempo de lixiviação na estrutura, tamanho das partículas, área específica superficial e composição das fontes de Al-Si (aluminossilicato). A dissolução de Si e Al das matérias-primas pode ser descrita pela equação (3):



onde M denota um cátion, geralmente Na ou K (GIANNOPOULOU, 2007). Quanto maior o tempo de lixiviação e mais intensa for a mistura, maior será a dissolução dos complexos de Al e Si da superfície das partículas Al-Si (aluminossilicato) (MELO, 2011).

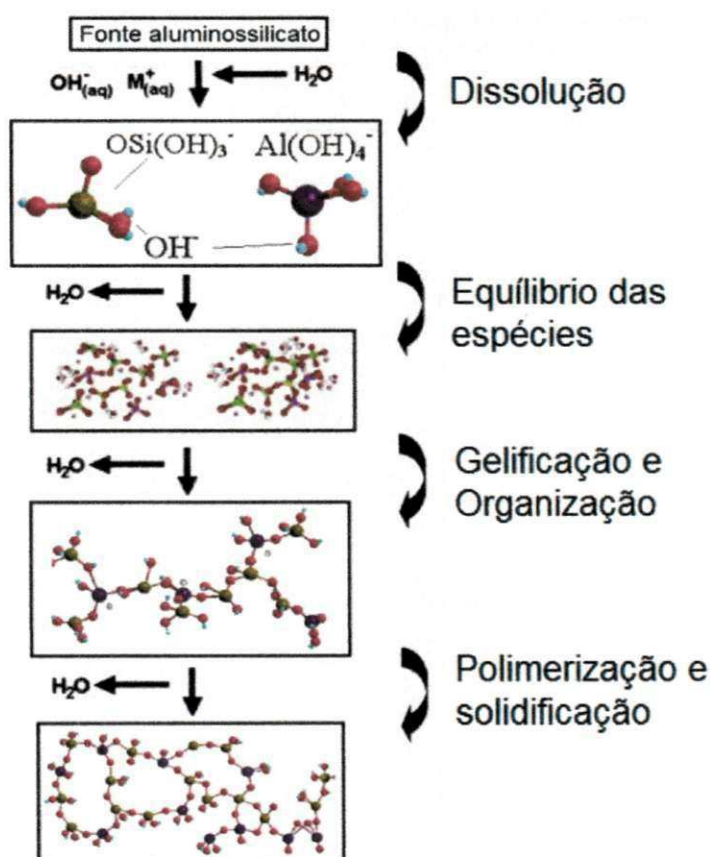


Figura 2 - Modelo conceitual do processo de geopolimerização, indicando as várias etapas (modificado a partir de DUXSON *et.al.*, 2007 e YAO, 2009 apud Melo, 2011).

Uma mistura complexa de espécies aluminato, silicato e aluminossilicato é formada, ocorrendo equilíbrio após um tempo finito. O Al apresenta maior solubilidade que o Si em condições alcalinas, mas a solubilidade do Si aumenta em condições altamente alcalinas. Dessa forma, a adição do silicato de sódio permite a condensação mais rápida entre as espécies e controla a polimerização da sílica e da alumina, que lixiviam das partículas sólidas, influenciando profundamente o desenvolvimento da microestrutura (SAGOE-CRENTSIL & WENG, 2007). Essa etapa será rápida em condições altamente alcalinas, criando uma solução aluminossilicato supersaturada, que resulta na formação de um gel, onde os oligômeros da fase aquosa formam grandes redes de ligação por reação de policondensação (MELO, 2011).

A energia de ativação para formar uma ligação Al-O-Si é menor do que para formar uma ligação Si-O-Si, portanto a polimerização entre os complexos de Al e Si é preferencial do que entre os complexos Si. Esse processo de difusão libera água (consumida durante a lixiviação), e chama-se de polimerização. Esta água situa-se nos poros do gel e ajuda a formar a estrutura bifásica do geopolímero, que consiste de água e gel. A etapa de solidificação dos geopolímeros não envolve reação química, apenas evaporação de água. Por outro lado, no geopolímero, ainda pode ocorrer lixiviação e difusão entre as superfícies das partículas e a fase gel. (DUXSON *et.al.*, 2005; DUXSON *et.al.*, 2007; XU, 2002; XU & VAN DEVENTER, 2002a; LLOYD, 2009).

O número de coordenação da sílica e alumina presentes no precursor é de grande importância. Parte da água e do NaOH são expelidos para fora durante o endurecimento da fase gel. Acredita-se que o hidróxido de metal alcalino atua como um catalisador e lixiviador do ligante alcalino ativado endurecido em uma proporção de mais ou menos a mesma quantidade que foi adicionada durante a síntese. Íons, tais como cátions metálicos que são incorporados na matriz de uma maneira ou outra influenciam na estabilidade final da estrutura e portanto, nas características de lixiviação (VAN JAARSVELD, 1998).

3.3 Precursores

Os precursores utilizados têm um importante papel na formação do geopolímero. De um modo geral, todos os materiais contendo sistemas ricos em Al (como por

exemplo: cinzas volantes, escórias e casca de arroz) e Si (argilas como por exemplo: caulim e bentonitas), podem ser sujeitos a processos de geopolimerização. Alguns outros materiais também podem ser utilizados como carga reativa ou um aditivo, como o cimento Portland comum, escórias e resíduos da indústria metalúrgica etc. que ajuda no desenvolvimento de boas propriedades mecânicas (KHALE & CHAUDHARY, 2007).

Diversas pesquisas tem se concentrado na utilização destes precursores (VAN JAARSVELD, 1998; PALOMO, 1999 e 1992; LLOYD, 2010), no entanto, a grande maioria destes estudos tem sido feita numa base de escolha perfeitamente arbitrária, sem levar em conta a mineralogia e a paragéneses dos mesmos materiais. Consequentemente, não é possível dispor ainda de um conhecimento genérico da prospecção dos aluminossilicatos para a geopolimerização, a respeito da apreciável informação já existente sobre a solubilidade de materiais específicos em meios alcalinos. De fato, é verdade que a interação entre a mineralogia e a reatividade dos materiais individuais é bastante complexa, não sendo fácil inferir comportamentos ou parâmetros indicativos das reações (XU & VAN DEVENTER, 1999).

Davidovits (1984) utilizou principalmente caulinita e metacaulinita como fonte de alumínio e silício, a fim de sintetizar geopolímeros. A partir daí, muitos outros pesquisadores também se concentraram na fabricação de produtos geopoliméricos e suas aplicações industriais usando caulinita ou metacaulim como o reagente principal (XU & VAN DEVENTER, 2002b; BARBOSA & MACKENZIE, 2003; CIOFFI et al., 2003).

Para potenciar os melhores resultados, os aluminossilicatos devem sofrer primeiramente um tratamento térmico, envolvendo a perda de água e alteração da coordenação do íon alumínio com o oxigênio. Como consequência destas alterações, o material perde grande parte da sua estrutura cristalina, ficando num estado praticamente amorfo, de elevada entropia, o que lhe confere uma grande tendência para combinar-se quimicamente (CHANG, 1994 apud PINTO, 2004).

A utilização de metacaulim como uma mistura mineral para cimento e concreto é também uma prática bem documentada. O metacaulim melhora a resistência mecânica (AMBROISE et al., 1994) e reduz o transporte de água e sais no produto final (KOSTUCH et al., 1993). Porém, geopolímeros a base de metacaulim podem exigir

muita água, devido o aumento da área superficial da matéria-prima, podendo-se tornar muito poroso. No entanto, metacaulim é importante na produção de geopolímeros para aplicações como adesivos, revestimentos e hidrocerâmicas (DUXSON et al., 2007).

Uma outra matéria-prima muito utilizada para a produção de geopolímeros são as cinzas volantes. As cinzas volantes são um dos principais precursores dos geopolímeros, principalmente em países que têm sua matriz energética baseada em termoelétricas. Cinzas volantes consistem de cinzas finamente divididas produzidas pela queima de carvão das usinas de energia. A composição química depende da composição mineral do carvão. O teor de sílica varia geralmente entre 40-60% e de alumina de 20-30% enquanto o teor de ferro varia amplamente. Os álcalis estão presentes em uma quantidade apreciável e o potássio prevalece sobre o sódio (HEWLLET P.C. (1998) apud KHALE & CHAUDHARY, 2007). Quando o CaO é maior que 20% este material é classificado como material cimentício . Quando o CaO varia entre 10-20% classifica-se como material cimentício e pozolânico. Para geopolimerização, soluções altamente alcalinas são utilizadas para induzir a dissolução dos átomos de Si e Al do precursor e formar uma pasta geopolimérica (HARDJITO et al., 2004 ; PAPADAKIS, 2000).

Misturas de materiais tais como cinzas volantes e metacaulim também foram estudados na obtenção de materiais geopoliméricos por Van Jaarsveld et. al (2002). Segundo estes autores as diferenças de reatividade dos materiais precursores usados durante a síntese dos produtos geopoliméricos, afetam significativamente as propriedades finais dos produtos. Foi proposto que essas mudanças de propriedades do material observadas são devido a dissolução incompleta dos precursores.

3.4 Ativadores Alcalinos

Um ambiente fortemente alcalino é requerido para dissolver o Si e Al presentes no material precursor, bem como nos aditivos utilizados durante a síntese dos geopolímeros. Estes álcalis normalmente estão presentes sob a forma de solução e permitem transformar uma estrutura parcialmente ou totalmente amorfa em um composto bem compactado (KHALE & CHAUDHARY, 2007; HARDJITO et al., 2004).

Teoricamente, qualquer cátion alcalino ou alcalino terroso pode ser utilizado como elemento alcalino (M) na reação de geopolimerização. No entanto, a maioria dos estudos tem focado sobre o efeito dos íons sódio (Na^+) e potássio (K^+) (VAN JAARSVELD & VAN DEVENTER, 1999; XU & VAN DEVENTER, 2000). Outros metais dos grupos I e II da tabela periódica ou os íons como NH_4^+ e H_3O^+ também podem ser utilizados para esta síntese (WENG & SAGOE-CRENTSIL, 2007).

Glukhovsky (1980) classificou os ativadores alcalinos em seis grupos, como pode ser visto abaixo, onde M representa o íon alcalino:

- (1) Alcalis, MOH.
- (2) Sais de ácidos fracos, M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF.
- (3) Silicatos, $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_3$.
- (4) Aluminatos, $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$.
- (5) Aluminossilicatos de $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6)\text{SiO}_2$.
- (6) Sais de ácidos fortes, M_2SO_4 .

Durante a fase de dissolução, etapa inicial da ativação alcalina, o Al inicialmente em coordenação V ou VI devido ao rearranjo é convertido a coordenação IV. Isto gera um desbalanceamento de carga, que é compensado pelo cátion M presente na estrutura.

A escolha do tipo do cátion metálico alcalino usado durante a síntese geopolimérica depende de alguns fatores, como o precursor e a aplicação dos geopolímeros produzidos (VAN JAARSVELD, 2000).

Na síntese geopolimérica, dois tipos de ativadores são normalmente utilizados: soluções de hidróxidos alcalinos ou uma mistura de soluções de silicato alcalino com hidróxido alcalino. A diferença entre estes dois ativadores é que o primeiro não adiciona sílica ao sistema, enquanto o segundo tem essa concentração elevada. 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-CRENTSIL, 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 ($n\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$) (BARBOSA et al., 2000; HARDJITO, 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). A Tabela 1 apresenta valores ótimos para a relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ relatados na literatura.

Tabela 1 – Resumo de ótimas composições de soluções alcalinas relatadas na literatura^a.

Precursor	Relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$
Cinza volante	0,5-0,89
Cinza volante	1,5
Cinza volante	1,0-1,5
Metacaulim	1,5
Cinza volante	1,0-1,5
Escória granulada de alto forno	1,0-1,25
Rejeito de minas de cobre	1,0-1,56

^aTabela adaptada a partir de AHMARI et al. (2012).

A adição de silicato de sódio a solução de NaOH melhora a resistência do ligante devido a sílica adicional fornecida. Sabe-se que o alumínio do precursor tende a dissolver-se mais facilmente que o silício na fase de dissolução. Neste caso, a alumina dissolvida necessita de mais sílica dissolvida para a geopolimerização. O silicato de sódio adicionado simplesmente fornece a sílica necessária. Contudo, a melhoria devido à adição de silicato de sódio ocorre apenas até um certo nível (BERNAL et al., 2012). Isto ocorre possivelmente porque muito silicato de sódio dificulta a evaporação de água e formação da estrutura polimérica através do material, dificultando o contato entre o material sólido e a solução ativadora através da precipitação da fase Si-Al (CHENG & CHIU, 2003; LEE & VAN DEVENTER, 2002; AHMARI et al., 2012).

O efeito do tipo de ativador (NaOH e KOH) sobre a densidade aparente de geopolímeros a base de metacaulim foi investigado por Lizcano et al. (2012). Observando-se menores valores para os geopolímeros ativados com ativador-Na do que aqueles ativados com ativador-K.

A influência da concentração de NaOH sobre geopolímeros a base de rejeitos de minas de cobre depende da temperatura de cura. Estas variáveis afetam diretamente a resistência mecânica bem como as propriedades micro-estruturais dos produtos obtidos. Corpos de prova curados a temperaturas de 60°C, 75°C, 90°C e 120°C, indicam que a

ótima concentração de NaOH, ou seja, aquela na qual a resistência foi máxima, foi obtida na menor temperatura de cura (AHMARI et al., 2012).

Cinzas volantes são geralmente misturadas com uma solução alcalina para obter os precursores alumina e sílica. Quando entram em contato com a solução alcalina, inicia-se a dissolução das espécies silicatos. O tipo e concentração da solução alcalina afeta a dissolução das cinzas volantes. A lixiviação dos íons Al^{3+} e Si^{4+} é geralmente maior com solução de hidróxido de sódio comparada a solução de hidróxido de potássio. Portanto, a concentração alcalina é um fator significativo no controle da lixiviação da alumina e da sílica a partir de partículas de cinzas, subsequente geopolimerização e propriedades mecânicas do geopolímero endurecido (COMRIE & KRIVEN, 2003; VAN JAARVELD & VAN DEVENTER, 1999; XU & VAN DEVENTER, 1999; RATTANASAK & CHINDAPRASIRT, 2009).

A cerca da quantidade de alumina e sílica dissolvidos e do tempo de dissolução, um estudo com geopolímeros a base de metacaulim ativados com NaOH aponta que a quantidade de Al e Si dissolvidos depende da concentração de NaOH e do tempo de dissolução. Os resultados indicam que um tempo de 5-10min é suficiente e que tempos de 20 e 30min não aumentam significativamente a concentração de íons Al^{3+} e Si^{4+} (RATTANASAK & CHINDAPRASIRT, 2009).

3.5 Influência do Tempo e da Temperatura de Cura

O processamento de materiais ativados alcalinamente requer um grande controle de parâmetros durante sua síntese. Tais fatores têm influência marcante nas propriedades químicas e mecânicas dos produtos obtidos. Temperatura, tempo e umidade durante esse processo 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.

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 a 60°C são as que apresentam maiores valores de resistência à compressão quando comparadas as demais temperaturas de cura (MUSTAFA Al 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 Al et al., 2011). Além disso, inadequadas condições de cura podem acelerar a carbonatação, baixando os níveis de pH e resultando no retardamento da ativação das cinzas volantes, com a concomitante perda de água e persistência de um elevado teor de alumínio nos géis formados. Sob estas condições, o produto final é granular, poroso e caracterizado por uma baixa resistência mecânica (CRIADO et al., 2005 e 2010).

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 (MUÑIZ-VILLARREAL et al., 2011). Em testes com geopolímeros obtidos a partir de mistura de argila caulínica e cinzas volantes utilizando o potássio como metal alcalino ativador o mesmo comportamento é verificado. A cura a 70°C parece aumentar substancialmente a resistência a compressão comparada a cura realizada a 30°C pelo mesmo período de tempo. Estes resultados são semelhantes aos descritos para geopolímeros a base de cinzas vulcânicas ativadas com hidróxido de sódio, por Lemougna et al. (2011) que observaram um aumento substancial da resistência a compressão quando a temperatura de cura foi aumentada de 40°C a 90°C.

A Tabela 2 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos por Mustafa Al Bakri et al. (2011), Muñiz-Villarreal et al. (2011), Van Jaarsveld et al. (2002) e Lemougna et al., (2011).

Tabela 2 – Valores de resistência a compressão para geopolímeros obtidos a partir de diferentes precursores e curados a diferentes temperaturas

Tipo de precursor	Temperatura de cura (°C)	Resistência a compressão (MPa)
Cinzas volantes	25	22,9
	60	67,0
Metacaulim	25	7,0
	60	17,9
	90	13,1
Cinzas volantes + Argila caulínica	30	15
	50	26
	70	34
Cinzas vulcânicas	40	23
	90	49

Estudo 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. O ótimo desenvolvimento microestrutural foi obtido a uma temperatura de 60°C e um período de cura de até 3 dias, na qual as amostras parecem apresentar mais gel 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 para 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. 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 (VAN JAARVELD et al. , 2002; KHALIL & MERZ, 1994; KOMNITSAS & ZAHARAKI, 2007).

3.6 Influência da Alumina

A alumina, óxido de alumínio, vem sendo adicionada em sistemas geopolímeros nos últimos anos. A alumina usada em geopolímeros apresenta-se, basicamente, sob duas formas cristalinas: α - Al_2O_3 e γ - Al_2O_3 . A α - Al_2O_3 é altamente cristalina e a forma termodinamicamente mais estável e é apenas ligeiramente solúvel em soluções alcalinas altamente concentradas. Enquanto que γ - Al_2O_3 é muito menos cristalina e é facilmente solúvel em soluções fortemente alcalinas. Sabe-se que o alumínio tende a dissolver mais facilmente do que o silício na fase inicial da geopolimerização. De modo que a adição de γ - Al_2O_3 leva a uma maior concentração de espécies Al nesta fase. No entanto, com a adição de α - Al_2O_3 pode-se esperar uma menor influência na relação Si/Al no processo final.

A quantidade de Al disponível para a reação durante a síntese geopolimérica parece ter um efeito dominante no controle do tempo de endurecimento. O aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ leva a tempos mais longos favorecendo a fase inicial da síntese, ou seja, a dissolução. Se a adição de Al ocorrer de forma elevada esse aumento correspondente diminui a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e conduz a formação de produtos de baixas resistência, acompanhado por uma microestrutura com mais grãos Na-Al-Si ao invés de geopolímeros amorfos contendo Na-Al-Si (DE SILVA et al., 2007). Além disso, menores relações Si/Al resulta em geopolímeros com maior área superficial (YI HUANG e HAN MINFANG, 2011). Deste modo acredita-se que a melhor maneira de utilização de alumina como carga é na forma de alumina alfa, para que ela tenha um efeito de preenchimento e não influencie significativamente a razão Si/Al.

Chindaprasirt et al. (2012) investigaram o efeito do teor de sílica e alumina, sobre a fase inicial da síntese, o desenvolvimento de fases e propriedades físicas de geopolímeros a base de cinzas volantes com elevado teor de cálcio (ASTM Classe C). O aumento do teor de alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ até 2,87) não induziu qualquer desenvolvimento de fase zeolítica nem mostrou influência significativa no desenvolvimento da resistência mecânica.

Tchakoute Kouamo et al. (2012) compararam a influência da incorporação de teores de 0%, 10%, 20%, 30% e 40% de óxido de alumina em geopolímeros a base de metacaulim e cinzas vulcânicas sintetizados a temperatura ambiente. Foi constatado que

as propriedades de geopolímeros a base de cinzas vulcânicas podem ser melhoradas quando a alumina é usada para compensar a deficiência de Al_2O_3 contido na cinza vulcânica. A adição de quantidade apropriada de Al_2O_3 (20% no metacaulim e 40% na cinza volante, segundo os autores) aumentou o grau de geopolimerização resultando no aumento da resistência a compressão. Foi constatado que a adição destes teores produz um aumento de 18,1% e 32,4% da resistência à compressão, para os geopolímeros a base de metacaulim e cinzas vulcânica, respectivamente.

Huang et al.(2011) estudou a influência da adição de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ sobre a microestrutura e propriedades mecânicas de geopolímeros a base de cinzas volantes. Os geopolímeros foram sintetizados com NaOH e silicato de sódio, incorporados teores de 5% e 10% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ e curados durante 8 dias, verificando-se que a adição apropriada de alumina (5%) favorece para um melhor grau de geopolimerização o que justifica o aumento da resistência a compressão dos corpos de prova quando comparados as amostras sem alumina. Também foi observado que apesar das amostras sem incorporação de alumina e com 5% de adição apresentarem uma razão Si/Al similares, as amostras sem incorporação de alumina exibiram uma microestrutura muito menos homogênea, segundo os autores, do que aquelas com 5% de adição de alumina, o que teria se refletido drasticamente na redução da resistência a compressão. Por outro lado, um aumento elevado do teor de alumina, nesse estudo, provocou uma redução da resistência.

Lin et al. (2009) estudou o efeito da incorporação de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ sobre as propriedades termomecânicas e microestruturais de geopolímeros a base de caulim calcinado e solução alcalina de hidróxido e silicato de potássio, as amostras foram curadas por 3 dias e em seguida receberam um tratamento térmico em diferentes temperaturas (de 400°C a 1400° C). Os resultados de análise térmica indicam que a adição de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ tem pouca influência sobre a evolução térmica dos geopolímeros em alta temperatura. Porém sua incorporação reduz o teor de água em geopolímeros fazendo com que a perda de massa total das amostras com alumina seja ligeiramente menor do que a de geopolímeros sem alumina. Por outro lado, o aumento do teor de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ não teve nenhuma influência distinta na resistência à flexão após o tratamento térmico, apesar de um aumento na porosidade dos geopolímeros.

Kamseu et al. (2010) estudou a obtenção de concreto geopolimérico refratário através do reforço da matriz de sistemas $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ com diferentes teores de SiO_2 e Al_2O_3 , utilizados como carga e avaliou seu comportamento após queima em altas temperaturas. Observou-se uma diminuição da retração total dos concretos obtidos quando da queima a $1000^\circ C$ de 17% para 12% e 13% com a incorporação de alumina ou sílica, respectivamente. A adição de carga permitiu mudar a temperatura de densificação em comparação com composições convencionais geopoliméricas. A presença da carga agiu como efeito adicional na formação de fases cristalinas (kalsilite e leucita) agindo para a inibição do desenvolvimento de fase líquida.

Com base nos estudos observados verifica-se que a sua grande maioria se deteve a pesquisas voltadas a analisar o comportamento dos sistemas geopoliméricos aditivados com alumina após queima em altas temperaturas. Nas pesquisas que analisaram o comportamento dos corpos ativados alcalinamente após cura em baixas temperaturas (no máximo da ordem de $100^\circ C$) verifica-se que não há uma definição clara do papel da alumina alfa no comportamento mecânico dos geopolímeros aditivados com alumina.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esse capítulo abordará os materiais utilizados no desenvolvimento desta pesquisa e sua metodologia de execução, abordando a sistemática de estudo e as técnicas de caracterização utilizados.

4.1 Materiais

Para realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- *Metacaulinita Comercial*: fornecido pela METAFORT.
- *Alumina Calcificada*: tipo S4G, fornecida pela ALCAN Alumínio do Brasil Ltda, denominada nesta pesquisa de Alumina Grossa.
- *Alumina Calcificada*: A100SG, fornecida pela Alcoa e atualmente produzida pela Almatis, denominada nesta pesquisa de Alumina Fina.
- *Hidróxido de Sódio*: com grau de pureza igual a 97%, fornecido pela SYNTH.
- *Água destilada*.

4.2 Metodologia

A Figura 3 apresenta o fluxograma dos procedimentos experimentais a serem realizados. Inicialmente, foi realizada a caracterização das matérias-primas (precursores) com o intuito de se determinar sua distribuição granulométrica (por difração de laser), composição química (por fluorescência de raios X), fases presentes (por difração de raios X) e comportamento térmico (por análise térmica diferencial e gravimétrica).

