

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

TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO DE CORPOS CERÂMICOS UTILIZANDO ATIVAÇÃO
ALCALINA NO RESÍDUO DA CERÂMICA VERMELHA**

Aluna: IZABELLE MARIE TRINDADE BEZERRA

Orientador: Prof. Dr. GELMIREN DE ARAÚJO NEVES
Orientador: Prof. Dr. ROMUALDO RODRIGUES MENEZES

**CAMPINA GRANDE
FEVEREIRO/2014**

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

**DESENVOLVIMENTO DE CORPOS CERÂMICOS UTILIZANDO ATIVAÇÃO
ALCALINA NO RESÍDUO DA CERÂMICA VERMELHA**

IZABELLE MARIE TRINDADE BEZERRA

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como
requisito para obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. GELMIREN DE ARAÚJO NEVES

Orientador: Prof. Dr. ROMUALDO RODRIGUES MENEZES

Agência Financiadora: CNPQ

**CAMPINA GRANDE
FEVEREIRO/2014**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

B574d

Bezerra, Isabelle Marie Trindade.

Desenvolvimento de corpos cerâmicos utilizando ativação alcalina no resíduo da cerâmica vermelha / Isabelle Marie Trindade Bezerra. – Campina Grande, 2014.

107 f. : il. color.

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

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

Referências.

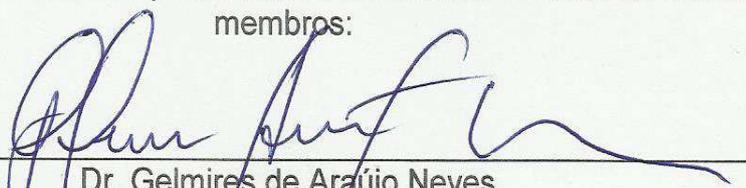
1. Tijolos. 2. Durabilidade. 3. Ativação Alcalina. I. Neves, Gelmires de Araújo. II. Menezes, Romualdo Rodrigues. III. Título.

CDU 666.7(043)

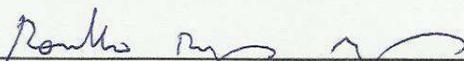
**DESENVOLVIMENTO DE CORPOS CERÂMICOS UTILIZANDO ATIVAÇÃO
ALCALINA NO RESÍDUO DA CERÂMICA VERMELHA.**

IZABELLE MARIE TRINDADE BEZERRA

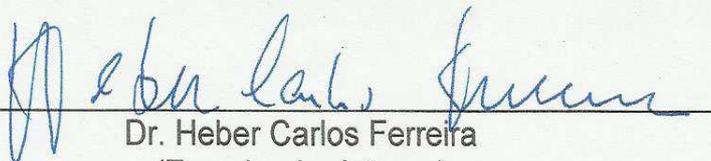
Tese Aprovada em 26/02/2014 pela banca examinadora constituída dos seguintes
membros:



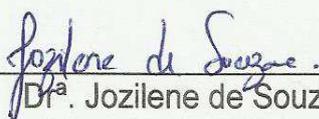
Dr. Gelmires de Araújo Neves
(Orientador)
UAEMa/UFCG



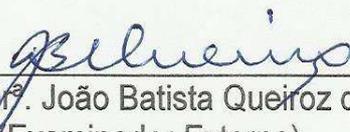
Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
(Orientador)
UAEMa/UFCG



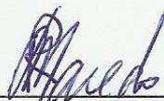
Dr. Heber Carlos Ferreira
(Examinador Interno)
UAEMa/UFCG



Dr.ª Jozilene de Souza
(Examinadora Externa)
IFET/RN



Dr. João Batista Queiroz de Carvalho
(Examinador Externo)
UAEC/UFCG



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

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e por ter me permitido alcançar tantas vitórias.

Ao meu esposo Graciano, que sempre me apoiou em todas as minhas decisões e principalmente por não ter me deixado desistir em nenhum momento.