Os produtos obtidos tiveram sua caracterização físico mecânica realizada através da determinação do módulo de ruptura a flexão, as razões molares foram determinadas através de análises químicas por EDX e a caracterização microestrutural foi realizada através da determinação das fases presentes (por difração de raios X), O subitem a seguir descreve todos os métodos que foram utilizados.

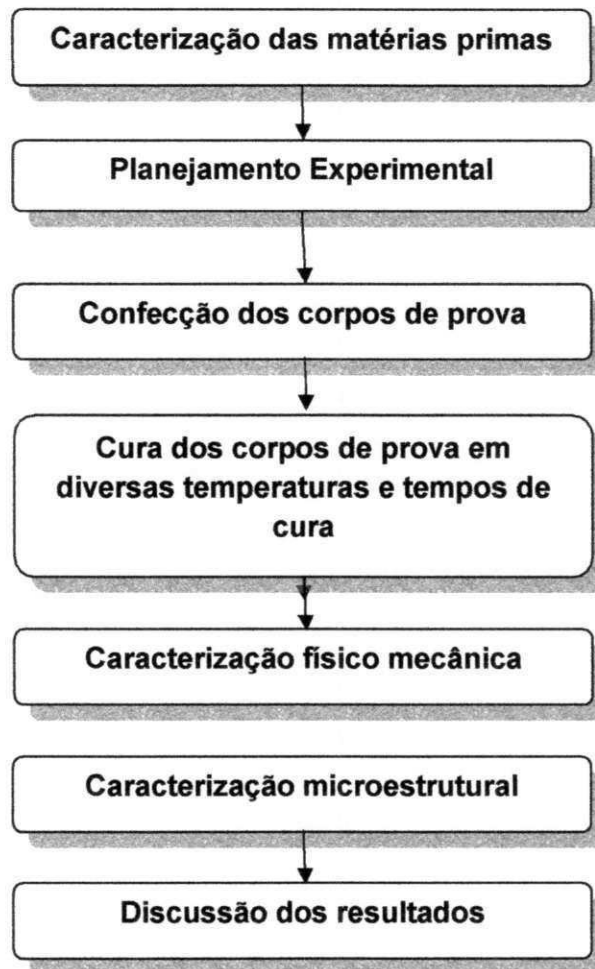


Figura 3 – Fluxograma dos procedimentos experimentais da pesquisa

4.2.1 Técnicas de Caracterização Utilizadas

4.2.1.1 Análise granulométrica por difração de laser (AG)

A análise granulométrica por difração a laser utilizou o método de dispersão de partículas em fase líquida associado ao processo de medida óptica através da difração a laser, combinando a relação proporcional entre a difração do laser, a concentração e o tamanho de partículas. Para realização deste ensaio as amostras foram passadas em peneira ABNT n°200 (0,074 mm), dispersas em água destilada e agitadas em agitador mecânico por 5 min. Em seguida, uma alíquota de 15ml foi coletada e inserida no

equipamento CILAS modelo 1064 para a realização do ensaio, via úmida, até atingir a concentração de 170 unidades de difração/área de incidência.

4.2.1.2 Análise química por fluorescência de raios X (EDX)

As análises químicas das matérias-primas e dos produtos obtidos foram realizadas pelo método semiquantitativo utilizando a técnica de fluorescência de raios X. Para realização deste ensaio as amostras foram passadas em peneira ABNT n°200 (0,074 mm) e prensadas em prensa hidráulica (5toneladas) por 30segundos. Os elementos presentes foram determinados, na forma de óxidos, através da aplicação de raios X na superfície da amostra e posterior análise dos raios fluorescentes emitidos por cada um dos elementos presentes na amostra. Foi utilizado o equipamento da Shimadzu EDX 720.

4.2.1.3 Difração de raios X (DRX)

Para realização deste ensaio, as amostras foram passadas em peneira ABNT n°200 (0,074 mm). Foram feitas análises de DRX nas matérias-primas e nos produtos obtidos. A análise de DRX foi conduzida em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do Cu, tensão de 40KV, corrente de 30 mA.

4.2.1.4 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA/DTG)

As análises termogravimétricas e termodiferenciais foram realizadas de forma simultânea, a fim de indicar as faixas de temperatura onde ocorrem as perdas de massa e as temperaturas onde ocorrem transformações endo e exotérmicas. As amostras foram passadas em peneira ABNT n°200 (0,074 mm). O ensaio foi conduzido em equipamento Shimadzu TA 60h (Figura 7), com razão de aquecimento de 5°/min sob atmosfera de ar, até atingir a temperatura de 1000°C.

4.2.1.5 Determinação das propriedades físico mecânicas

Após a etapa de confecção dos corpos de prova, estes foram submetidos à determinação das propriedades físico mecânicas através da medida de resistência mecânica à flexão. Os módulos de resistência à flexão foram determinados pelo ensaio de flexão em três pontos, nas condições de temperatura ambiente e com velocidade de 5

mm/min. Os resultados apresentados são referentes à média de quatro corpos de prova. Para estas determinações utilizou-se a máquina do fabricante Shimadzu, modelo AG-X-50kN utilizada para o ensaio de resistência a flexão em três pontos.

4.2.1.6 Porosimetria por intrusão 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).

4.2.2 Planejamento Experimental

Para avaliar a influência do teor de alumina adicionado a formulação e da temperatura de cura dos corpos produzidos foi utilizado um planejamento experimental do tipo estrela, com dois fatores, ponto central e uma repetição no ponto central, utilizando duas replicatas para cada ponto. A Tabela 3 apresenta o planejamento utilizado, indicando os teores de alumina (% mássica) e a temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$). Foram realizados 8 condições de processamento variando condições de cura, teor de umidade da massa e características da alumina, que serão descritos no próximo tópico abordado. A Figura 4 ilustra em um gráfico todos os pontos (formulações) do planejamento escolhido.

Tabela 3 – Planejamento Experimental utilizado

	Condições do Planejamento Utilizado								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Alumina (%)	2,0	12,0	2,0	12,0	7,0	7,0	0,0	14,0	7,0
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	20,0	20,0	100,0	100,0	3,4	116,5	60,0	60,0	60,0

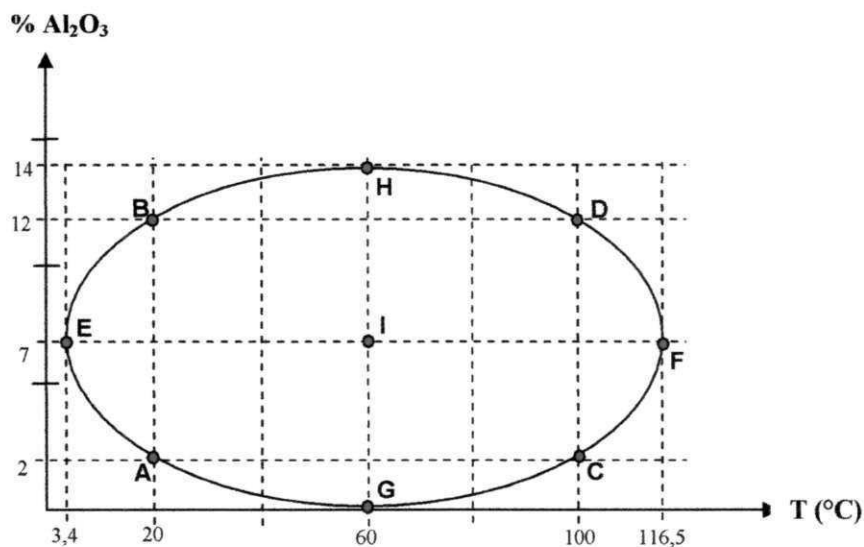


Figura 4 – Representação gráfica do planejamento experimental utilizado.

Como pode ser observado na Tabela 3, o teor de alumina varia segundo cada amostra. A Tabela 4 apresenta essa variação em termos de composição molar para os teores de alumina incorporados, sendo de 0%, 2%, 7%, 12% e 14%.

Tabela 4 – Variação das razões molares teóricas

Adição de Al_2O_3 (%)	Teor de umidade da massa (%)	Composição molar	Si/ Al
0%	10	$0,87\text{SiO}_2. 0,46\text{Al}_2\text{O}_3. 0,15\text{Na}_2\text{O}. 0,55\text{H}_2\text{O}$	0,94
	17	$0,87\text{SiO}_2. 0,46\text{Al}_2\text{O}_3. 0,15\text{Na}_2\text{O}. 0,94\text{H}_2\text{O}$	
2%	10	$0,84\text{SiO}_2. 0,47\text{Al}_2\text{O}_3. 0,15\text{Na}_2\text{O}. 0,55\text{H}_2\text{O}$	0,89
	17	$0,84\text{SiO}_2. 0,47\text{Al}_2\text{O}_3. 0,15\text{Na}_2\text{O}. 0,94\text{H}_2\text{O}$	
7%	10	$0,79\text{SiO}_2. 0,47\text{Al}_2\text{O}_3. 0,15\text{Na}_2\text{O}. 0,55\text{H}_2\text{O}$	0,84
	17	$0,79\text{SiO}_2. 0,47\text{Al}_2\text{O}_3. 0,15\text{Na}_2\text{O}. 0,94\text{H}_2\text{O}$	
12%	10	$0,75\text{SiO}_2. 0,52\text{Al}_2\text{O}_3. 0,15\text{Na}_2\text{O}. 0,55\text{H}_2\text{O}$	0,72
	17	$0,75\text{SiO}_2. 0,52\text{Al}_2\text{O}_3. 0,15\text{Na}_2\text{O}. 0,94\text{H}_2\text{O}$	
14%	10	$0,74\text{SiO}_2. 0,53\text{Al}_2\text{O}_3. 0,15\text{Na}_2\text{O}. 0,55\text{H}_2\text{O}$	0,70
	17	$0,74\text{SiO}_2. 0,53\text{Al}_2\text{O}_3. 0,15\text{Na}_2\text{O}. 0,94\text{H}_2\text{O}$	

4.2.3 Análise das Variáveis de Processamento

Neste estudo foram avaliadas variáveis de processamento e cura na obtenção dos geopolímeros para cada planejamento descrito no item 4.2.2, são eles: tipo de alumina utilizada (Grossa ou Fina), teor de umidade na prensagem (10% ou 17%), tempo de pré cura a temperatura ambiente (0hs ou 24hs) e o tempo de cura nas temperaturas descritas no planejamento experimental (24hs ou 48hs) a fim de avaliar a influência destas sobre os produtos obtidos. Todas estas condições estão descritas na Tabela 5.

O uso da alumina denominada fina foi delimitado a condições de processamento e cura limites: baixa úmida de prensagem e de tempo de pré-cura; e elevada umidade de prensagem e tempo de pré-cura, para fins de comparação com a alumina grossa.

As descrições utilizadas serão descritas em função da amostra (formulação) e das variáveis de processamento analisadas, por exemplo, A-AG10-24TP significa: Amostra A, utilização de alumina grossa, 10% de umidade, não houve pré cura e foi curado por 24hs segundo a temperatura do planejamento experimental descritos na Tabela 3.

Tabela 5 – Variáveis de processamento analisadas

Tipo de Alumina	Teor de Umidade (%)	Pré cura a Temperatura Ambiente (hs)	Tempo de cura na temperatura indicada do planejamento (hs)	Descrição utilizada*
Grossa	10%	0	24	AG10-24TP
Grossa	10%	24	24	AG10-24TA24TP
Grossa	10%	24	48	AG10-24TA48TP
Grossa	17%	0	24	AG17-24TP
Grossa	17%	24	24	AG17-24TA24TP
Grossa	17%	24	48	AG17-24TA48TP
Fina	10%	0	24	AF10-24TP
Fina	17%	24	48	AF17-24TA48TP

*TA - Temperatura ambiente, TP - Temperatura segundo o planejamento experimental, AG - Alumina Grossa e AF - Alumina Fina

4.2.4 Confeção dos Corpos de Prova

Após a caracterização das matérias-primas e da escolha do planejamento experimental a ser utilizado foi realizada a etapa de mistura e confecção dos corpos de prova. Nesta etapa foram produzidos corpos de prova em cada planejamento com diferentes teores de alumina, contendo alumina de diferentes granulometrias e utilizando o hidróxido de sódio como ativador alcalino.

A proporção Si:Al:Na utilizado foi de 3:1:1, pressupondo que toda sílica é proveniente da caulinita ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), sendo considerada sílica reativa (participante do processo de ativação alcalina).

Na etapa de mistura, as formulações foram preparadas utilizando os teores de umidade indicados na Tabela 4, sendo o líquido uma solução de NaOH (30M). A solução alcalina foi preparada com 24h de antecedência da mistura para melhor estabilidade da solução. A preparação consistiu primeiramente em misturar bem os precursores manualmente e em seguida foi adicionada lentamente à solução ativadora. A massa foi passada em peneira ABNT nº8 (2,36 mm), afim de quebrar os aglomerados gerados durante a mistura.

Os corpos de prova foram obtidos por prensagem uniaxial, em molde de metal retangular com dimensões de 60mm x 20mm x 9mm. Iniciou-se com uma etapa de pré prensagem, na qual aplicou-se uma pressão de 4MPa com posterior prensagem de 33MPa por 30 segundos, liberando assim a pressão aplicada e posterior desmoldagem dos corpos de prova. A escolha do método de conformação foi baseada em estudo realizado por Zivica et al. (2011) com geopolímeros obtidos por prensagem uniaxial, na qual observou-se melhoras nas propriedades mecânicas de densificação da mistura e diminuição da porosidade inicial devido a ação da pressão de compactação aplicada.

As amostras (formulações) obtidas foram designadas de A, B, C, D, E, G, H e I em cada planejamento, conforme indicado na Figura 4.

4.2.5 Cura dos Corpos de prova

A etapa de cura dos corpos de prova variou segundo cada condição. Para algumas condições, foi utilizada uma etapa de pré-cura, que se deu a temperatura ambiente por 24hs. Observações na literatura destacam a necessidade de uma evaporação lenta da água nos estágios iniciais de cura, tendo um importante efeito na obtenção de corpos livre de fissuras (HEAH et al., 2011; VAN JAARVELD et al., 2002; KOMNITSAS E

ZAHARAKI, 2007). Após a moldagem, os corpos de prova foram submetidos as condições de cura indicadas de cada planejamento. Em seguida, foram submetidos aos ensaios de caracterização por difração de raios x, análise química, análise termogravimétrica e porosimetria por intrusão de mercúrio.

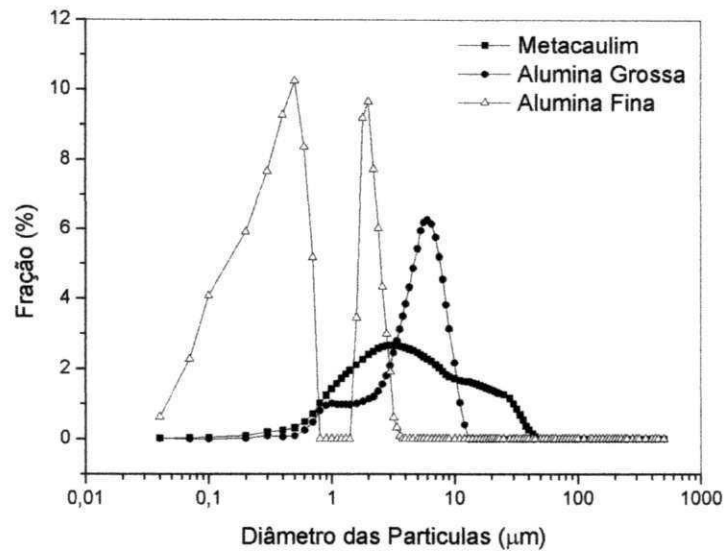
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados finais e as discussões do trabalho desenvolvido. Inicialmente, será apresentada a caracterização da matéria-prima utilizada. Posteriormente, serão apresentados os resultados dos testes realizados segundo cada planejamento.

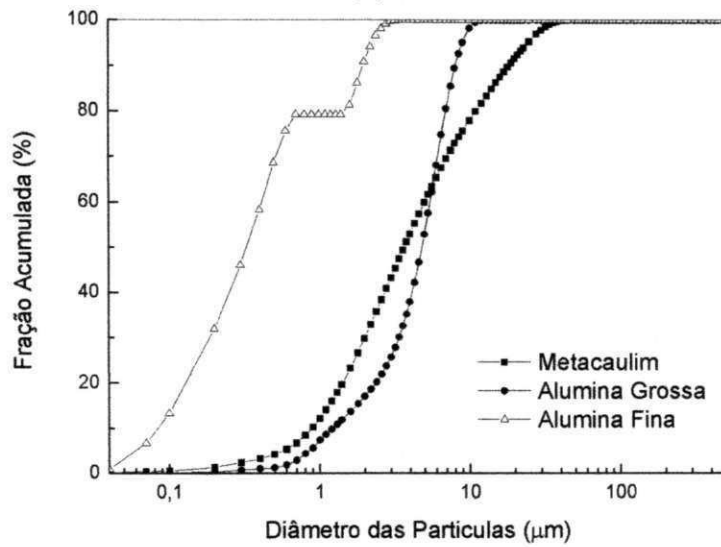
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A Figura 5 apresenta as curvas de distribuição granulométricas das matérias-primas utilizadas e a Tabela 6 apresenta um resumo destes resultados. Observando as curvas de distribuição granulométrica dos precursores é possível perceber que o metacaulim apresenta 50% das partículas com diâmetro abaixo de 3,68 μm e o maior diâmetro médio de partículas (DMP) equivalente a 6,83 μm . Com relação as aluminas verifica-se que ambas as aluminas apresentam-se com granulometrias “similares” ao do metacaulim, no sentido de serem finas quando comparadas com tamanhos de partículas de quartzos utilizados como adições em sistema geopoliméricos que apresentam diâmetros médios superiores a 45 μm (em geral variando de 74 a 100 μm). A elevada finura das aluminas pode implicar na necessidade de um maior teor de água para as reações de dissolução, mas por outro lado, favorece a sua “dissolução” e reatividade com a matriz geopolimérica.

A alumina grossa é uma alumina calcinada que apresenta um DMP igual a 4,79 μm e 50% abaixo de 4,82 μm , enquanto que a alumina fina é uma alumina calcinada que passou por uma etapa de moagem (executada pelo fabricante) sendo composta de 50% de partículas com diâmetro inferior a 0,33 μm e apresentando um DMP igual a 0,64 μm , significativamente inferior ao da alumina grossa.



(a)



(b)

Figura 5 – (a) Curva de distribuição granulométrica e (b) Curva de distribuição granulométrica acumulada dos precursores

Tabela 6 – Resultados da granulometria a laser

Amostras	$D_{10\%} (\mu\text{m})^a$	$D_{50\%} (\mu\text{m})^b$	$D_{90\%} (\mu\text{m})^c$	$D_{\text{médio}} (\mu\text{m})$
Metacaulim	0,88	3,68	18,35	6,83
Alumina Grossa	1,22	4,82	8,09	4,79
Alumina Fina	0,08	0,33	1,96	0,64

^a D_{10} - Dez por cento das partículas estão abaixo deste diâmetro; ^b D_{50} - Diâmetro mediano (50% abaixo e 50% acima deste diâmetro); ^c D_{90} - Noventa por cento das partículas estão abaixo deste diâmetro.

A Tabela 7 apresenta a composição química dos precursores utilizados na síntese geopolimérica. Na amostra de metacaulim, a incidência do elemento químico silício (Si) em maior proporção que o alumínio (Al) apresenta-se adequado aos valores teóricos da caulinita. Acredita-se que parte deste silício encontra-se combinado na forma de silicatos (metacaulim) e o restante na forma mineral de quartzo (SiO_2). A alumina grossa é composta principalmente de alumina (Al_2O_3), apresentando também traços de hematita (Fe_2O_3). A alumina fina também é composta principalmente de Al_2O_3 com traços de sílica (SiO_2). O material precursor metacaulim, apresenta uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,85$.

Tabela 7 – Composição química dos precursores utilizados

Amostra	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	SO_3	Outros	PF (%)	Si/Al
Metacaulim	51,4	47,1	0,5	0,4	0,1	-	0,4	0,94
Al_2O_3 Grossa	-	99,0	-	0,1	-	0,2	0,7	-
Al_2O_3 Fina	0,2	99,6	-	-	-	0,2	0	-

A Figura 6 apresenta o espectro de difração de raios X dos precursores utilizados. O precursor metacaulim apresenta uma banda amorfa entre $15-35^\circ$ (2θ) característica da fase amorfa do aluminossilicato, com a presença de um pico característico do quartzo ($3,33\text{\AA}$) e da mica muscovita (10\AA) que é, provavelmente, a responsável pelo teor de potássio determinado na análise de fluorescência de raios X. Os difratogramas das aluminas apresentam-se bem semelhantes, diferindo-se com relação a intensidade dos picos característicos, na qual a alumina grossa parece apresentar-se mais cristalina. Observa-se a presença de alumina- α nas duas amostras, caracterizada pelos picos característicos das distâncias interplanares $3,34\text{\AA}$; $2,55\text{\AA}$; $2,37\text{\AA}$; $2,15\text{\AA}$; $2,08\text{\AA}$; $1,73\text{\AA}$; $1,59\text{\AA}$; $1,50\text{\AA}$; $1,40\text{\AA}$ e $1,37\text{\AA}$.

As Figuras 7, 8 e 9 apresentam as termoanálises obtidas pelas curvas termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) para os precursores. Analisando as Figuras 7, 8 e 9 pode-se perceber que todos os precursores apresentam uma perda de massa muito pequena de 2,4% para o metacaulim de 0,7% para a alumina grossa e 1,0% para a alumina fina. As curvas TG do metacaulim e da alumina grossa não apresentaram um estabilização da perda de massa até o final do ensaio, apesar dos baixos valores de

sua perda de massa. Diante disto, o ensaio foi repetido, porém as amostras apresentaram o mesmo comportamento.

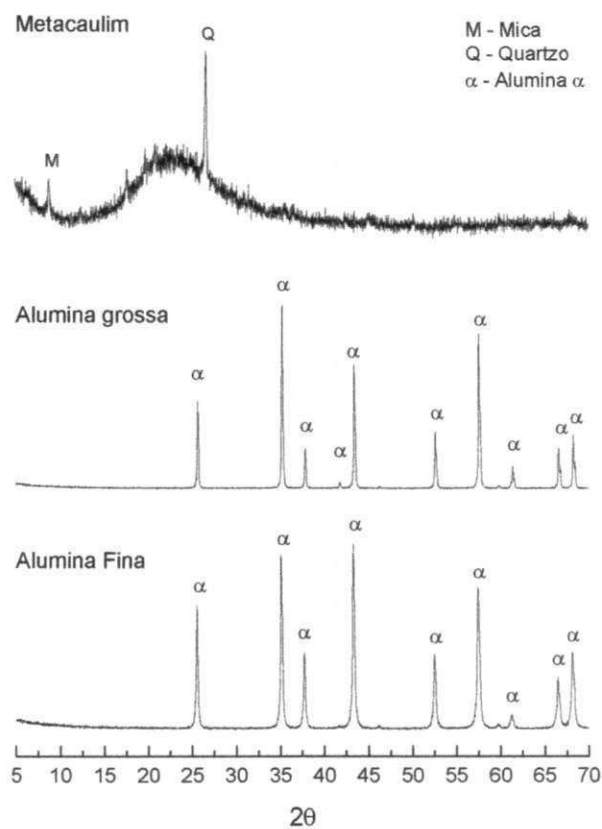


Figura 6 – Difratoograma dos Precursores

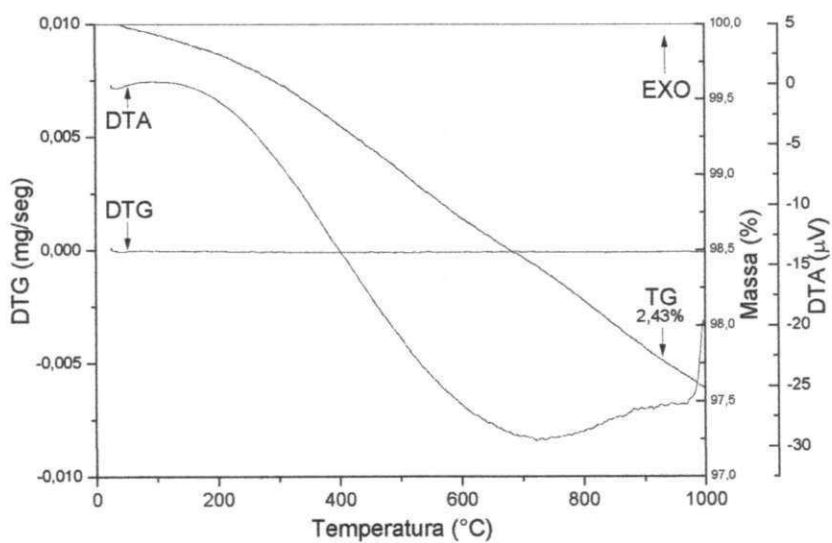


Figura 7 – Curva termogravimétrica e termodiferencial do metacaulim

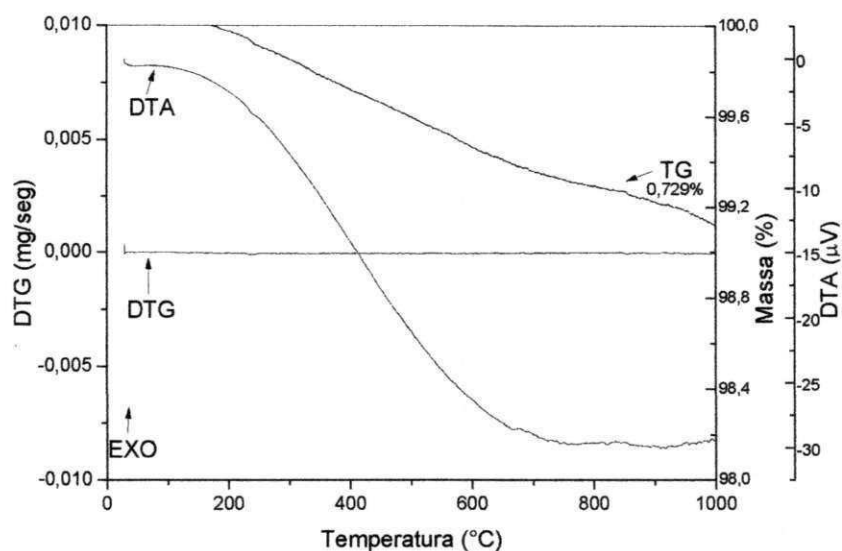


Figura 8 – Curva termogravimétrica e termodiferencial da alumina grossa

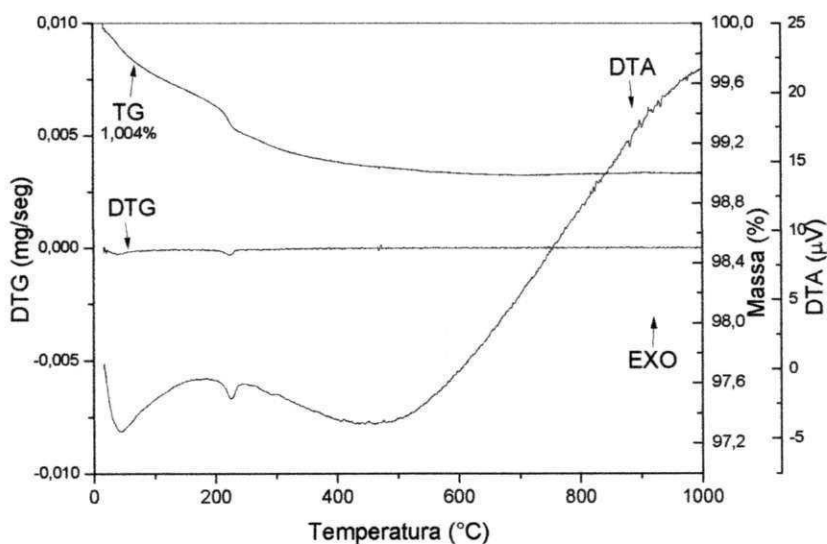


Figura 9 – Curva termogravimétrica e termodiferencial da alumina fina

Observando as curvas termodiferenciais dos precursores e relacionando-as com seus respectivos termogramas pode-se concluir que o metacaulim apresenta um pico exotérmico com máximo em torno de 980°C característico da nucleação de mulita. A alumina grossa não apresenta nenhuma transformação durante o aquecimento e a alumina fina apresenta pico endotérmico entre 25°C e 140°C com máximo em 40°C,

provavelmente relacionado à perda de água livre e outro pico endotérmico bem definido com máximo em 220°C, que associado a perda de massa observada nessa temperatura com a TG/DTG acredita-se que se trata, provavelmente, de perda de água associada a um hidróxido de alumínio (GITZEN, 1976; HUDSON et al., 2000).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS

Inicialmente, foi realizada a caracterização mecânica de todos os corpos de prova obtidos para todas as condições apresentadas na Tabela 5, em seguida foi realizado o tratamento estatístico dos dados obtidos.

A Tabela 8 apresenta os resultados de resistência mecânica, designado por módulo de ruptura a flexão (MRF) dos corpos de prova obtidos nos planejamentos. Estes dados foram utilizados para o tratamento estatístico dos resultados.

A Figura 10 e a Tabela 9 apresentam os resultados da análise de significância estatística dos parâmetros teor de alumina e temperatura de cura no comportamento mecânico (módulo de ruptura a flexão) dos corpos ativados alcalinamente (conforme o planejamento executado).

Comparando os resultados apresentados nas Figuras 10(a), Figura 10(b) e Figura 10(c) (10% de umidade) é possível observar que, exceto para o planejamento da Figura 10(b), o teor de alumina (grossa) adicionado não apresentou, de forma geral, uma significância estatística nos resultados. No que tange a influência da temperatura de cura, pode-se observar através dos gráficos de Pareto que a temperatura teve influência no comportamento mecânico, sendo a influência positiva para o termo linear, enquanto o termo quadrático da temperatura apresentou um efeito negativo na resistência. Essa influência da temperatura é observada tanto no caso do uso de 10% como no uso de 17% de umidade no sistema.

Observa-se que a contribuição positiva da temperatura, através do seu termo linear, aumentou com a realização de uma etapa de pré-cura e com o aumento do tempo de cura dos corpos de prova quando da adição de 10% de umidade no sistema.

Tabela 8 – Módulo de ruptura a flexão dos corpos de prova para cada condição de processamento.

MRF (MPa) AG10-24TP										
R*	A	B	C	D	E	F	G	H	I ₁	I ₂
1	4,3865	3,9613	2,4125	6,0901	0,5765	3,2174	4,7053	4,4839	6,6034	4,8559
2	3,7901	4,0304	1,7904	5,4908	0,6117	3,8686	5,0036	4,3786	6,7337	5,1514
3	4,2056	3,4433	2,2917	4,0943	0,6185	4,6047	5,6503	4,2255	5,8124	4,5790
MRF (MPa) AG10-24TA24TP										
R*	A	B	C	D	E	F	G	H	I ₁	I ₂
1	5,8756	5,7127	5,8933	3,2435	3,5177	6,2976	8,4340	9,4365	8,4931	8,5045
2	5,6110	5,8055	5,9452	1,6379	3,7957	6,9968	8,9853	9,2384	8,4966	8,3308
3	5,5267	5,7806	6,2881	3,0198	2,9865	7,9354	8,9216	9,7960	7,4118	7,6492
MRF (MPa) AG10-24TA48TP										
R*	A	B	C	D	E	F	G	H	I ₁	I ₂
1	4,9746	4,3331	7,8594	8,6748	5,5593	10,0578	7,92574	10,6267	9,29625	9,95570
2	4,6040	4,7065	8,4112	5,9608	5,7498	9,28863	8,24965	8,70573	8,34013	9,54334
3	4,747	4,6213	7,2691	8,0936	5,6307	10,3502	8,2045	10,0035	9,9415	9,5423
MRF (MPa) AG17-24TP										
R*	A	B	C	D	E	F	G	H	I ₁	I ₂
1	5,4768	5,2615	8,3290	5,8861	0,6846	5,1877	7,3042	8,8601	6,4356	5,2615
2	5,1093	4,9656	7,8001	7,3295	0,6398	5,7060	7,9169	9,2342	4,6544	4,9656
3	4,9171	4,6544	7,1783	7,4966	0,5964	6,1719	7,5727	10,0569	7,1611	7,8809
MRF (MPa) AG17-24TA24TP										
R*	A	B	C	D	E	F	G	H	I ₁	I ₂
1	6,3062	6,0085	9,7900	11,2775	4,3748	8,4787	8,0904	8,7640	9,6547	12,2433
2	5,7136	5,5206	5,8786	13,5879	4,3244	9,3352	9,0023	8,9470	8,9080	8,9050
3	5,4013	6,2817	7,5909	10,8202	4,1174	7,9714	8,9060	10,3978	11,337	12,0536

MRF (MPa) AG17-24TA48TP										
R*	A	B	C	D	E	F	G	H	I ₁	I ₂
1	4,5677	5,6513	10,5345	12,5286	6,5624	9,3880	9,9964	11,5041	11,5282	9,7585
2	4,9215	5,2418	10,9915	11,3225	5,9485	7,3047	9,2437	10,6000	11,2232	9,9318
3	5,4300	5,0361	9,7331	9,0316	5,8254	6,2906	9,1516	11,6340	10,1030	10,0576

MRF (MPa) AF10-24TP										
R*	A	B	C	D	E	F	G	H	I ₁	I ₂
1	4,2960	3,8341	2,8357	2,8000	0,7382	4,9035	6,3492	6,2909	6,1643	9,3853
2	4,6435	4,1305	2,6770	4,7830	0,5627	5,7853	4,1377	5,6115	8,5518	5,6759
3	4,2034	3,5572	3,5090	3,3633	0,5657	4,1476	4,0588	6,6594	6,5388	5,4436

MRF (MPa) AF17-24TP48TP										
R*	A	B	C	D	E	F	G	H	I ₁	I ₂
1	5,6940	5,5899	9,3918	11,6445	9,0845	11,0865	9,4782	8,4397	7,6489	7,9742
2	4,9964	5,1584	11,3609	12,4098	7,4380	11,2004	8,5900	8,7719	8,7059	8,9281
3	5,1204	4,7546	9,7229	11,1822	7,5272	12,9872	8,2261	8,6184	8,1415	8,7606

*R - Replicata

Nos sistemas geopoliméricos que possuíram 17% de umidade, verifica-se que a adição de alumina (grossa) apresenta influência positiva no módulo de ruptura (através de seu termo linear) quando da utilização de etapa de pré-cura. Quando não se utilizou pré-cura não se observou influência estatisticamente significativa (com base nos gráficos de Pareto) do termo linear da alumina, mas sim do seu termo quadrático. Essa influência também foi positiva.

Com base nos resultados apresentados verifica-se que quando se utiliza a alumina grossa há algum tipo de contribuição estatisticamente significativa para a resistência do sistema geopolimérico, sendo em sua maior intensidade, em geral, positiva. A forma desta contribuição varia de acordo com as condições de cura, indicando que as condições de cura têm influência no papel da alumina no corpo geopolimérico.

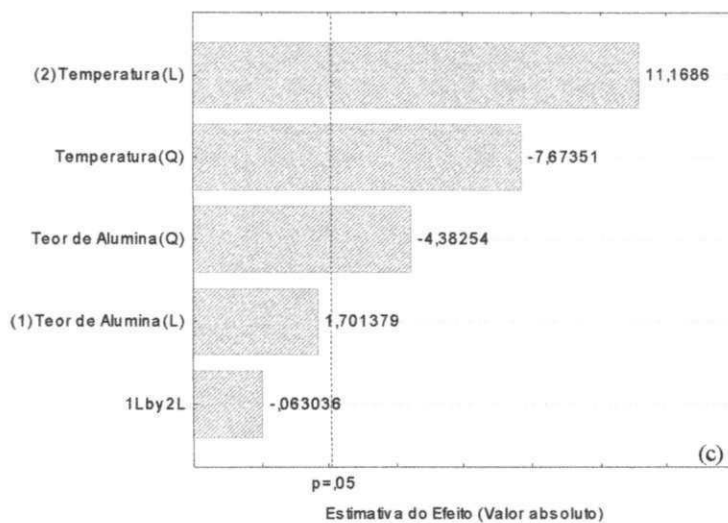
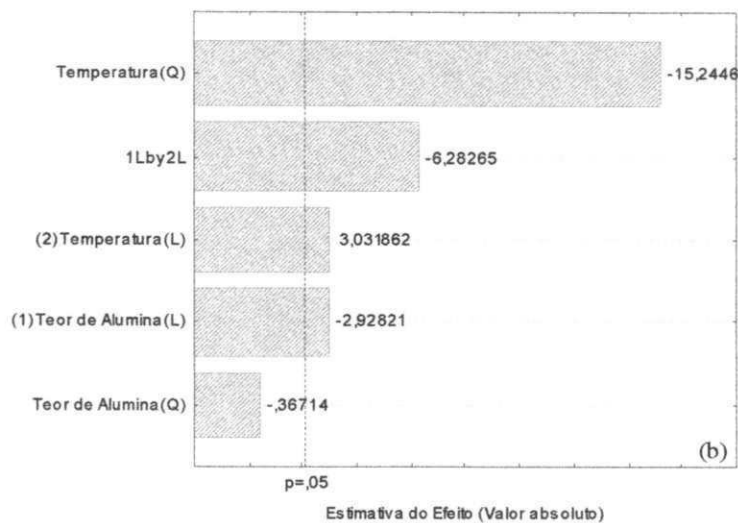
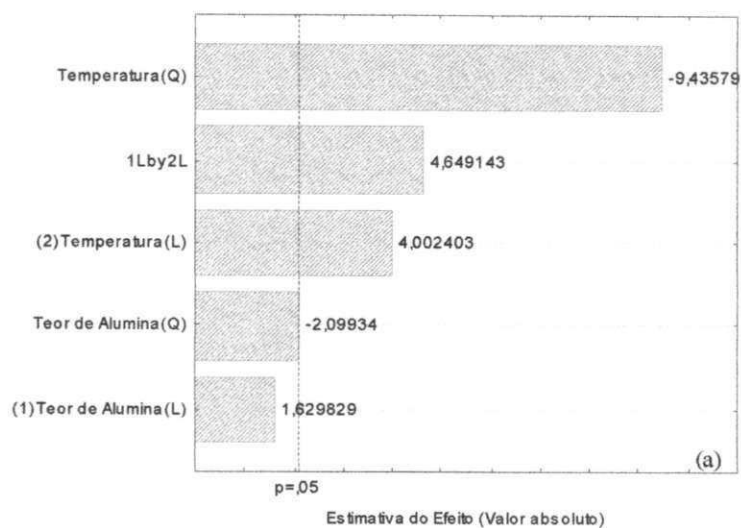


Figura 10 - Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados para um nível de significância de 5%: a)AG10-24TP, b)AG10-24TA24TP, c)AG10-24TA48TP, d)AG17-24TP, e)AG17-24TA24TP, f)AG17-24TP48TP, g)AF10-24TP, h)AF17-24TP48TP.

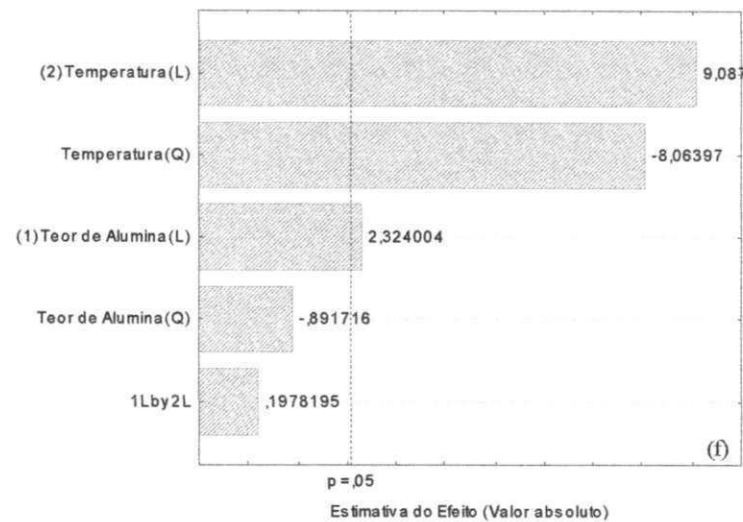
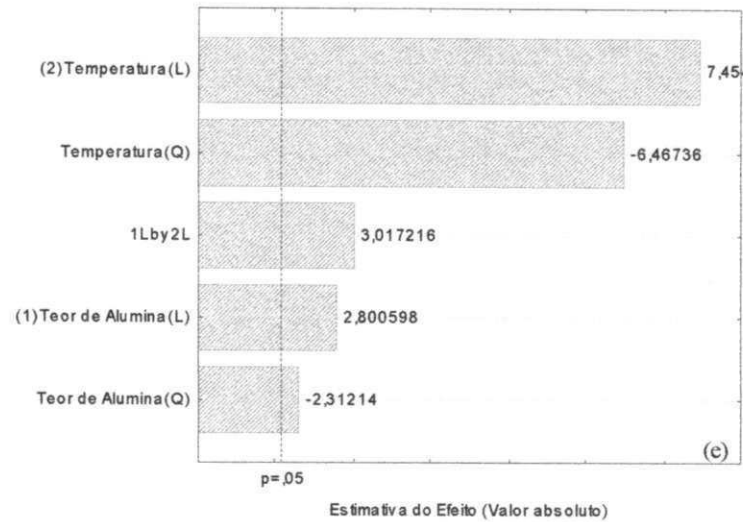
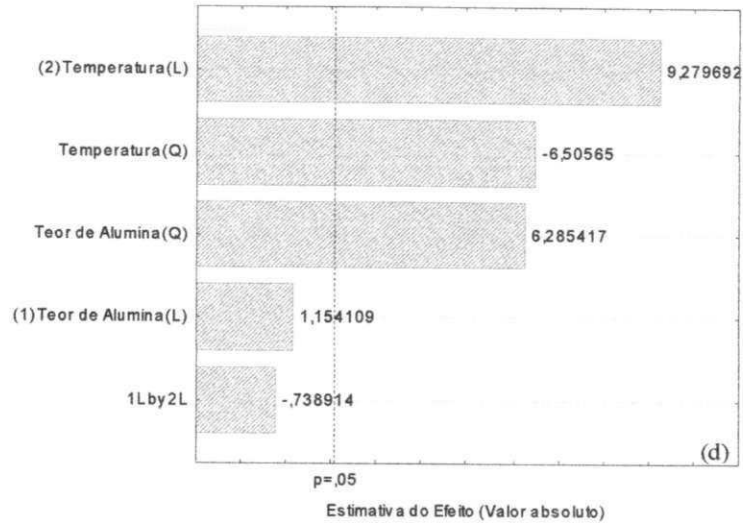


Figura 10 (Continuação) - Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados para um nível de significância de 5%: a)AG10-24TP, b)AG10-24TA24TP, c)AG10-24TA48TP, d)AG17-24TP, e)AG17-24TA24TP, f)AG17-24TP48TP, g)AF10-24TP, h)AF17-24TP48TP.

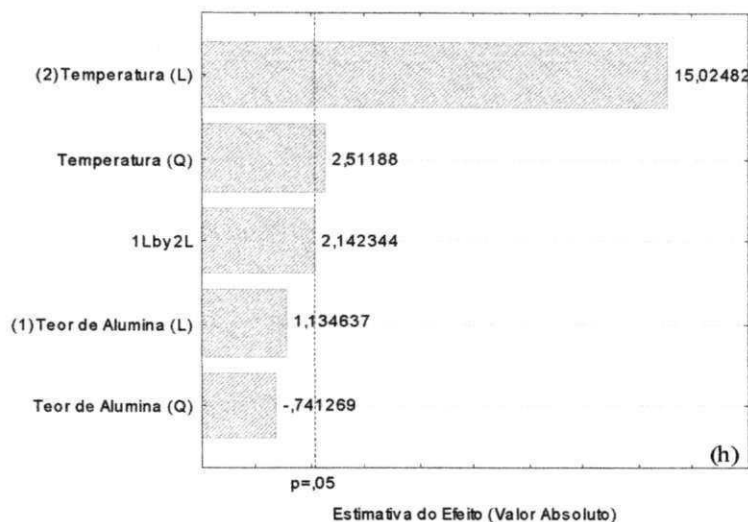
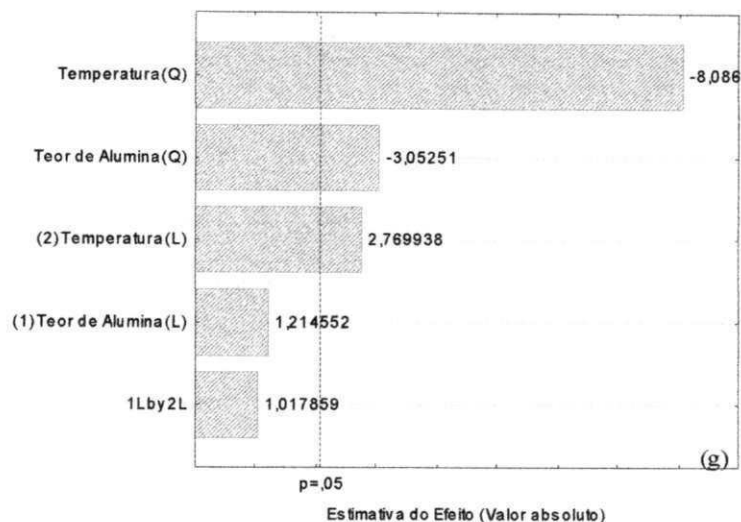


Figura 10 (Continuação) – Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados para um nível de significância de 5%: a)AG10-24TP, b)AG10-24TA24TP, c)AG10-24TA48TP, d)AG17-24TP, e)AG17-24TA24TP, f)AG17-24TP48TP, g)AF10-24TP, h)AF17-24TP48TP.

Para os planejamentos com alumina fina, foi observado no planejamento AF10-24TP (Figura 10(g)) que o efeito quadrático da temperatura e do teor de alumina tiveram uma influência negativa sobre a resistência mecânica, enquanto o efeito linear da temperatura foi positivo. O efeito linear do teor de alumina e a interação entre os dois fatores não apresentaram significância estatística. Para o planejamento AF17-24TA48TP (Figura 10(h)) a única variável que apresentou significância, tendo um efeito positivo sobre o módulo de ruptura foi a temperatura. Estes comportamentos indicam que a alumina fina, aparentemente contribui em menor intensidade para a

melhora na resistência mecânica dos sistemas geopoliméricos e que o surgimento de uma contribuição positiva para a resistência depende das condições de cura.

A menor influência da alumina fina na melhora do comportamento mecânico dos corpos geopoliméricos produzidos, se tornando, inclusive, negativa quando da adição de 10% de umidade no sistema, pode estar relacionada a maior finura deste material. Sua finura e teor de partículas menores que 1µm é maior que o próprio metacaulim, material considerado na tecnologia de ativação alcalina como muito fino (apresentando elevada área superficial em comparação as demais matérias-primas utilizadas para a produção de geopolímeros). Isso implica em uma área específica muito superior a da alumina grossa (e a do metacaulim) e conseqüentemente uma maior adsorção de água nas suas superfícies durante o processo (sem mencionar a maior propensão ao desenvolvimento de aglomerados e de poros intra-aglomerados). Uma possível elevada adsorção de água nas partículas muito finas na alumina fina, bem como seu aprisionamento no interior dos seus aglomerados, pode retirar água livre do sistema e comprometer o processo de dissolução e conseqüentemente de formação de maior quantidade de material ativado alcalinamente.

A Tabela 9 apresenta os resultados da análise de significância estatística das variáveis temperatura e teor de alumina incorporada, com base no teste F, bem como suas interações sobre os resultados de resistência mecânica para todas as condições de processamento realizados, a fim de melhor analisar as contribuições das variáveis observadas com a análise de Pareto.

Tabela 9 - Resultados estatísticos para análise de variância das variáveis de cada planejamento

Planejamento	Variável	Teste F _{cal}	Valor p	R ²	F _{cal} /F _{tab}
AG10-24TP	Teor de Alumina (L)	2,65634	0,118047*	0,68274	0,865257
	Teor de Alumina (Q)	4,40724	0,048052		1,435583
	Temperatura (L)	16,01923	0,000646		5,21799
	Temperatura (Q)	89,03407	0,000000		29,00133
	1L by 2L	21,61453	0,000138		7,040564
AG10-24TA24TP	Teor de Alumina (Q)	0,1348	0,717189*	0,55238	0,043909
	Teor de Alumina (L)	9,1922	0,006342		2,994202
	Temperatura (L)	232,3964	0,000000		75,69915
	Temperatura (Q)	39,4717	0,000003		12,85723
	1L by 2L	83,8145	0,000000		27,30114

AG10-24TA48TP	Teor de Alumina (L)	2,8947	0,103633*	0,67093	0,942899
	Teor de Alumina (Q)	19,2067	0,000260		6,256254
	Temperatura (L)	124,7377	0,000000		40,63117
	Temperatura (Q)	58,8828	0,000000		19,18007
	1L by 2L	0,0040	0,950334		0,001303
AG17-24TP	Teor de Alumina (L)	1,33197	0,261421*	0,86912	0,433866
	Teor de Alumina (Q)	39,50647	0,000003		12,86856
	Temperatura (L)	86,11268	0,000000		28,04973
	Temperatura (Q)	42,32343	0,000002		13,78613
	1L by 2L	0,54599	0,468138*		0,177847
AG17-24TA24TP	Teor de Alumina (L)	7,84335	0,010715	0,82085	2,554837
	Teor de Alumina (Q)	5,34601	0,031003		1,741371
	Temperatura (L)	55,56550	0,000000		18,09951
	Temperatura (Q)	41,82676	0,000002		13,62435
	1L by 2L	9,10360	0,006558		2,965342
AG17-24TA48TP	Teor de Alumina (L)	5,40099	0,030240	0,71861	1,75928
	Teor de Alumina (Q)	0,79516	0,382649*		0,25901
	Temperatura (L)	82,58981	0,000000		26,90222
	Temperatura (Q)	65,02769	0,000000		21,18166
	1L by 2L	0,03913	0,845089*		0,012746
AF10-24TP	Teor de Alumina (L)	1,47514	0,238018*	0,62659	0,480502
	Teor de Alumina (Q)	9,31781	0,006049		3,035117
	Temperatura (L)	7,67256	0,011477		2,499205
	Temperatura (Q)	65,39900	0,000000		21,30261
	1L by 2L	1,03604	0,320329*		0,337472
AF17-24TA48TP	Teor de Alumina (L)	1,2874	0,269313*	0,7693	24,32024
	Teor de Alumina (Q)	0,5495	0,466740*		0,679746
	Temperatura (L)	225,7452	0,000000		0,138697
	Temperatura (Q)	6,3095	0,020251		0,059199
	1L by 2L	4,5896	0,044042		0,494456

R² - coeficiente de múltipla determinação, F_{calc}/F_{tab} - Razão entre o teste F calculado e o teste F tabelado a 95% de confiança.

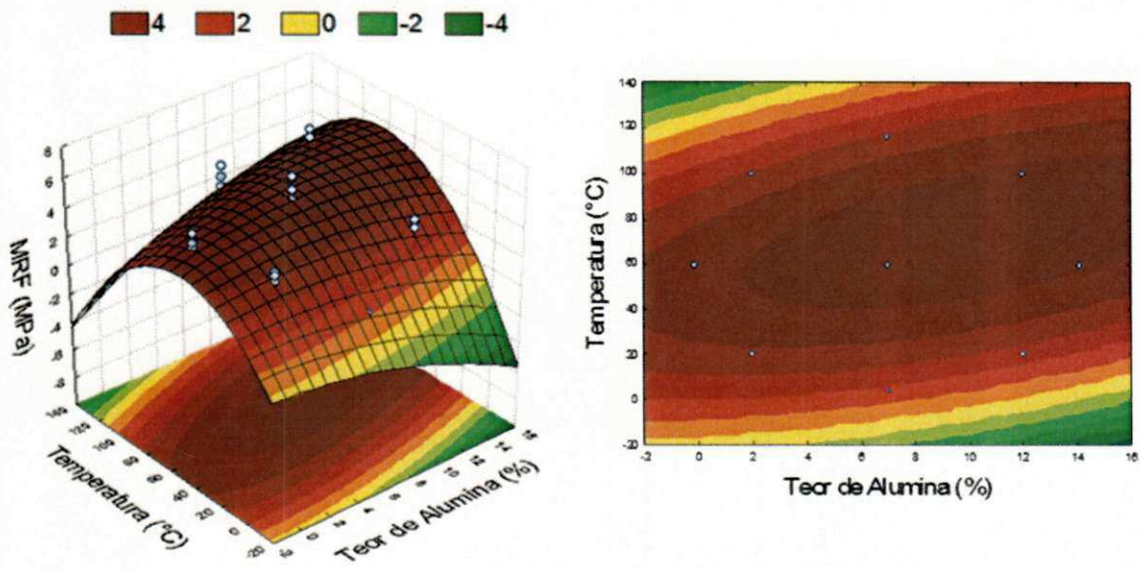
*Valores estatisticamente não significativos ao nível de 95,0 % de confiança.

Para que uma regressão não seja apenas estatisticamente significativa, mas também útil para realizar previsões, o valor do F calculado deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes o valor do F tabelado (Box & Wetz, 1973). Sendo F_{tab}=3,07 para todas as condições e fatores expressos acima, tal situação é amplamente satisfeita na condição AG10-24TP para a temperatura quadrática, na condição AG10-24TA24TP para os efeitos linear e quadráticos da temperatura e a interação entre os dois efeitos. Nas condições AG10-24TA48TP, AG17-24TP, AG17-24TA24TP e AG-1724TA48TP é satisfeita também para os efeitos linear e quadráticos da temperatura. Para a condição

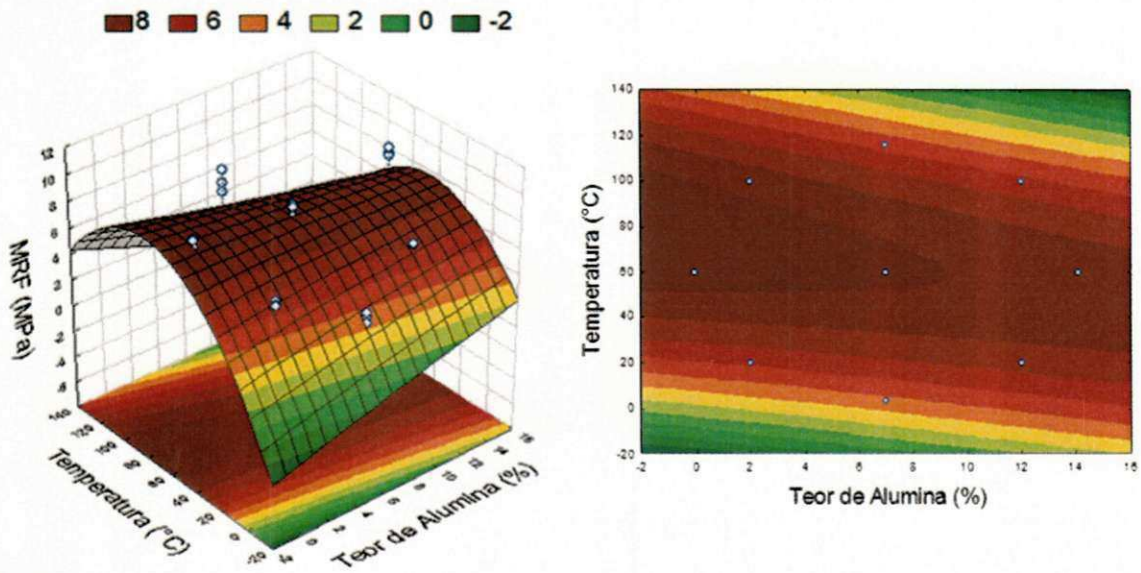
AF10-24TP apenas é satisfeita para o efeito quadrático da temperatura e para a condição AF-1724TA48TP apenas o efeito linear do teor de alumina. Com relação aos valores de R^2 , quanto mais perto da unidade estiver esse valor, melhor terá sido o ajuste do modelo aos dados observados, sendo as condições AG17-24TP e AG17-24TA24TP as que apresentam um R^2 mais próximo deste valor.

A Figura 11 ilustra o comportamento do módulo de ruptura frente às variáveis analisadas de acordo com a superfície de resposta obtida para cada condição de processamento. As respostas a cerca dos valores de resistência mecânica apresentados nas superfícies fitadas são expressas ao nível da cor em cada região, sendo os maiores valores do módulo de ruptura à flexão expressos nas áreas mais vermelhas e os menores nas áreas mais verdes da superfície fitada. Deve-se ressaltar que as superfícies de respostas apresentam valores relacionadas a área analisada (delineada no experimento), mas também valores associados a extrapolação dos resultados. Serão analisados os valores dentro da faixa estabelecida, ou seja, sem extrapolação dos resultados. Valores relacionados à extrapolação das curvas de resposta não devem ser considerados para análise.

Analisando os resultados com alumina grossa a 10% de umidade (Figuras 11 (a), (b) e (c)), é possível observar que de forma geral, o aumento da temperatura influenciou significativamente a resistência mecânica, porém o teor de alumina parece não influenciar. Outra variável analisada foi à etapa de pré-cura na qual é possível perceber sua influência sobre a resistência mecânica das amostras quando se compara a Figura 11(a) em relação a Figura 11(b) sendo evidenciado seu aumento, porém o tempo de cura na temperatura do planejamento não apresentou influência. Em ambos os casos os maiores valores de resistência foram obtidos na região central do planejamento como pode ser observado através da curvatura das superfícies em temperaturas a cerca de 60°C, também já evidenciado na literatura (MUÑIZ-VILLARREAL et al., 2011). A diferença do tempo de cura durante a temperatura do planejamento (TP), ou seja, se 24hs ou 48hs não apresenta qualquer influência como pode ser observado comparado-se as superfícies da Figuras 11(b) e (c).



(a)



(b)

Figura 11 - Superfícies fitadas para cada condição: a)AG10-24TP, b)AG10-24TA24TP, c)AG10-24TA48TP, d)AG17-24TP, e)AG17-24TA24TP, f)AG17-24TP48TP, g)AF10-24TP, h)AF17-24TP48TP.

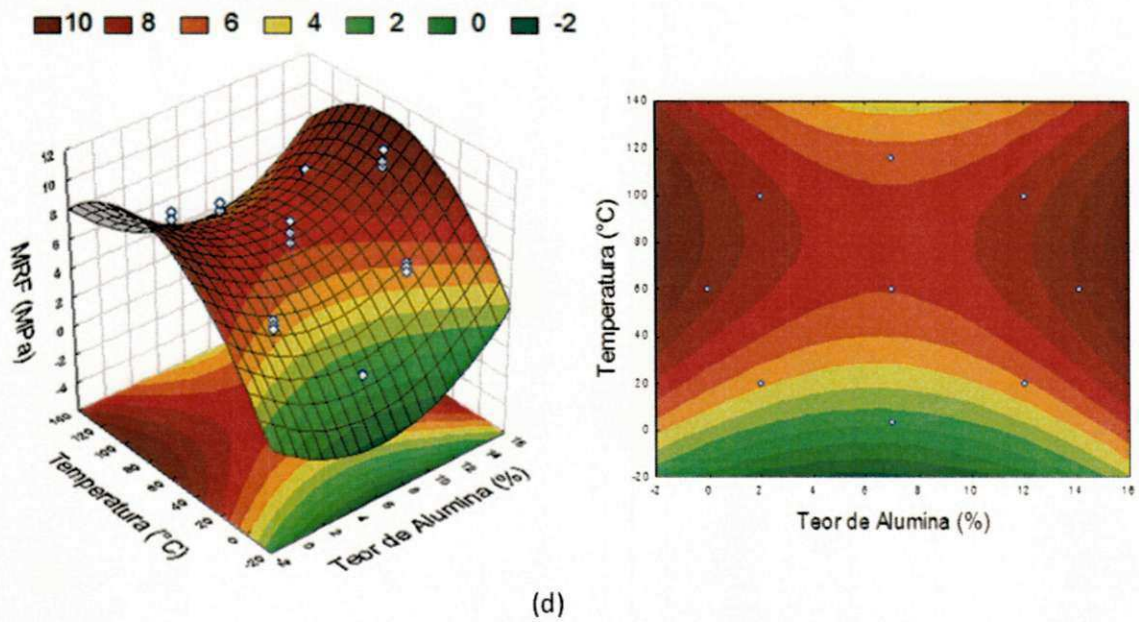
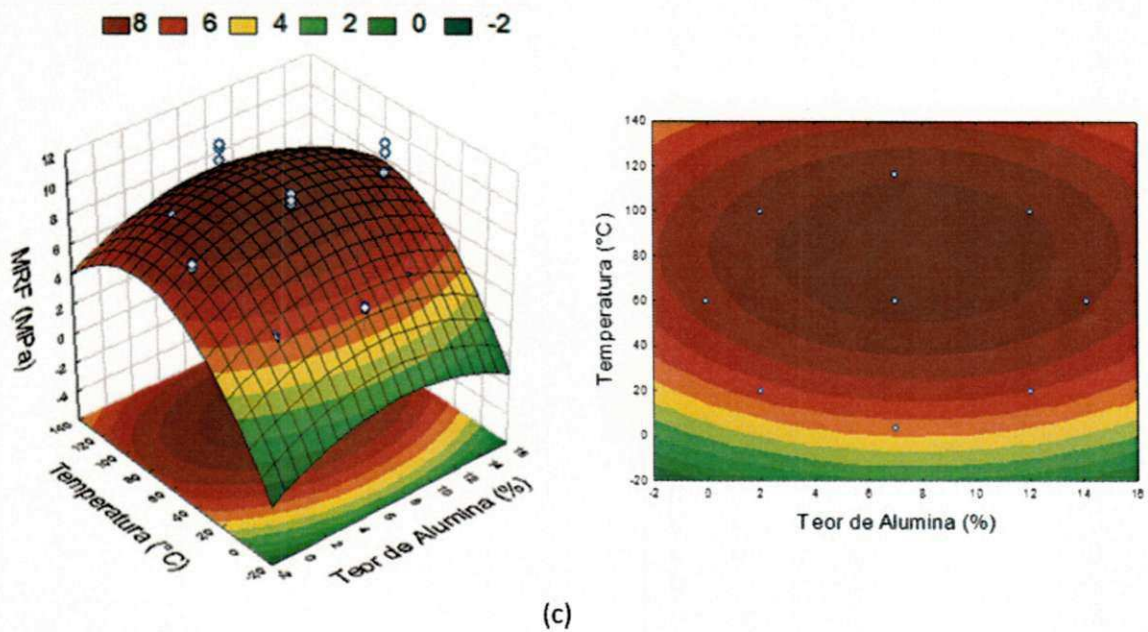
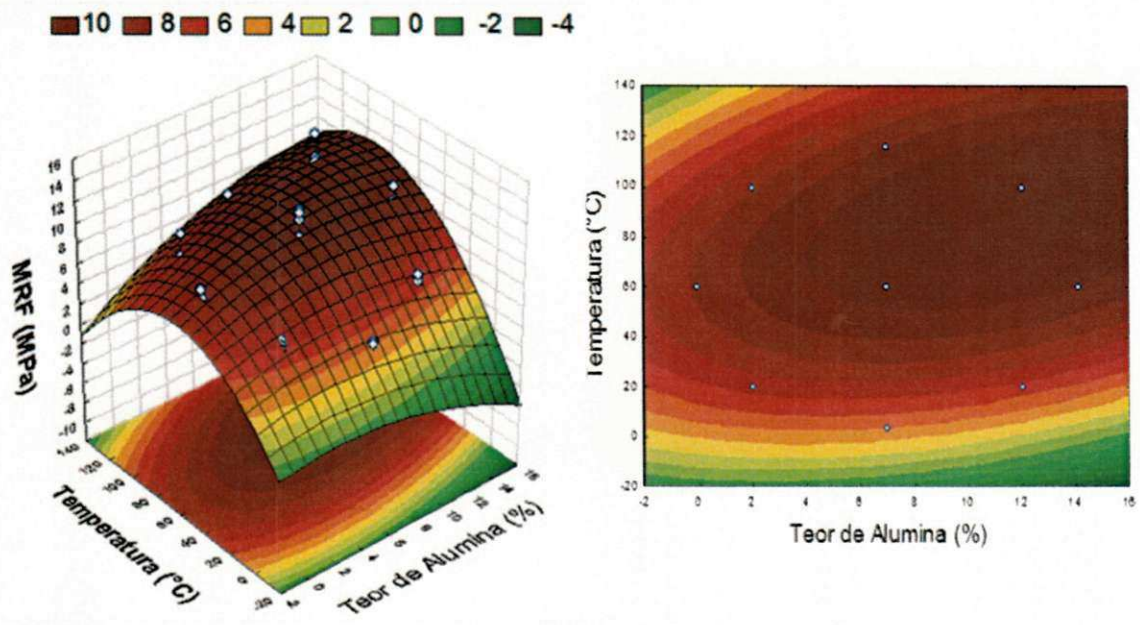
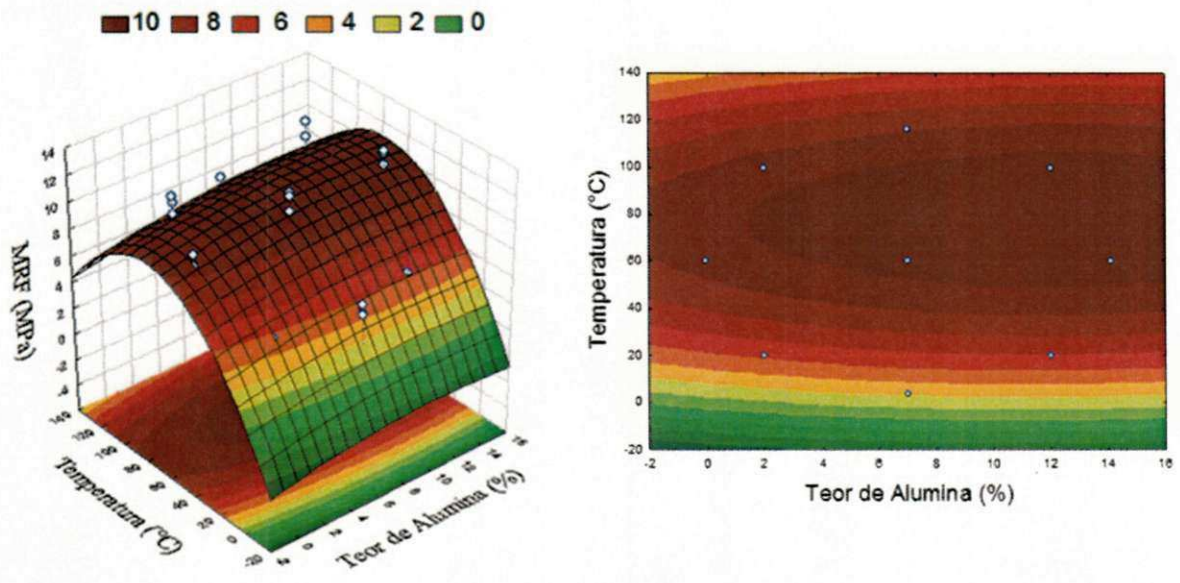


Figura 11 (Continuação) - Superfícies fitadas para cada condição: a)AG10-24TP, b)AG10-24TA24TP, c)AG10-24TA48TP, d)AG17-24TP, e)AG17-24TA24TP, f)AG17-24TP48TP, g)AF10-24TP, h)AF17-24TP48TP.

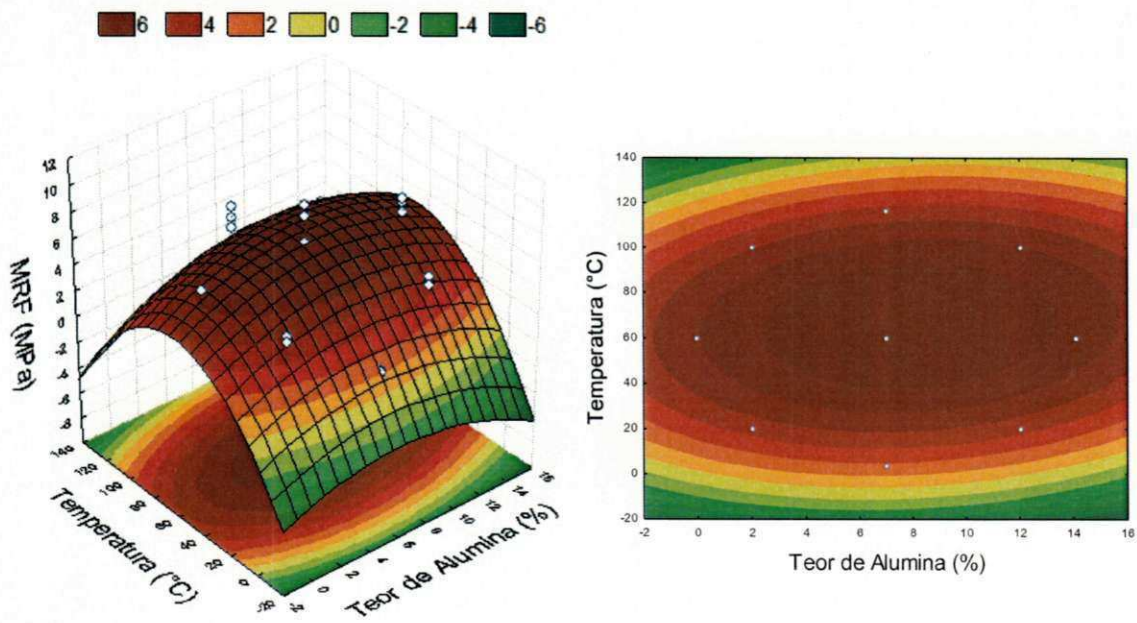


(e)

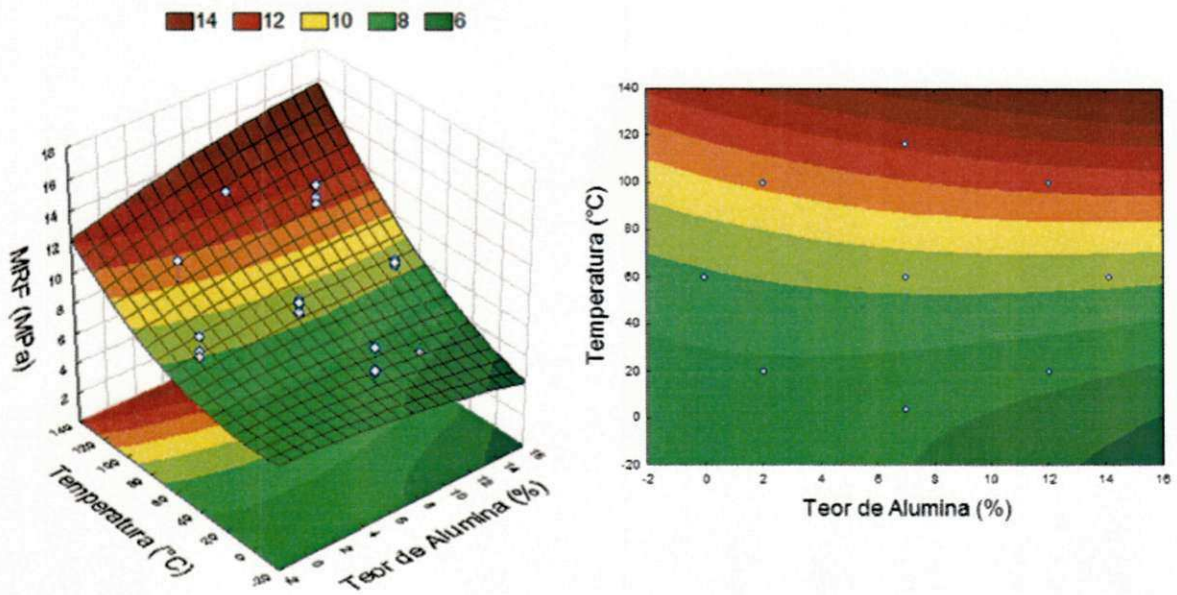


(f)

Figura 11 (Continuação) - Superfícies fitadas para cada condição: a)AG10-24TP, b)AG10-24TA24TP, c)AG10-24TA48TP, d)AG17-24TP, e)AG17-24TA24TP, f)AG17-24TP48TP, g)AF10-24TP, h)AF17-24TP48TP.



(g)



(h)

Figura 11 (Continuação) - Superfícies fitadas para cada condição: a)AG10-24TP, b)AG10-24TA24TP, c)AG10-24TA48TP, d)AG17-24TP, e)AG17-24TA24TP, f)AG17-24TP48TP, g)AF10-24TP, h)AF17-24TP48TP.

Nos resultados das condições de processamentos com alumina grossa a 17% de umidade (Figuras 11 (d), (e) e (f)), a temperatura também parece influenciar de forma discretamente significativa a resistência mecânica. Nenhuma destas condições apresentou influência, significativamente estatística, com o aumento do teor de alumina. Apenas a etapa de pré-cura apresentou influência sobre a resistência dos corpos obtidos como pode ser observado comparando-se as Figuras 11 (d) e (e). O tempo de cura na temperatura do planejamento, ou seja, se 24hs ou 48hs, não apresentou qualquer influência, sendo os resultados de resistência obtidos muito próximos, variando apenas a forma como as superfícies fitadas apresentam-se, como pode ser observado nas Figuras 11(e) e (f). As superfícies das Figuras 11(e) e (f) apresentam basicamente o mesmo comportamento, porém a superfície da Figura 11(d) difere das Figuras 11(e) e (f) por apresentar uma forma tipo “cela” na qual os melhores resultados são observados para os valores extremos dos teores de alumina incorporada associadas a temperaturas de aproximadamente 60°C, sendo a influência negativa a medida que o teor de alumina incorporado se aproxima dos valores centrais.

O aumento do teor de umidade da massa de 10% para 17% provocou um aumento significativo na resistência mecânica das amostras, tal fato pode ser observado comparando-se as superfícies das Figuras 11(a) e (d), Figuras 11(b) e (e) e Figuras 18(c) e (f), sendo este aumento aproximado para os melhores resultados de respectivamente: 4MPa para 8MPa, 8MPa para 10MPa e 8MPa para 10MPa.

A incorporação da alumina fina para uma umidade de 10% da massa provocou um aumento para os melhores resultados foi de cerca de 50%, ou seja, passando de 4MPa para 6MPa, quando comparadas as Figuras 11(a) e (g).

Para um teor de 17% de umidade, a diminuição da granulometria das partículas de alumina adicionadas provocaram um aumento da resistência mecânica, provavelmente devido a inexistência neste caso da influência negativa do termo quadrático da temperatura quando observado no seu correspondente gráfico de Pareto (Figura 10(h)). Comparando as mesmas condições com a alumina grossa (Figuras 11(f) e (h)) e considerando os melhores resultados de resistência, esses valores passaram de 10MPa para 12MPa, ou seja, um aumento de aproximadamente 20%. A diminuição do efeito neste caso, pode estar associada ao fato de que na condição da Figura 11(f) a etapa de pré-cura já induz a uma melhor condição para a geopolimerização frente a diminuição

da granulometria de alumina adicionada. Seja a etapa de pré cura a 24hs, a cura do planejamento a 48hs ou o maior teor de umidade presente na massa pode-se observar um aumento significativo das propriedades destes produtos formados, sendo este aumento bastante pronunciado passando de 6MPa para 12MPa em relação aos melhores resultados obtidos para ambos as condições apresentadas nas Figuras 11(g) e (h), esta melhora representa um aumento de cerca de 100%.

A condição que mais sofreu influência dos fatores analisados e que apresentou os melhores resultados, não considerando os valores extrapolados da superfície, foi o da Figura 11(h) (AF17-24TA48TP), este fato provavelmente pode estar relacionado a maior reatividade das partículas de alumina fina associados ao fornecimento de um tempo ideal de evaporação da água na etapa de pré cura, necessário ao processo inicial de formação do gel, sobretudo, quando realizadas em altas temperaturas. Os melhores resultados obtidos neste planejamento foram nas amostras curadas em altas temperaturas e que apresentaram os maiores teores de alumina incorporados.

As condições de cura de materiais geopoliméricos são um dos fatores mais importantes durante a síntese destes materiais. A etapa de pré-cura e o aumento do teor de umidade tanto para a alumina fina quanto para a alumina grossa apresentaram de certa forma condições favoráveis ao desenvolvimento de uma estrutura com melhor propriedade mecânica. O aumento da resistência devido à diminuição do tamanho de partículas pode estar relacionado a um maior valor de área específica das partículas de alumina fina aumentando sua reatividade e favorecendo a etapa de dissolução e conseqüentemente a condensação e endurecimento da matriz geopolimérica, apesar de ter a desvantagem de poder “capturar muita água”, não disponibilizando-a ao processo de geopolimerização (etapa de dissolução), o que parece acontecer quando da utilização de 10% de umidade. A adição de alumina neste caso, além de favorecer o fornecimento de “Al” ao sistema agiu como carga, provocando assim o aumento da resistência mecânica dos geopolímeros obtidos.

A baixa performance mecânica de algumas amostras está provavelmente associada a um insuficiente ataque dos precursores, conseqüentemente uma inadequada solubilização das espécies silicato e aluminato resultando na formação de uma quantidade insuficiente de aluminossilicato gel formado.

Tchakoute Kouamo et al. (2012) observou que a adição de 20% de alumina em geopolímeros a base de metacaulim com ativador hidróxido de sódio/silicato de sódio após 24hs de cura a temperatura ambiente, provocou um aumento na resistência dos corpos obtidos em 18,1%. Este aumento levou a obtenção de geopolímeros que apresentaram uma resistência de 52,9MPa na compressão, ou seja, cerca de 5MPa sob flexão.

Após a análise estatística dos resultados de resistência mecânica, foi realizada a caracterização das amostras. A fim de otimizar as caracterizações a serem realizadas, foram escolhidos alguns pontos do planejamento experimental, para caracterização física e microestrutural (DRX, Análise Química, Análise Térmica e Porosimetria), sendo estas as amostras dos pontos mais externos dos planejamentos, ou seja, as amostras E, F, G, H e I, destacadas na Figura 12.

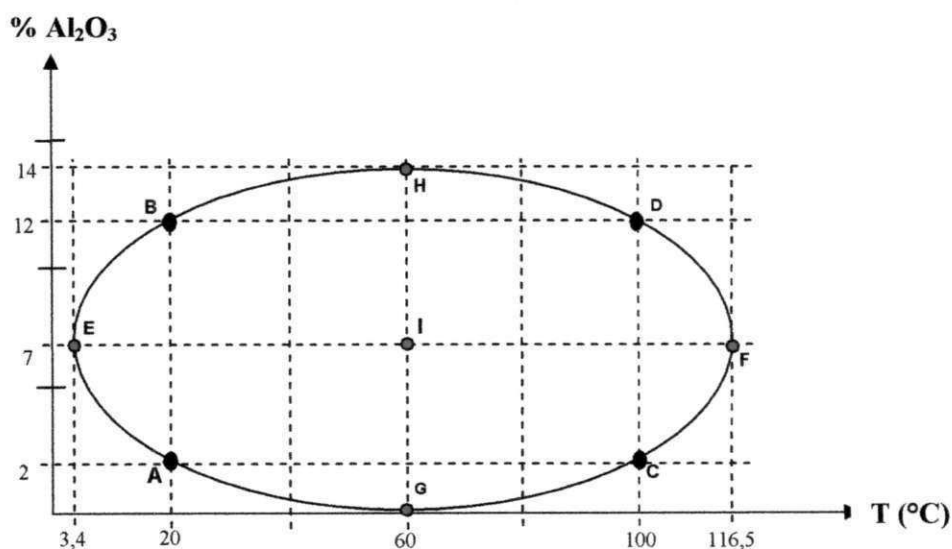


Figura 12 – Representação gráfica do planejamento experimental utilizado com as amostras a serem caracterizadas em destaque.

As Figuras 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 e 20 apresentam os difratogramas das amostras E, F, G, H e I para cada planejamento realizado. Os difratogramas de todas as amostras de geopolímeros são caracterizados pela presença de uma banda amorfa entre 15-40° (2θ) com um pico de alta intensidade de quartzo, alargado um pouco mais para a

direita, como destacado, em relação a banda característica do precursor metacaulim, incluído a fim de comparação. Esta banda indica a formação de fase alumino-silicato amorfo de materiais geopoliméricos (DE SILVA, 2008; BURCIAGA-DIAZ et al, 2011). Todos os difratogramas também mostram a presença de um pico característico de quartzo (3,33 Å) o que significa que este mineral não foi dissolvido totalmente durante a geopolimerização. Na formulação “G” não foi adicionada a alumina, logo esta apresenta apenas uma banda amorfa e o pico característico do quartzo em todos os casos.

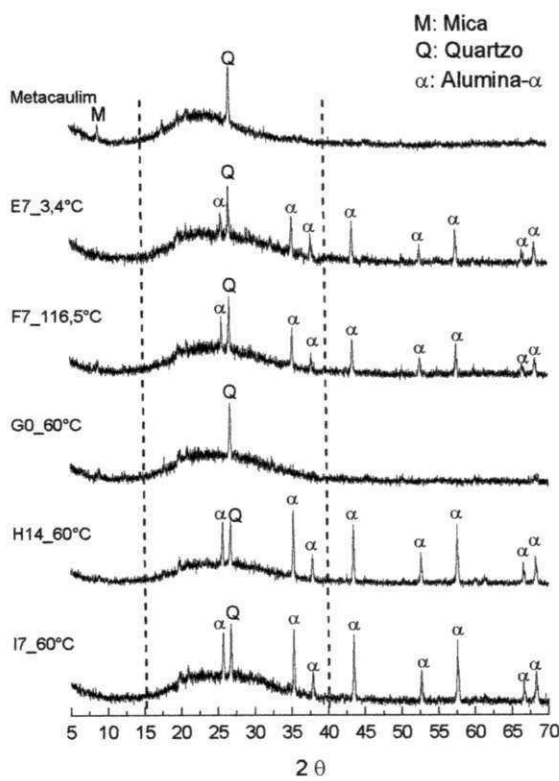


Figura 13- DRX para a condição AG10-24TP

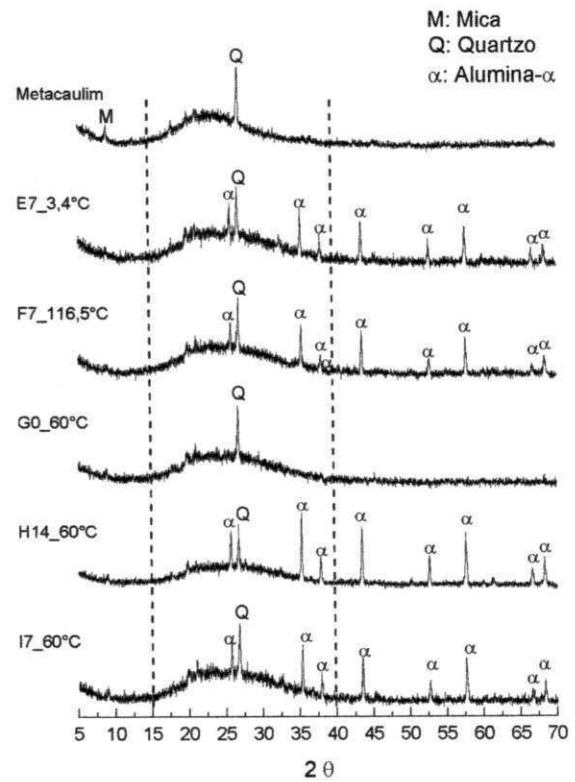


Figura 14- DRX para a condição AG10-24TA24TP

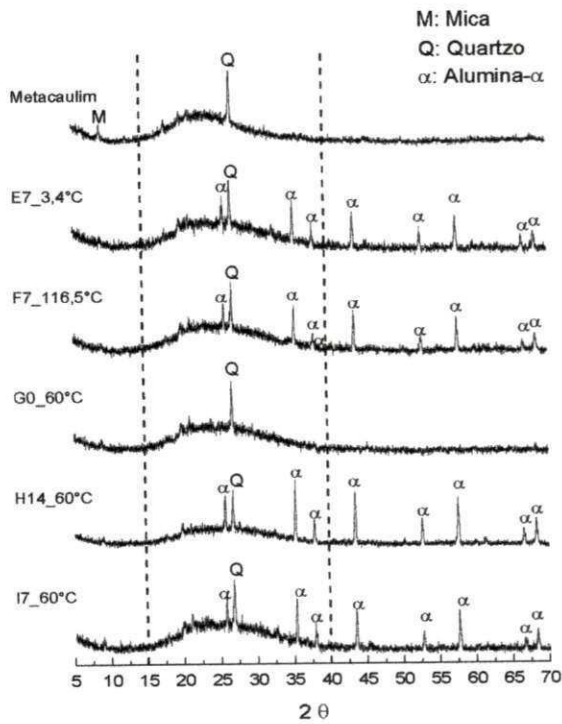


Figura 15- DRX para a condição
AG10-24TA48TP

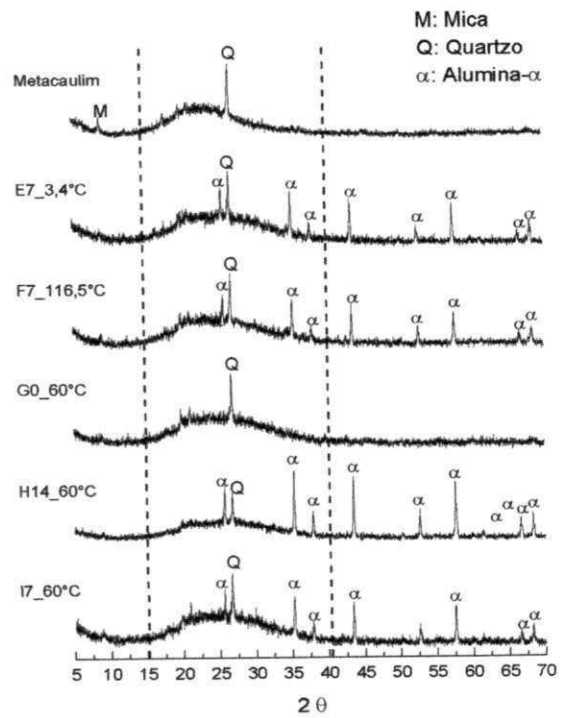


Figura 16- DRX para a condição
AG17-24TP

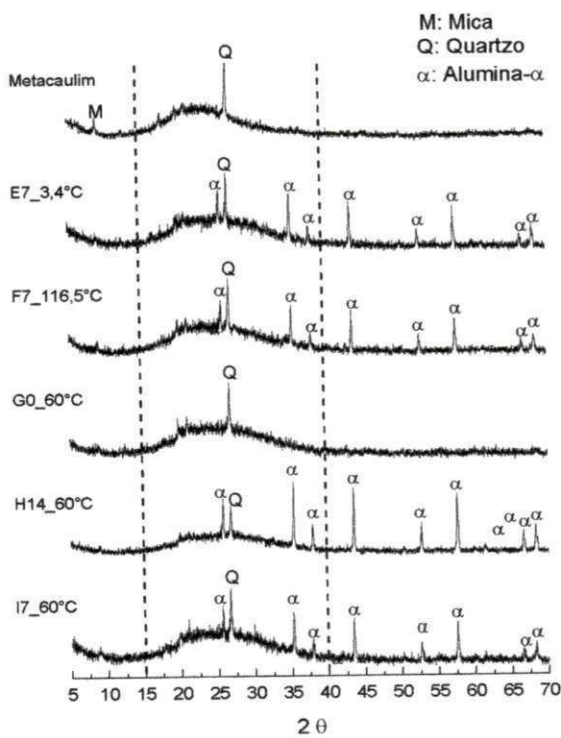


Figura 17- DRX para a condição
AG17-24TA24TP

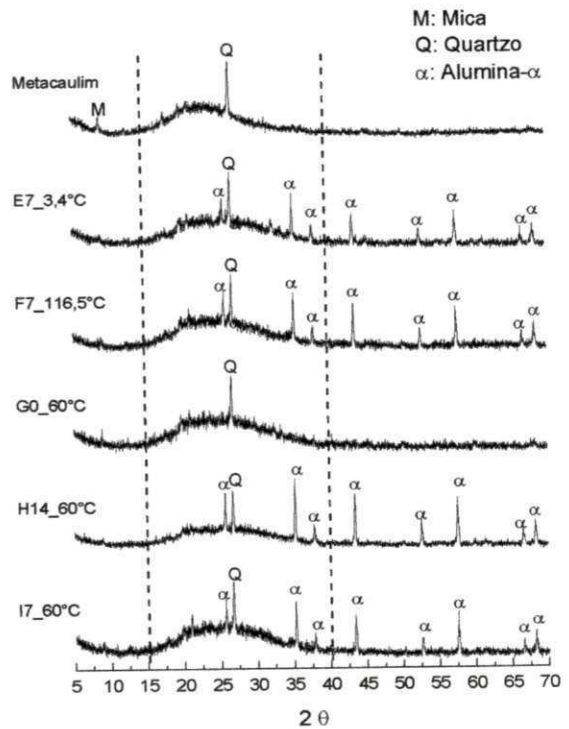


Figura 18- DRX para a condição
AG17-24TA48TP

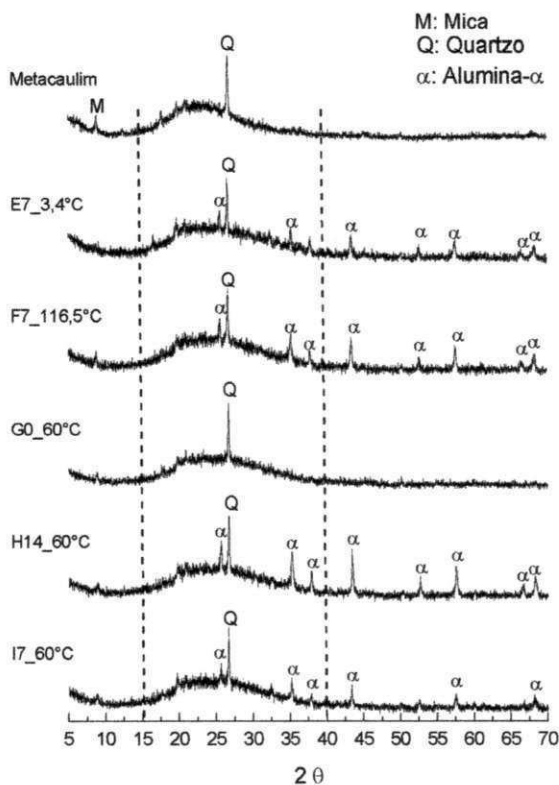


Figura 19- DRX para a condição AF10-24TP

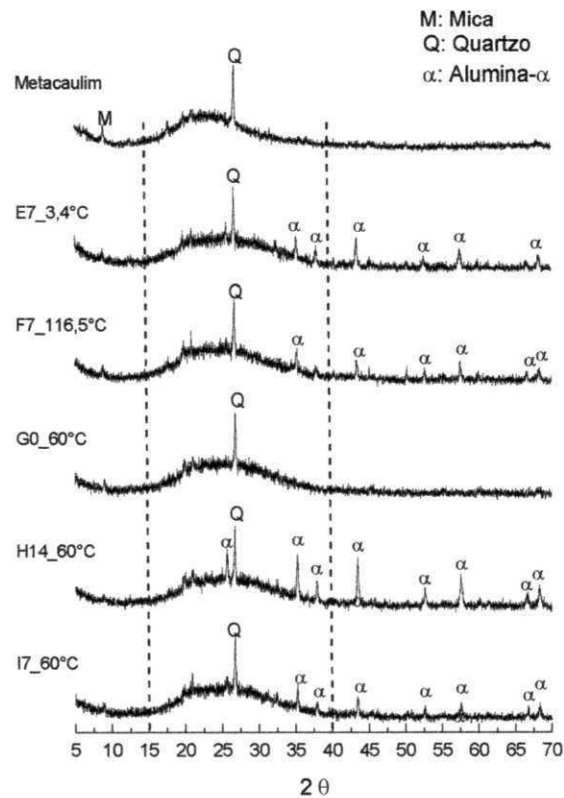


Figura 20- DRX para a condição AG17-24TA24TP

Considerando as condições de processamento com alumina grossa (Figuras 13-18), é possível perceber nos difratogramas dos produtos formados a presença de todos os picos característicos da alumina, todos os picos apresentam características de intensidades próximas. A adição de Alumina grossa não induziu a formação de nenhuma nova fase cristalina.

Os difratogramas das condições com alumina fina (AF10-24TP e AF17-24TA48TP) apresentam basicamente o mesmo comportamento e também não apresentando formação de novas fases cristalinas. Talvez um menor tamanho de partícula tenha influenciado a dissolução do alumínio favorecendo assim um melhor balanço Si/Al capaz de afetar a estrutura do geopolímero formado aliado a função de carga da Al_2O_3 presente na matriz geopolimérica, como já evidenciado em alguns estudos (LIN et al., 2009, KAMSEU et al., 2010). Esta melhor dissolução pode estar relacionada a diminuição da intensidade dos picos de alumina- α presentes para esta condição de processamento comparados ao difratograma original da alumina fina (Figura 6), principalmente para a condição AF17-24TA48TP (Figura 20), na qual, os

picos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ parecem ter diminuído bastante em relação as demais amostras chegando até mesmo a desaparecer como no caso do pico característico da distâncias interplanar de $3,34\text{\AA}$, ausentes nas amostras I e F desta condição. Provavelmente devido a facilidade de dissolução das espécies “Al” provocada pela diminuição do tamanho de partículas.

A Tabela 10 apresenta os resultados de análise química das amostras E, F, G, H e I para cada condição realizada, expressos na forma de óxidos. Estes resultados representam uma análise semi-quantitativa da composição e não é um indicador real da composição exata, mas representa uma aproximação da distribuição dos elementos na matriz geopolimérica.

Tabela 10 – Composição química das amostras para cada condição de processamento

	Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Outros	Si/Al	*Si/Al
AG10-24TP	E7_3,4°C	45,45	45,51	0,52	0,37	7,85	0,29	0,85	0,84
	F7_116,5°C	45,15	46,41	-	0,36	7,12	0,96	0,83	0,84
	G0_60°C	48,06	43,21	0,54	0,39	7,66	0,14	0,95	0,94
	H14_60°C	41,63	50,08	0,61	0,35	7,21	0,12	0,71	0,70
	I7_60°C	45,06	46,71	0,59	0,37	7,14	0,13	0,82	0,84
AG10-24TA24TP	E7_3,4°C	44,90	46,40	0,47	0,37	7,61	0,11	0,82	0,84
	F7_116,5°C	44,72	46,77	0,46	0,36	7,61	0,08	0,81	0,84
	G0_60°C	47,93	43,08	0,48	0,39	7,17	0,93	0,95	0,94
	H14_60°C	41,25	50,14	0,43	0,33	6,94	0,89	0,70	0,70
	I7_60°C	44,91	46,72	0,45	0,36	7,46	0,1	0,82	0,84
AG10-24TA48TP	E7_3,4°C	44,67	56,57	0,59	0,38	6,82	0,96	0,67	0,84
	F7_116,5°C	44,64	46,74	0,46	0,36	7,68	0,12	0,81	0,84
	G0_60°C	48,52	43,43	0,52	0,4	7,02	0,11	0,95	0,94
	H14_60°C	41,45	50,71	0,42	0,34	6,89	0,19	0,69	0,70
	I7_60°C	44,97	47,15	0,48	0,36	6,90	0,14	0,81	0,84
17	E7_3,4°C	45,35	46,04	0,49	0,4	6,78	0,94	0,84	0,84

	F7_116,5°C	43,55	47,04	0,45	0,35	7,55	1,06	0,79	0,84
	G0_60°C	47,83	43,03	0,48	0,41	7,39	0,86	0,94	0,94
	H14_60°C	41,5	49,78	0,43	0,34	7,05	0,9	0,71	0,70
	I7_60°C	44,54	46,65	0,45	0,36	6,93	1,07	0,81	0,84
AGI7-2424TATP	E7_3,4°C	45,09	46,96	0,46	0,36	7,01	0,12	0,82	0,84
	F7_116,5°C	45,22	46,89	0,46	0,36	6,94	0,13	0,82	0,84
	G0_60°C	47,86	42,87	0,50	0,41	7,49	0,87	0,95	0,94
	H14_60°C	40,72	51,13	0,41	0,33	7,26	0,15	0,68	0,70
	I7_60°C	44,60	46,38	0,46	0,36	7,37	0,83	0,82	0,84
AGI7-24TA48TP	E7_3,4°C	45,20	45,20	0,99	0,48	7,39	0,74	0,85	0,84
	F7_116,5°C	44,56	46,98	0,47	0,36	7,52	0,11	0,81	0,84
	G0_60°C	48,31	43,11	0,53	0,41	7,55	0,09	0,95	0,94
	H14_60°C	41,77	50,14	0,41	0,33	7,25	0,09	0,71	0,70
	I7_60°C	44,91	46,72	0,45	0,36	7,46	0,1	0,82	0,84
AFI0-24TP	E7_3,4°C	45,80	45,91	-	0,38	6,74	1,17	0,85	0,84
	F7_116,5°C	44,72	47,01	0,54	0,41	7,11	0,21	0,81	0,84
	G0_60°C	48,12	44,02	0,61	0,40	6,75	0,1	0,93	0,94
	H14_60°C	43,79	48,41	0,46	0,35	6,83	0,16	0,77	0,70
	I7_60°C	45,73	45,65	0,65	0,37	6,85	0,75	0,85	0,84
AFI7-24TA48TP	E7_3,4°C	44,40	45,95	0,86	0,36	7,84	0,6	0,82	0,84
	F7_116,5°C	45,89	44,61	0,48	0,36	7,67	0,99	0,87	0,84
	G0_60°C	48,37	43,03	0,51	0,4	7,54	0,15	0,96	0,94
	H14_60°C	43,75	48,02	0,46	0,34	7,31	0,12	0,77	0,70
	I7_60°C	45,63	45,35	0,47	0,36	7,73	0,46	0,86	0,84

Si/Al – Razão molar Si/Al observada após análise química por EDX; Si/Al* - Razão molar Si/Al calculada

A confiabilidade dos resultados de análise química pode ser representada pelas aproximações entre os valores calculados e medidos da razão Si/Al. Estas razões apresentam-se bem próximas umas das outras em relação aos valores calculados e os valores observados após a análise.

Em todas as composições analisadas de todas as condições, exceto para as formulações “G” tem-se em geral um maior teor de alumina do que de sílica em termos percentuais, devido à adição da alumina nestas matrizes, reduzindo assim a razão molar Si/Al. Quando o sistema apresenta alto teor de sílica, ou seja, uma maior razão Si/Al, mais espécies silicatos estão disponíveis para a reação de dissolução e condensação, resultando em silicatos oligômeros. A taxa de condensação entre espécies silicatos é mais lenta, sendo necessários tempos mais longos para que a reação ocorra. Por outro lado, com o excesso de Al_2O_3 , pode-se ter um aumento de espécies aluminato ($Al(OH)_4^-$) disponíveis da reação de dissolução promovendo uma taxa mais rápida de condensação entre as espécies ($Al(OH)_4^-$) e silicatos reduzindo o início da reação de geopolimerização (CHINDAPRASIRT et al, 2012).

Desta forma, comparando as amostras com uma maior e menor razão Si/Al (amostras “G” e “H” respectivamente), é possível observar que para todas as condições realizadas houve em geral um aumento na resistência mecânica com o tempo de cura, sendo mais claramente evidenciado para o grupo de condições obtidas com Al_2O_3 grossa a 10% de umidade. Formulações com maiores razões Si/Al necessitaram de um maior tempo de cura para promover a formação de corpos com maior resistência, enquanto que para menores razões Si/Al o tempo de cura não se mostrou tão influente sobre o desenvolvimento da resistência. Além disso, a adição de alumina provoca a redução da razão molar SiO_2/Al_2O_3 fornecida pelo material precursor obtendo geopolímeros com estrutura do tipo poli(sialato) (TCHAKOUTE KOUAMO et al., 2012; DE SILVA et al., 2007).

As Figuras 21 a 28 apresentam os resultados das análises termogravimétricas, suas derivadas e das análises térmicas, e a Tabela 11 apresenta um resumo das perdas de massa para as formulações E, F, G, H e I de todas as condições de processamento.

Analisando as curvas termogravimétricas de todas as condições de processamento (Figuras 21(a), 22(a), 23(a), 24(a), 25(a), 26(a), 27(a) e 28(a)) é possível perceber que as perdas de massa das amostras E, F, G, H e I foram respectivamente de 12,98%,

7,68%, 9,97%, 8,42% e 8,37% para o planejamento AG10-24TA; de 12,96%, 7,08%, 9,69%, 9,56% e 8,45% para o planejamento AG10-24TA24TP; de 10,03%, 6,03%, 8,18%, 9,37%, 9,49% para o planejamento AG10-24TA48TP; de 13,18%, 6,09%, 9,01%, 9,07%, 8,15% para o planejamento AG17-24TA24TP; de 13,05%, 7,26%, 9,40%, 9,97% e 9,18% para o planejamento AG17-24TA24TP; de 10,45%, 5,64%, 9,14%, 9,40% e 8,04% para o planejamento AG17-24TA48TP; de 11,57%, 7,98%, 9,32%, 7,37% e 7,15% para o planejamento AF10-24TP e de 10,23%, 6,22%, 9,03%, 8,85% e 9,67% para o planejamento AF17-24TA48TP. Estas variações de amostra para amostra estão diretamente relacionadas as diferenças de temperaturas de cura a qual foi submetida cada amostra. Observando as curvas TG/DTG, é possível observar que cada amostra (E, F, G, H e I) apresentou o mesmo comportamento para cada planejamento, ou seja, as perdas de massa ocorreram entre a faixa de 25°C a 250°C, com a presença de dois picos endotérmicos entre esta faixa. 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). Também pode-se observar que esta perda de massa esta associada a dois eventos claramente expressos pelas curvas DTG, e que podem ser também observados nas curvas DTA (Figuras 21-28(b)). As curvas DTA de todas as amostras apresentam dois picos endotérmicos característicos das perdas de massa, sendo o primeiro associado a água livre e água presente nos grande poros da estrutura gel e ocorre para as amostras “E” com máximo por volta de 44°C e para as outras amostras com pico máximo em cerca de 77°C. O segundo pico endotérmico, normalmente esta associado a perda de massa de outras fases formadas na síntese destes materiais (Bernal et al., 2011) ou até mesmo devido a destruição da fase gel formada. Ocorre com máximo em cerca de 77°C para a amostra E, 100°C para as amostras “G”, “H” e “I” e 170°C para as amostras “F”. Também foi observado a presença de picos exotérmicos em aproximadamente 890°C, que correspondem claramente a cristalização dos geopolímeros (Duxon et al., 2005) e não apresenta variação com a adição de $Al_2O_3-\alpha$.

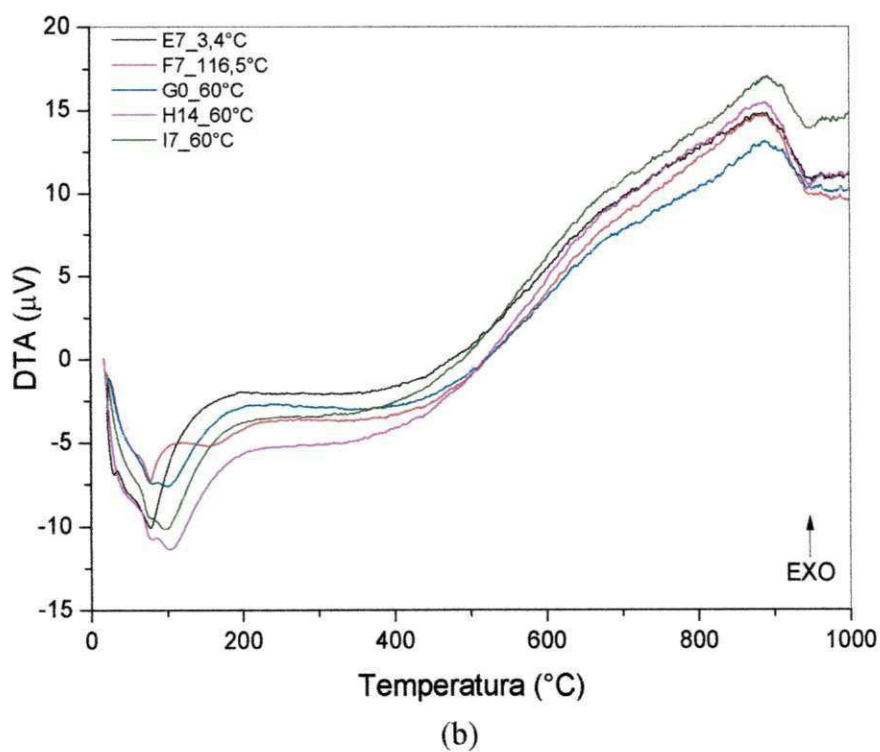
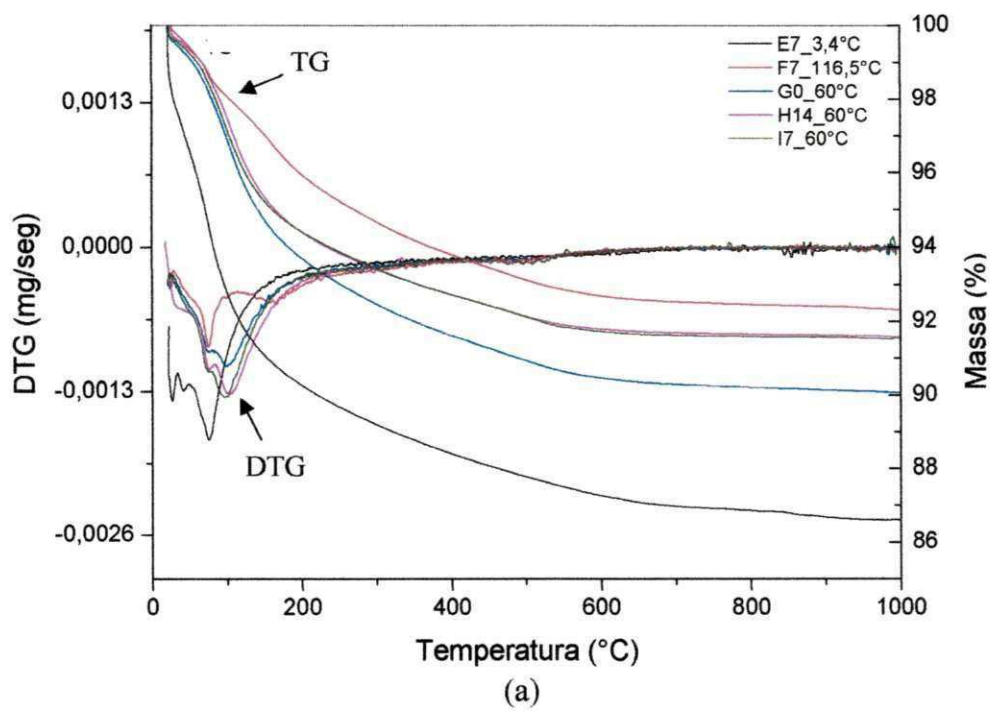
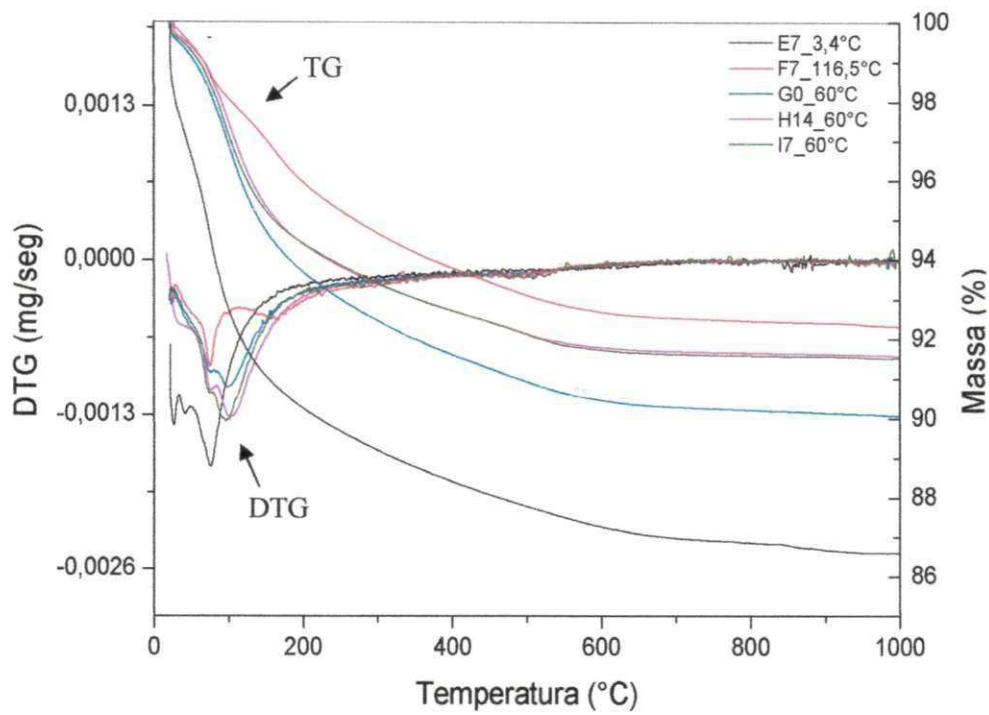
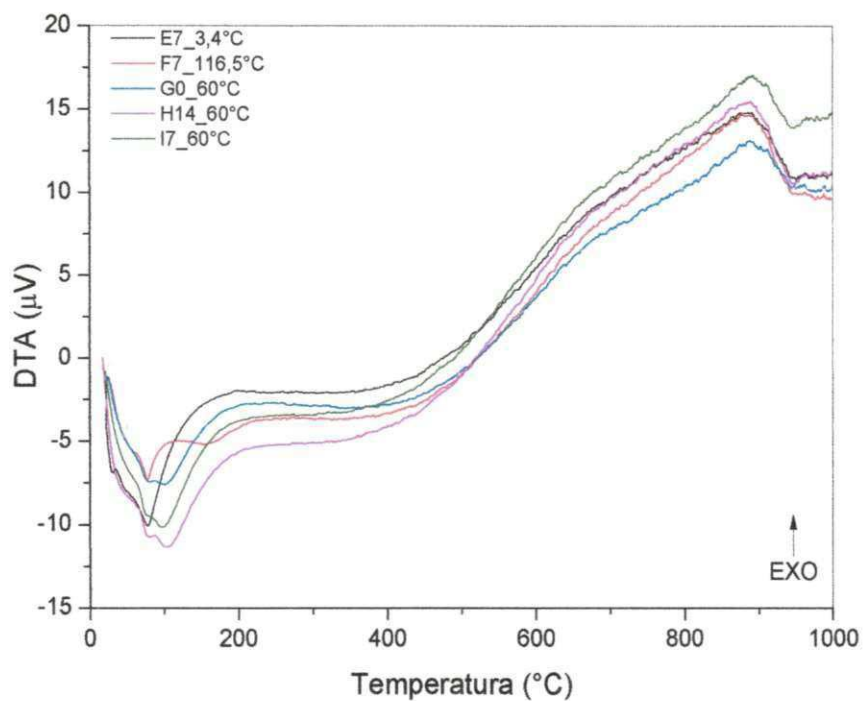


Figura 21 – Curvas TG/DTG (a) e DTA (b) das amostras E, F, G, H e I para a condição AG10-24TP.

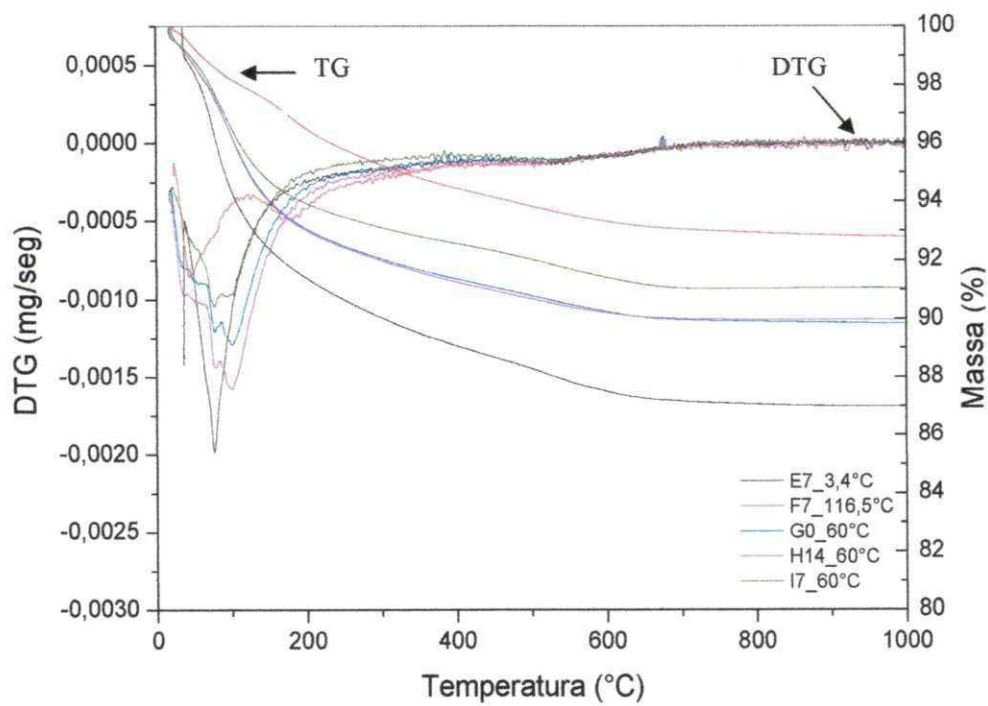


(a)

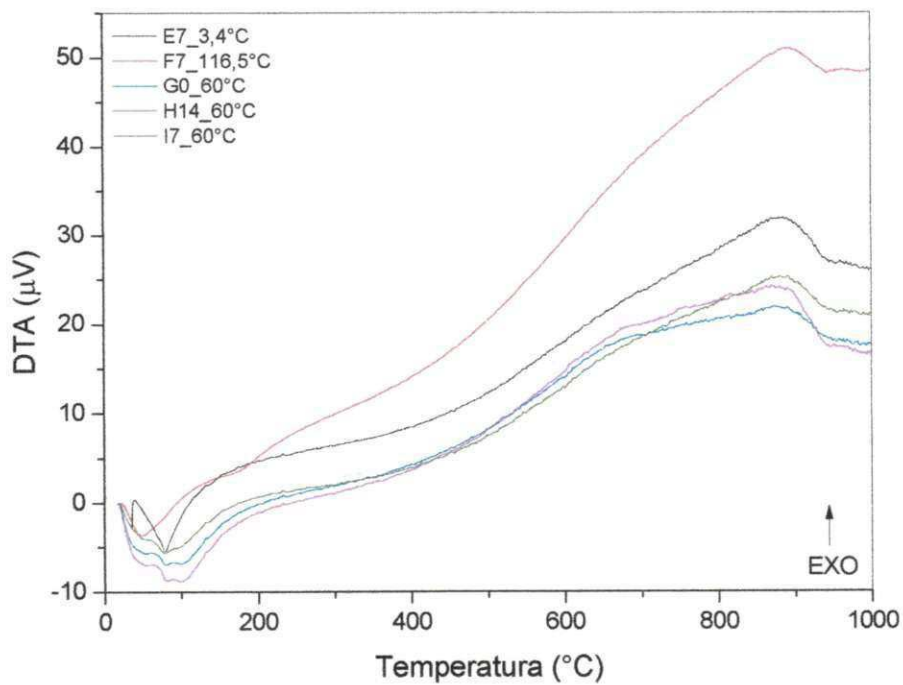


(b)

Figura 22 - Curvas TG/DTG (a) e DTA (b) das amostras E, F, G, H e I para a condição AG10-24TA24TP



(a)



(b)

Figura 23 - Curvas TG/DTG (a) e DTA (b) das amostras E, F, G, H e I para a condição AG10-24TA48TP.

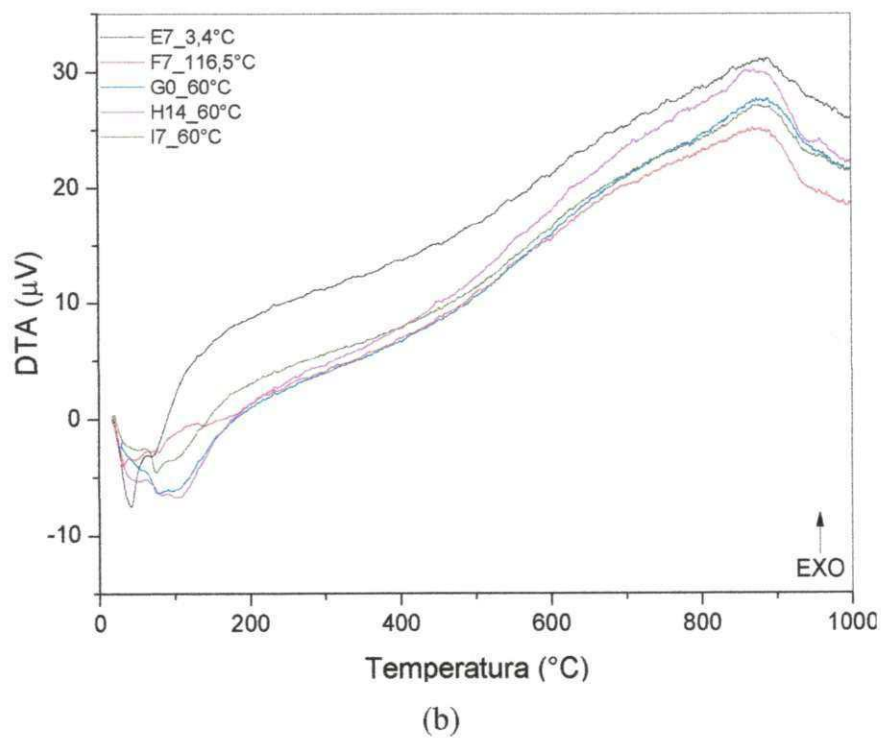
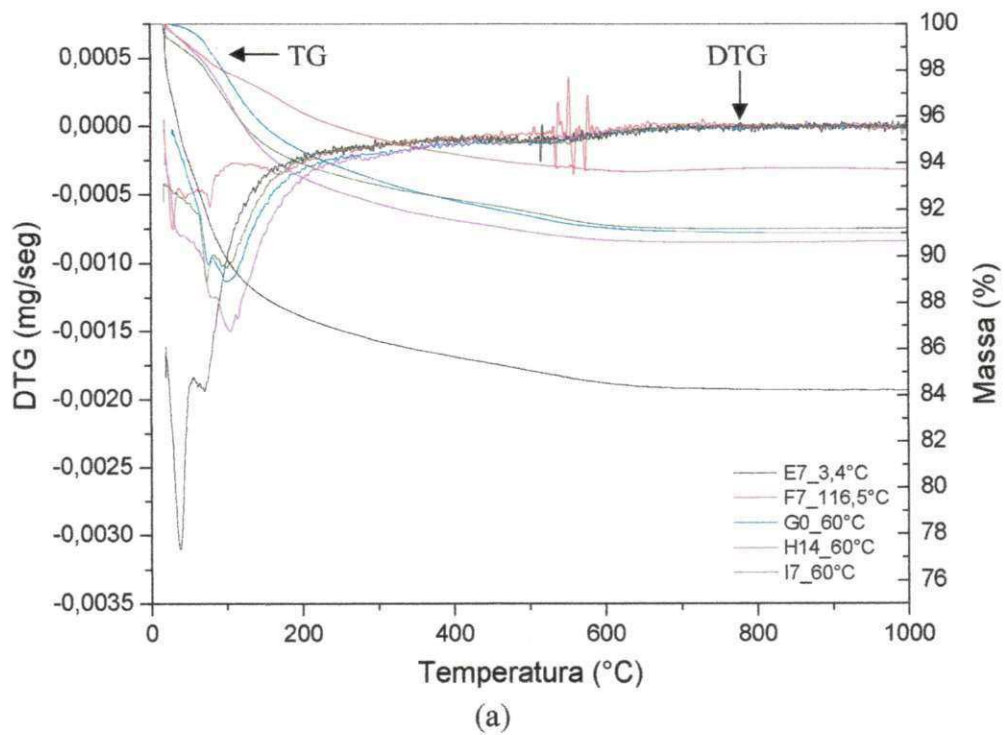


Figura 24 - Curvas TG/DTG (a) e DTA (b) das amostras E, F, G, H e I para a condição AG17-24TP

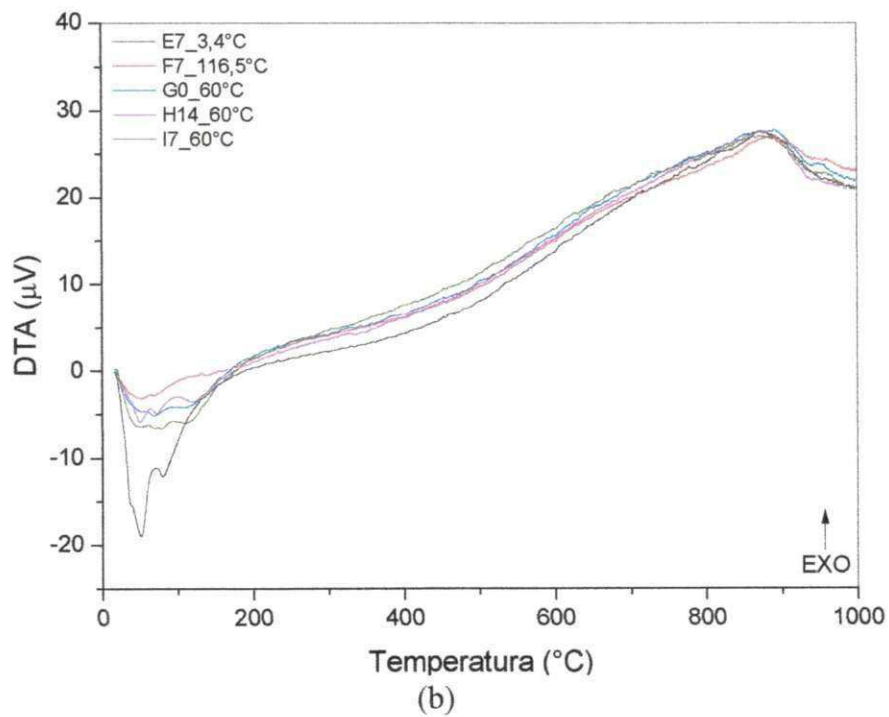
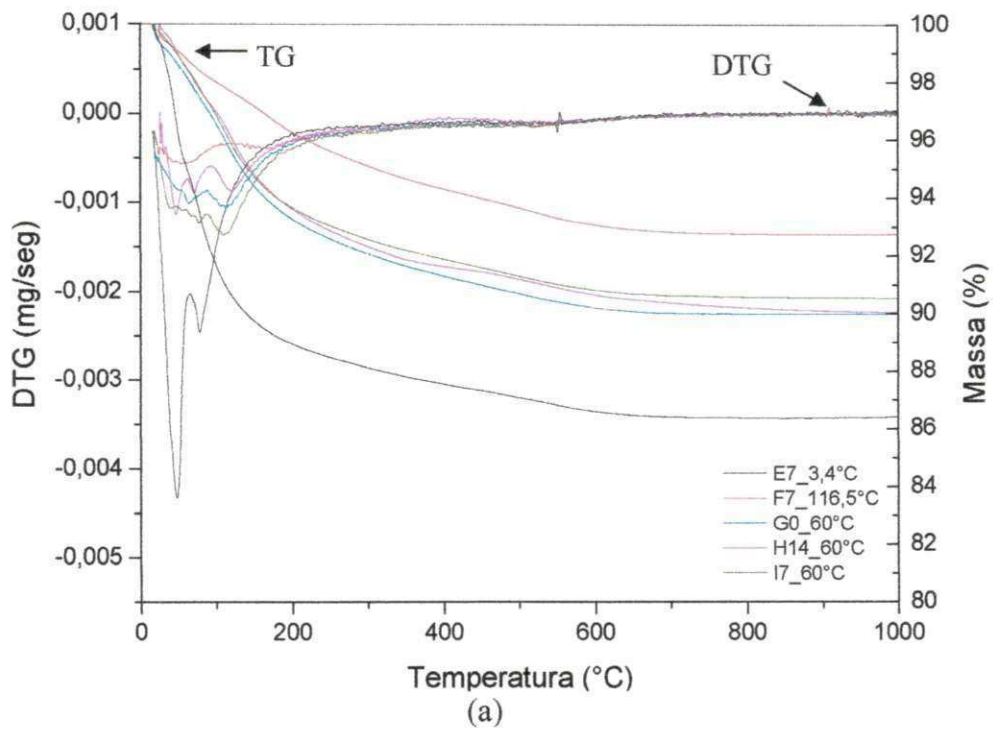


Figura 25 - Curvas TG/DTG (a) e DTA (b) das amostras E, F, G, H e I para a condição AG17-24TA24TP

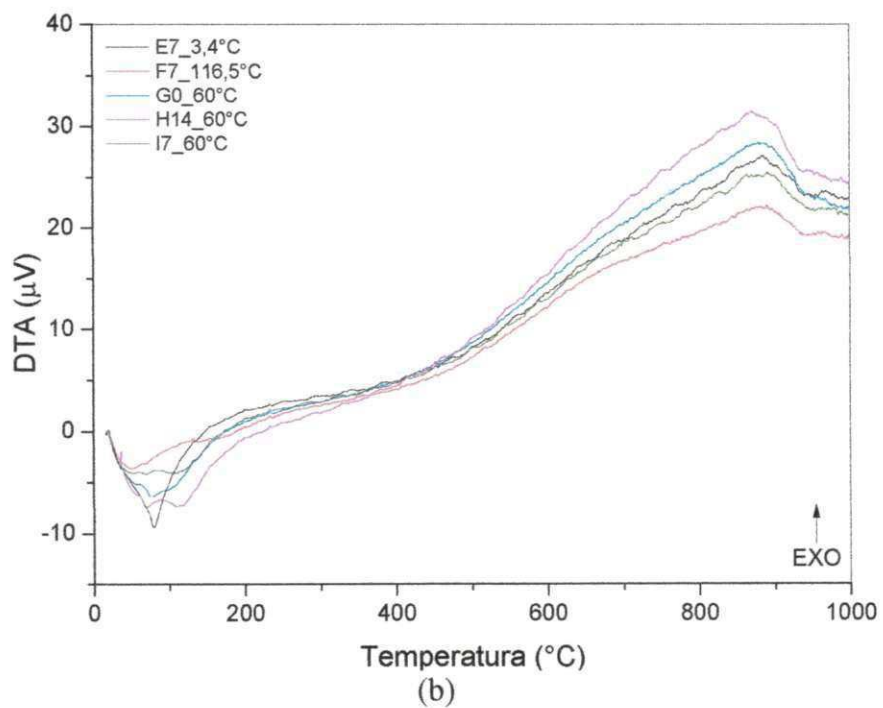
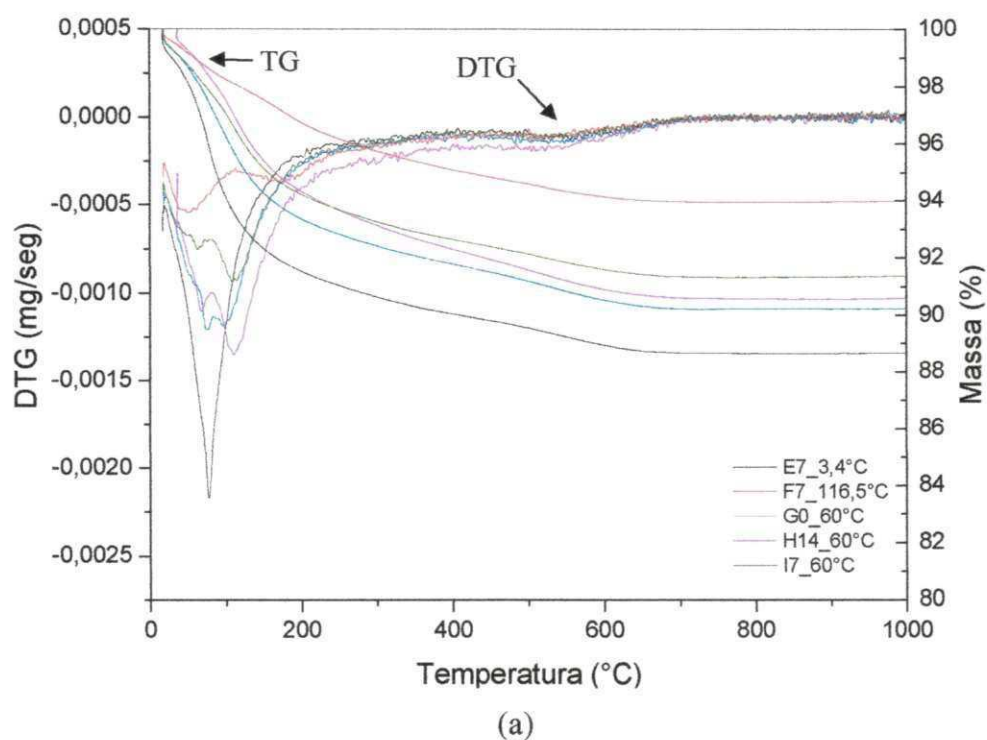
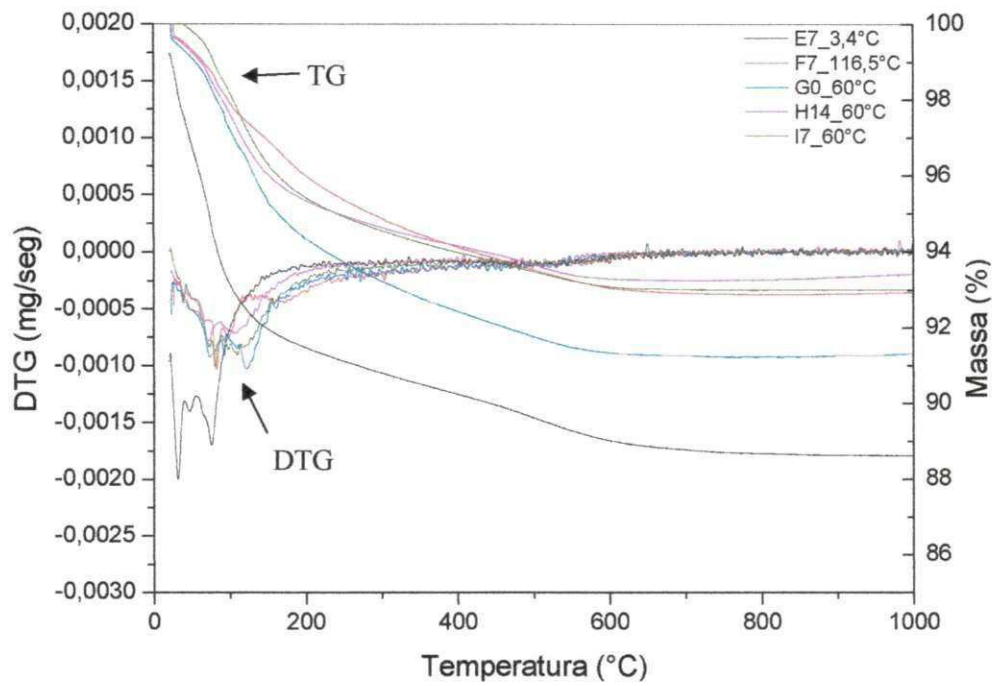
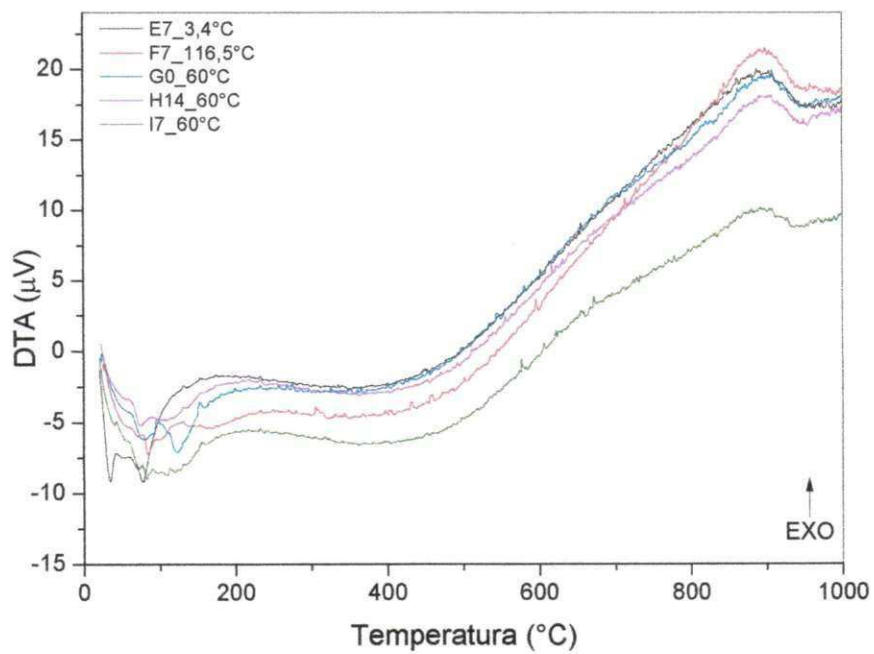


Figura 26 - Curvas TG/DTG (a) e DTA (b) das amostras E, F, G, H e I para a condição AG17-24TP48TP



(a)



(b)

Figura 27 - Curvas TG/DTG (a) e DTA (b) das amostras E, F, G, H e I para a condição AF10-24TP

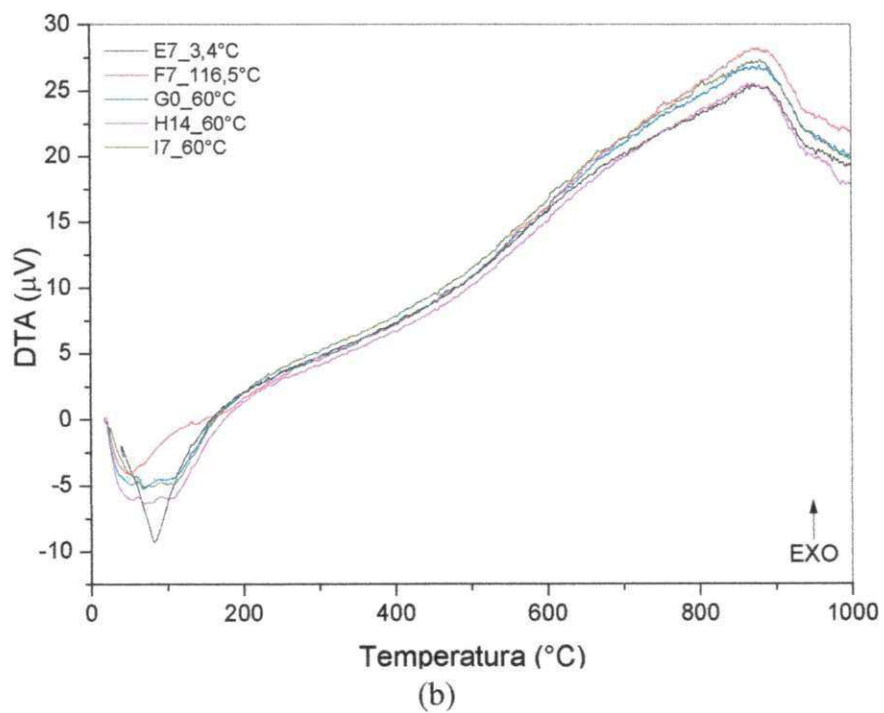
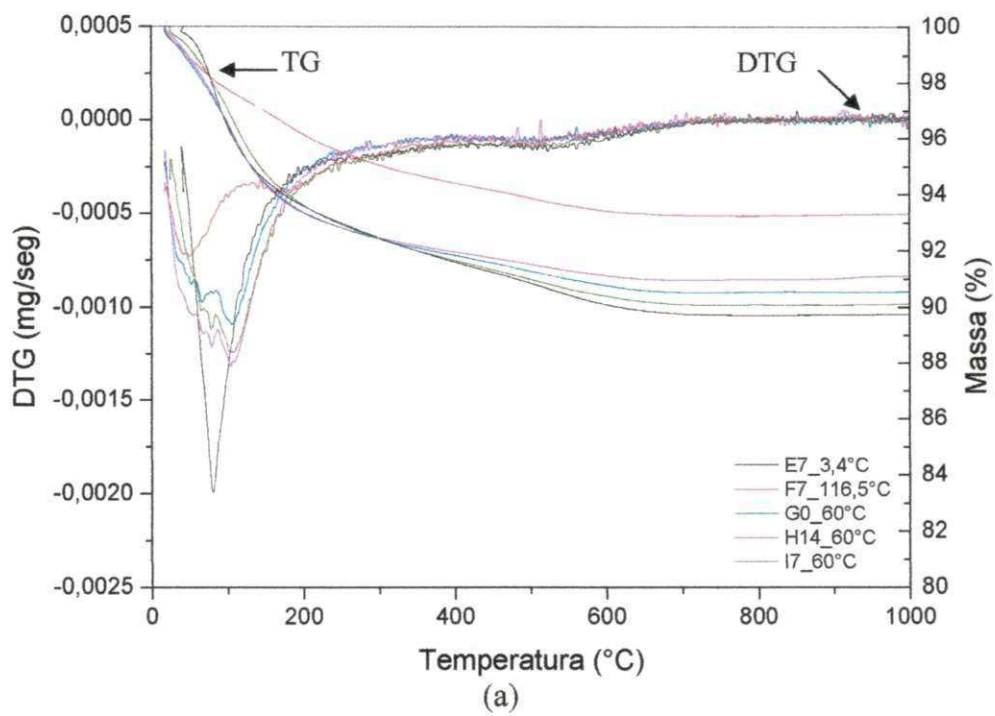


Figura 28 - Curvas TG/DTG (a) e DTA (b) das amostras E, F, G, H e I para a condição AF17-24TP48TP.

A Tabela 11 apresenta um resumo das perdas de massa para as formulações E, F, G, H e I de todos os planejamentos. Como pode ser observado, as amostras E e F foram as que apresentaram os maiores e menores valores de perda de massa respectivamente, enquanto as amostras “G”, “H” e “I” apresentaram perdas de massa próximas uma das outras. Desta forma é possível inferir que a temperatura de cura do sistema é um fator determinante na perda de massa associada a cada amostra, bem como a presença de uma maior ou menor quantidade de fase gel presente.

Tabela 11 - Valores das perdas de massas para todas as condições de processamento

Planejamento	Perda de massa (%)				
	E	F	G	H	I
AG10-24TP	12,9	7,7	9,9	8,4	8,3
AG10-24TA24TP	12,9	7	9,7	9,5	8,4
AG10-24TA48TP	10	6	8,1	9,3	9,4
AG17-24TP	13,2	6,1	9	9	8,1
AG17-24TA24TP	13	7,2	9,4	9,9	9,1
AG17-24TA48TP	10,4	5,6	9,1	9,4	8
AF10-24TP	11,6	7,9	9,3	7,3	7,1
AF17-24TA48TP	10,2	6,2	9,1	8,6	9,7

De maneira geral, observa-se que as faixas de temperaturas em que ocorrem os picos endotérmicos relacionados as perdas de massa para as amostras curadas em temperaturas a partir da temperatura ambiente, foram deslocados para maiores faixas de temperaturas com o aumento da temperatura de cura do sistema. Também pode ser observado que a amostra “F”, para todos os planejamentos, apresenta perda de massa associado a destruição da fase gel em temperaturas bem maiores que as amostras curadas em temperaturas menores. Provavelmente, a temperatura de cura de 116,7°C (amostra “F”) favorece a uma secagem brusca e intensa da fase gel formada, sendo necessárias maiores temperaturas para que o restante da fase gel ainda presente seja perdida. A incorporação de alumina ao sistema não provocou qualquer modificação sobre a perda de massa nem sobre a temperatura de cristalização dos geopolímeros.

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 para as

amostras é apresentado nas Figuras 29, 30 e 31 e o resumo dos resultados obtidos é apresentado na Tabela 12.

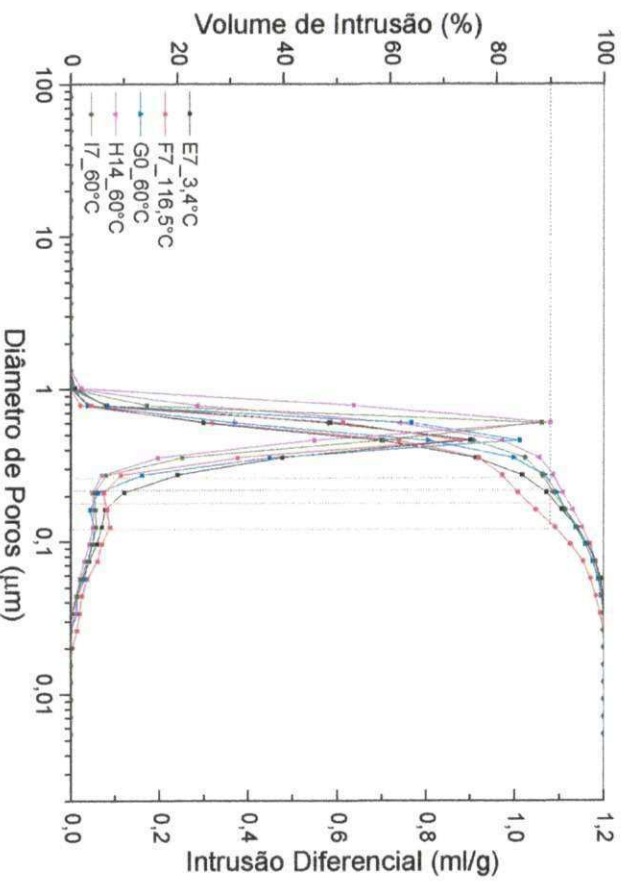


Figura 29 – Curvas de intrusão cumulativa e diferencial de mercúrio das amostras E, F, G, H e I para a condição AG10-24TP

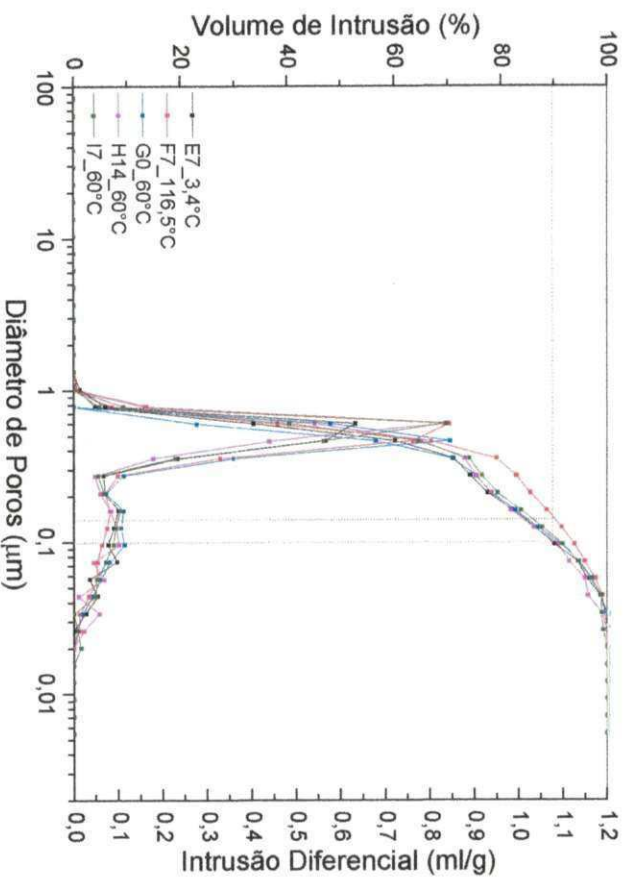


Figura 30 – Curvas de intrusão cumulativa e diferencial das amostras E, F, G, H e I para a condição AG17-24TA48TP

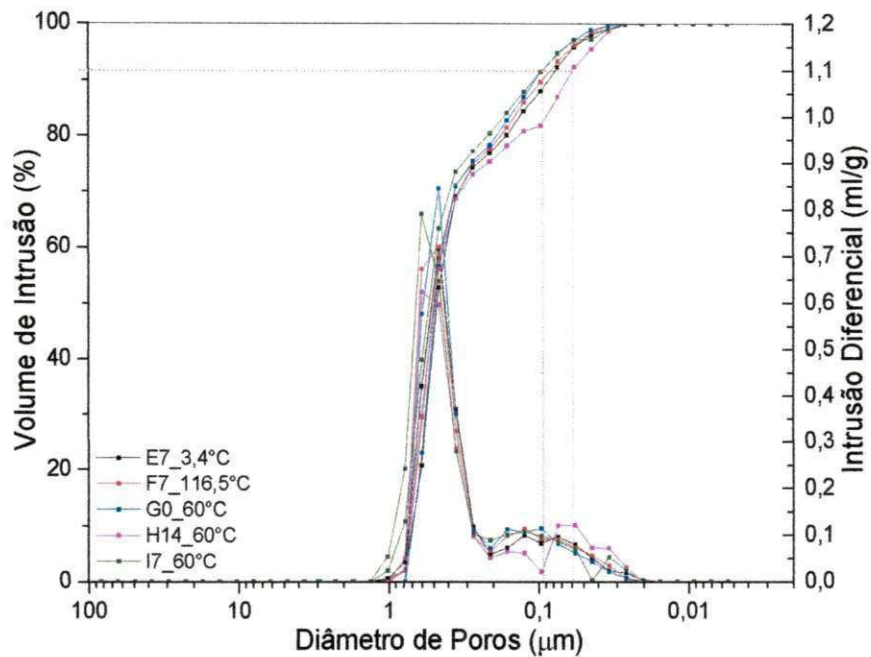


Figura 31 – Curvas de intrusão cumulativa e diferencial das amostras E, F, G, H e I para a condição AF17-24TA48TP

Observando as curvas de intrusão cumulativa e diferencial para a condição AG10-24TP (Figura 29) é possível perceber que as amostras “E”, “F”, “G”, “H” e “I” apresentaram, respectivamente, 10% dos poros com diâmetro inferior a 0,2 μ m, 0,15 μ m, 0,25 μ m, 0,30 μ m e 0,25 μ m. Para a condição AG17-24TA24TP a amostra “F” apresentou 10% dos poros com diâmetro inferior a 0,15 μ m enquanto que as amostras “E”, “G”, “H” e “I” apresentaram 90% dos poros com diâmetro inferior a aproximadamente 0,10 μ m. Para a condição com alumina fina (AF17-24TA48TP), percebe-se que as amostras “E”, “F”, “G”, “H” e “I” apresentaram, respectivamente, 10% dos poros com diâmetro inferior a aproximadamente 0,085 μ m, 0,095 μ m, 0,1 μ m, 0,065 μ m e 0,1 μ m. Relacionando os planejamentos obtidos, percebe-se que com a etapa de pré-cura e um maior tempo de cura há um aumento do número de poros com menores diâmetros. Esse aumento na quantidade (proporcional) de poros menores pode estar associado a variações na temperatura de cura. 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). Assim, analisando as Figuras 29 e 30, percebe-se que para a alumina grossa, variações nos parâmetros de cura provocaram a

obtenção de produtos com menores tamanhos de poros aumentando assim a resistência mecânica. Da mesma forma, comparando as Figuras 29 e 31, observa-se que as amostras obtidas com alumina fina também apresentaram produtos com menores diâmetros de poros, deslocando as curvas acumuladas mais para a direita. Por outro lado, analisando as Figuras 30 e 31 é possível perceber que a adição de alumina fina afetou a distribuição de poros para a amostra curada na temperatura mais alta do planejamento (F7_116,5°C).

É notória a influência dos parâmetros de cura na síntese destes materiais levando a obtenção de produtos com menores tamanho de poros e proporcionando assim, a melhora das propriedades mecânicas, como pode ser verificada comparando os resultados obtidos com alumina grossa e fina para diferentes teores de umidade e tempos de cura.

Tabela 12 – Resumo dos resultados da porosimetria

Planejamento	Amostra	Porosidade Total (%)	Diâmetro médio de poros (área - μm)	Volume total de intrusão (ml/g)
AG10-24TP	E7_3,4°C	42,35	0,35	0,30
	F7_116,5°C	40,29	0,20	0,28
	G0_60°C	42,15	0,39	0,31
	H14_60°C	42,49	0,47	0,32
	I7_60°C	40,19	0,44	0,29
AG17-24TA48TP	E7_3,4°C	36,81	0,13	0,24
	F7_116,5°C	42,33	0,20	0,30
	G0_60°C	47,97	0,14	0,28
	H14_60°C	36,65	0,11	0,25
	I7_60°C	38,06	0,13	0,26
AF17-24TA48TP	E7_3,4°C	37,92	0,10	0,25
	F7_116,5°C	40,05	0,12	0,28
	G0_60°C	47,97	0,14	0,28
	H14_60°C	38,06	0,07	0,25
	I7_60°C	55,15	0,12	0,31

Observando os resultados obtidos para a porosidade total, não é possível correlacioná-los com os resultados do módulo de ruptura, na qual percebe-se que apesar

da amostra E7_3,4°C em cada planejamento, apresentar menores valores de resistência mecânica este fato não implicou em um maior valor de porosidade. Nem a etapa de pré-cura nem adição de alumina alteraram a porosidade total dos sistemas, não sendo possível observar de forma clara o efeito de “filler” da alumina (tal como suposto anteriormente quando do uso da alumina fina). Sendo assim, as melhoras de resistência encontradas quando da adição de alumina fina (Figura 11 (h)), sobretudo para curas acima da temperatura ambiente, não estão relacionadas ao efeito de “filler” nem a mudanças na razão Si/Al (que segundo a literatura prejudicam a resistência) mas acredita-se que este fato esteja relacionado a uma melhora na interface da matriz e do particulado, já que a alumina por ser facilmente dissolvida (ou pelo menos superficialmente) pode provocar a formação de uma interface resistente atuando como reforço no material. Comportamentos de reforço deste tipo, devido a interfaces muito resistentes, são observados em vários materiais cerâmicos, inclusive em porcelanas contendo alumina (CHINELATTO & SOUZA, 2004; IQBAL & LEE, 1999; CAM & SENAPATI, 1998).

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que:

- Os precursores utilizados apresentaram teores de sílica e alumina compatíveis aos necessários a obtenção de produtos geopoliméricos;
- O teor de alumina adicionado não apresentou influência, estatisticamente significativa a um nível de 95% de confiança, sobre os resultados de resistência quando do uso de alumina grossa e 10% de umidade, porém a 17% este efeito foi positivo;
- Quando do uso da alumina fina a temperatura foi um fator determinante e estatisticamente significativo a um nível de 95%, no comportamento mecânico do material;
- A utilização de alumina fina provocou um aumento de 50% para os valores mais altos de resistência mecânica (AG10-24TP e AF10-24TP);
- A influência positiva da temperatura foi um fator determinante no comportamento mecânico dos produtos obtidos em todos os planejamentos;
- As condições de cura têm influência no comportamento mecânico independentemente do tipo de alumina utilizado;
- O aumento do teor de umidade associado a um maior tempo de cura, no caso dos planejamentos obtidos com alumina fina, provocaram uma aumento de 100% na resistência mecânica dos produtos obtidos, em relação as mesmas condições com alumina grossa;
- Não foi observada correlação direta entre a porosidade total dos produtos obtidos com o aumento/diminuição da resistência mecânica, eliminando assim o efeito de “filler” da alumina;
- Para os sistemas analisados, sobretudo para alumina fina, acredita-se que esta alumina parcialmente dissolvida teve um papel de reforço dentro da matriz provocando assim o aumento da resistência dos produtos obtidos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a utilização de outros tipos de precursores na obtenção de geopolímeros por prensagem uniaxial;
- Verificar a influência do aumento do teor de umidade da massa, para teores de 20 ou 25% a fim de facilitar ainda mais a dissolução de espécies Si e Al, sobre as propriedades mecânicas;
- Estudar o efeito de outros ativadores tais como, silicatos de sódio e potássio e hidróxido de sódio bem como suas misturas (hidróxidos + silicatos) sobre o comportamento mecânico de geopolímeros obtidos por prensagem uniaxial;
- Variar a concentração do ativador alcalino utilizado;
- Investigar o efeito nas propriedades termomecânicas de produtos sintetizados com alumina submetidos a tratamento térmico;
- Trabalhar com maiores razões Si/Al, líquido/sólido a fim de verificar sua influência em corpos moldados por prensagem;
- Utilizar a técnica de caracterização por microscopia eletrônica de varredura para comprovar a influência da alumina, agindo a fim de melhorar a interface geopolímero-alumina bem como para verificar presença de fase gel e de morfologia de poros nos geopolímeros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMÂNDIO TEIXEIRA PINTO. **Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metacaulino**. Tese de Doutorado, Universidade do Minho – Guimarães, 2004.

AMBROISE, J.; MAXIMILIEN, S.; PEAR, J. **Properties of metakaolin blended cements**. *Advanced Cement Based Materials* 1: 161–168, 1994.

AHMARI, S.; ZHANG, L.; ZHANG, J. **Effects of activator type/concentration and curing temperature on alkali-activated binder based on copper mine tailings**. *Journal Material Science* 47:5933–5945, 2012.

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

BARBOSA, V.F.F. e MACKENZIE, K.J.D. **Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate**. *Materials Research Bulletin*. 38(nº2): 319–331, 2003.

BERNAL, S.A., RODRIGUEZ, E.D.; GUTIERREZ, R.M.; GORDILLO, M.; PROVIS, J.L. **Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends**. *Journal Materials Science*, 46:5477–5486, 2011.

BERNAL, S.A.; RODRIGUEZ, E.D.; DE GUTIERREZ, R.M.; PROVIS, J.L.; DELVASTO, S. **Activation of metakaolin/slag blends using alkaline solutions based on chemically modified silica fume and rice husk ash**. *Waste and Biomass Valorization*, 3: 99-108, 2012.

BOX, G. E. P. & WETZ, J. Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function. University of Wisconsin Technical Report, (n° 9) 1973.

BRECK, D.W. Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use, Chemistry materials. Editora John Wiley & Sons Inc, New York, 1973.

BURCIAGA-DIAZ, O.; ESCALANTE-GARCIA, J. I.; GOROKHOVSKY, A. Geopolymers based on a coarse low-purity kaolin mineral: Mechanical strength as a function of the chemical composition and temperature. Cement & Concrete Composites, 34: 18-24, 2012.

CAM, W. M. & SENAPATI, U. Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior. Journal of the American Ceramic Society, 81 (n°1): 3-20, 1998.

CHENG, T.W.; CHIU, J.P. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. Minerals Engineering, 16: 205–210, 2003.

CHINELATTO, A. L. & SOUZA, D. P. F. Porcelanas elétricas aluminosas: Parte I - Revisão da literatura. Cerâmica 50: 62-68, 2004.

CHINDAPRASIRT, P.; DE SILVA, P.; SAGOE-CRENTSIL, K.; HANJITSUWAN, S. Effect of SiO₂ and Al₂O₃ on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems. Journal Material Science, 47:4876–4883, 2012.

CIOFFI, R.; MAFFUCCI, L.; SANTORO, L. Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue. Resources, Conservation and Recycling, 40 (n°1): 27-38, 2003.

COMRIE, D.C.; KRIVEN, W.M. Composite cold ceramic geopolymer in a refractory application. Ceramic Transactions, 153: 211-225, 2003.

CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. **Alkali activation of fly ashes. Part I: effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products.** JOURNAL OF CEMENT AND CONCRETE COMPOSITION 84: 2048-2054, 2005.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. **Alkali activation of fly ashes. Part III. Effect of curing conditions on reaction and its graphical description.** Fuel 89: 3185- 92, 2010.

DAVIDOVITS, J. **Synthetic mineral polymer compound of the silico-aluminates family and preparation process.** US Patent 4.472.199, 1984.

DAVIDOVITS, J. **Ancient and Modern Concretes: What is the Real Difference.** Concrete International, 9 (n°12): 23-35, 1987.

DAVIDOVITS, J. **Soft Mineralurgy and Geopolymers.** Paper presented at the Geopolymer '88, First European Conference on Soft Mineralurgy, Compiègne, France, 1988a.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry and Properties.** Paper presented at the Geopolymer '88, First European Conference on Soft Mineralurgy, Compiègne, France, 1988b.

DAVIDOVITS, J. **Properties of Geopolymeric Cements.** Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, 131-149, 1994.

DE SILVA, P.; SAGOE-CRENSIL, K.; SIRIVIVATNANON, V. **Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂.** Cement and Concrete Research, 37: 512-518, 2007.

DE SILVA, P. & SAGOE-CRENTSIL K. **The effect of Al and Si on setting and hardening of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ geopolymer systems.** *Journal of the Australian Ceramics Society*, 44: 39-46, 2008.

DUXSON, P.; PROVIS, J.L.; LUKEY, G.C. **Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties.** *Colloids and Surface A: Physicochemical Engineering Aspects*, 269: 47-58, 2005.

DUXSON, P.; LUKEY, G.C; VAN DEVENTER, J. S. J. **Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352: 5541-5555, 2006.

DUXSON, P.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PROVIS, J.L.; LUKEY, G.C; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Geopolymer Technology: the current state of the art.** *Journal of Materials Science*, 42: 2917-2933, 2007.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A., PALOMO, A. **Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model.** *Cement and Concrete Research*, 35: 1204-1209, 2005.

GITZEN, W. H. **Alumina as a Ceramic Material.** The American Ceramic Society, 1976.

GLUKHOVSKY, V.D.; ROSTOVSKAJA, G.S.; RUMYNA, G.V. **HIGH STRENGTH SLAG ALKALINE CEMENTS.** IN: PROCEEDINGS OF THE SEVENTH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 3: 164-168, 1980.

HARDJITO, D.; WALLAH, S. E.; SUMAJOUW, D. M. J.; RANGAN, B. V. **Properties of geopolymer concrete with fly ash source material: effect of mixture composition.** In: *Seventh CANMET/ACI international conference on recent advances in concrete technology*, Las Vegas, USA, 2002.

HARDJITO, D.; WALLAH, S.E.; SUMAJOUW, D.M.J.; RANGAN, B.V. **On The Development of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete.** ACI Materials Journal, 101 (n°1), 2004.

HEAH, C. Y.; KAMARUDIN, H.; MUSTAFA AI BAKRI, A.M; BINHUSSAIN, M.; LUQMAN, M.; KHAIRUL NIZAR, I.; RUZAIDI, C.M.; LIEW, Y.M. **Effect of Curing Profile on Kaolin-based Geopolymers.** Physics Procedia 22: 305-311, 2011.

HUANG, Y.; MINFANG, H. **The influence of α -Al₂O₃ addition on microstructure, mechanical and formaldehyde adsorption properties of fly ash-based geopolymer products.** Journal of Hazardous Materials, 193: 90-94, 2011.

HUDSON, L K.; MISRA, C.; PERROTTA, A.J.; WEFERS, K.; WILLIAMS, F.S.. **Aluminum Oxide.** Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000.

IQBAL, Y. & LEE, W. E. **Fired Porcelain Microstructures Revisited.** Journal of the American Ceramic Society, 82 (n°12): 3584-3590, 1999.

KAMSEU, E.; RIZZUTI, A.; LEONELLI, C.; PERERA, D. **Enhanced thermal stability in K₂O-metakaolin-based geopolymer concretes by Al₂O₃ and SiO₂ fillers addition.** Journal Material Science, (45):1715-1724, 2010.

KHALE, D. & CHAUDHARY, R. **Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review.** Journal Material Science, (n°42):729-746, 2007.

KHALIL, M. Y., MERZ, E. **Immobilisation of intermediate-level wastes in geopolymers.** Journal of Nuclear Materials, 211: 141-148, 1994.

KOSTUCH, J.A.; WALTERS, G.V.; JONES, T.R. **High performance concrete containing metakaolin – a review.** Concrete, 1799-1811, 1993.

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. **Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry.** Mineral Engineering, 20: 1261-1277, 2007.

LEMOUGNA, P. N.; MACKENZIE, K. J. D.; CHINJE MELO, U. F. **Synthesis and thermal properties of inorganic polymers (geopolymers) for structural and refractory applications from volcanic ash.** Ceramics International, 37: 3011-3018, 2011.

LEE, W.K.W.; VAN DEVENTER, J.S.J. **The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers.** Colloids and Surfaces A, 211: 115–126, 2002.

LIN, T. S.; JIA, D. C.; HE, P. G.; WANG, M. R. **Thermo-mechanical and Microstructural Characterization of Geopolymers with α -Al₂O₃ Particle Filler.** Int J Thermophys, 30:1568–1577, 2009.

LIZCANO, M.; SOO KIM, H.; BASU, S.; RADOVIC, M. **Mechanical properties of sodium and potassium activated metakaolin-based geopolymers.** Journal of Materials Science, 47: 2607–2616, 2012.

LLOYD, R.R.; PROVIS, J.L.; VAN DEVENTER, J.S.J. **Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 2: the gel binder.** Journal of Materials Science, 44: 620-631, 2009.

LLOYD, N.A. e RANGAN, B.V. **Geopolymer Concrete with Fly Ash.** Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies. Università Politecnica delle Marche, Ancona-Italy, 2010.

MELO, L. G. A. **Síntese e caracterização de geopolímeros contendo filitos.** Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais do Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2011.

MUÑIZ-VILLARREAL, M. S.; MANZANO-RAMÍREZ, A.; SAMPIERI-BULBARELA, S.; RAMÓN GASCA-TIRADO, J.; REYES-ARAIZA, J. L.; RUBIO-ÁVALOS, J. C.; PÉREZ-BUENO, J. J.; APATIGA, L. M.; ZALDIVAR-CADENA, A.; AMIGÓ-BORRÁS, V. **The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer.** *Materials Letters* 65: 995- 998, 2011.

MUSTAFA AL BAKRI, A. M.; KAMARUDIN, H.; BINHUSSAIN, M.; KHAIRUL NIZAR, I.; ZARINA, Y.; RAFIZA, A. R. **The effect of curing temperature on physical and chemical properties of geopolymers.** *Physics Procedia* 22: 286-291, 2011.

PALOMO, A., GLASSER, F.P. **Chemically-bonded Cementitious Materials Based on Metakaolin.** *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, 91: 107-112, 1992.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M.W.; BLANCO, M.T. **Alkali-activated fly ashes. A cement for the future.** *Cement and Concrete Research*, 29: 1323-1329, 1999.

PAVEL ROVNANIK. **Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer.** *Construction and Building Materials*, 24: 1176-1183, 2010.

RATTANASAK, U.; CHINDAPRASIRT, P. **Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer.** *Minerals Engineering* 22: 1073–1078, 2009.

SAGOE-CRENTSIL, K.; WENG, L. **Dissolution Processes, Hydrolysis and Condensation Reactions During Geopolymer Synthesis: Part II. High Si/Al Ratio Systems.** *Journal Of Materials Science*, 42 (nº9): 3007-3014, 2007.

SILVA, F. J. **Reforço e Fratura em Compósitos de Matriz Álcali-ativada.** Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais. Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2000.

TCHAKOUTE KOUAMO, H.; ELIMBI, A.; MBEY, J.A.; NGALLY SABOUANG, C.J.; NJOPWOUO, D. **The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymer products: A comparative study.** Construction and Building Materials, 35: 960-969, 2012.

TORGAL, F. P., **Desenvolvimento de ligantes obtidos por ativação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira.** Tese de Doutorado em Engenharia Civil, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2007.

VAN JAARSVELD J.S;G.; VAN DEVENTER, J.S.J.; LORENZEN L. **Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized fly ash.** Metallurgical and Materials Transactions, 29B: 283-291, 1998.

VAN JAARSVELD, J.G.S.; VAN DEVENTER, J.S.J. **Effect of the alkali metal activator on the properties of fly-ash based geopolymers.** Industrial and Engineering Chemistry Research, 38 (n°10): 3932-3941, 1999.

VAN JAARSVELD, J.G.S. **The physical and chemical characterisation of fly ash based geopolymers.** PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia, 2000.

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: 63-73, 2002.

VAGELIS G. PAPADAKIS. **Effect of fly ash on Portland cement systems: Part II. High-calcium fly ash.** Cement and Concrete Research, 30 (n°10): 1647-1654, 2000.

XU, H. & VAN DEVENTER, J. **The Geopolymerisation of Natural Aluminosilicates.** Proceedings of the Second International Conference Geopolymère '99, Saint Quentin. 43-64, 1999.

XU, H. & VAN DEVENTER, J.S.J. **The geopolymerisation of aluminosilicate minerals.** International Journal of Mineral Processing 59 (n°3): 247-266, 2000.

XU, H., **Geopolymerisation of Aluminosilicate Minerals.** Tese (PhD em Engenharia) - University of Melbourne, 2002.

XU, H. & VAN DEVENTER, J.S.J. **Geopolymerization of multiple minerals.** International Journal of Mineral Processing. 59: 1131-1139, 2002a.

XU, H. & VAN DEVENTER, J.S.J. **Microstructural characterisation of geopolymers synthesized from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX and HREM.** Cement and Concrete Research. 32: 1705-1716, 2002b.

YAO, X.; ZHANG, Z.; ZHU, H.; CHEN, Y. **Geopolymerization process of álcali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry.** Thermochemica Acta, 493: 49-54, 2009.

WENG, L.; SAGOE-CRENTSIL, K. **Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I—Low Si/Al ratio systems.** Journal of Materials Science, 42 (n°9): 2997-3006, 2007.

ZIVICA, V.; BALKOVIC, S.; DRABIK, M. **Properties of metakaolin geopolymer hardened paste prepared by high-pressure compaction.** Construction and Building Materials 25: 2206–2213, 2011.