Aos meus pais, Antônio Luiz e Edeleuza, pelo incentivo e dedicação. Aos meus irmãos Luciano, Lélis, Leila e Conceição pelo apoio e torcida. As minhas sobrinhas, Maria Eduarda e Laura, pela alegria de tê-las em minha vida.

A minha sogra, D. Socorro, pelas orações.

Aos meus orientadores Prof. Gelmires e Romualdo por todo apoio dedicado e a paciência para comigo durante todo o doutorado.

A Dona Dete, Sr. Eugênio, Terezinha e Sr. Heleno, por terem cedido parte da casa para realização dos ensaios de névoa salina.

A todas as minhas amigas, Alexsandra, Bruna, Cibelle, Danielle, Danubia, Flavinha, Iliana, Loredana, Solange, Suellen Lisboa, Suélen Figueiredo e Wilma pela amizade e apoio durante todo o doutorado.

Aos técnicos de laboratório, Sr. Baiano, Sr. Everaldo, Sr. Aloísio, Sr. Beto, Emanuel e Joselito por toda ajuda prestada para realização do meu trabalho.

Aos alunos PIBIC, Jeane e João, que me acompanharam e ajudaram durante fases do doutorado.

A Luana, minha ajudante eficiente.

A Cerâmica Quipauá por ter cedido o resíduo cerâmico para realização desta pesquisa.

Ao CNPQ pela bolsa.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para obtenção deste título.

RESUMO

A ativação alcalina se baseia na utilização de precursores reativos contendo sílica e alumina em sua constituição, que após serem expostos a ambientes alcalinos e ao contato com cátions de compensação eletrostática, como os íons Na^+ e K^+ , desenvolvem um material cimentício. O resíduo da cerâmica vermelha, por ser constituído de silício e alumínio, apresenta potencial para ser utilizado no desenvolvimento de novos materiais alcalino ativados. Assim, esta pesquisa teve por objetivo a reciclagem dos resíduos da produção de telhas e blocos cerâmicos, para produção de corpos cerâmicos através do processo de ativação alcalina. Inicialmente foi realizada a caracterização do material precursor através de análise química, DRX e análise térmica (TG/DTA). Posteriormente, foi realizada a otimização da granulometria e da quantidade de água usada nas formulações. Em seguida foi analisada a influência da relação Si/ativador no desempenho mecânico de misturas compostas por resíduo da cerâmica vermelha, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e silicato de sódio como ativadores alcalinos. Foi determinada a condição ótima de cura utilizando um planejamento experimental 2^2 do tipo estrela com ponto central, tendo como variáveis a temperatura e a concentração do ativador alcalino e resposta o módulo de ruptura à flexão; e avaliada a durabilidade e envelhecimento através da simulação de chuva dirigida, envelhecimento natural, exposição a meios ácidos (ácido clorídrico e sulfúrico) e névoa salina. Para isso, foram confeccionados corpos de prova cilíndricos nas dimensões de 2,5 x 5,0 cm (diâmetro x altura), com as proporções do Si:Al:Ativador de 3:1:1 e 2:1:1. Diante dos resultados observou-se que é necessário um tempo maior para que as reações geopoliméricas possam ocorrer melhorando as propriedades mecânicas dos produtos obtidos, no entanto, quando os produtos são submetidos a condições de exposição mais agressivas as propriedades mecânicas diminuem devido à ação da lixiviação.

Palavras-chave: tijolos, durabilidade, ativação alcalina.

ABSTRACT

The alkaline activation is based on the use of reactive precursors containing silica and alumina in its constitution, which after being exposed to alkaline environments and contact with electrostatic compensation cations, such as Na^+ and K^+ , they develop a cementitious material. The residue of red ceramic, being composed by silicon and aluminum, has the potential to be used in the development of new activated alkaline materials. Thus, this research aimed to recycle waste from the production of tiles and ceramic blocks for production of ceramic specimens by alkaline activation process. Initially characterization of the precursor material by chemical analysis, XRD and thermal analysis (TG/DTA) was performed. Subsequently, the optimization of the particle size and the amount of water used in the formulations was done. Next it was examined the influence of Si/activator ratio in mechanical performance of mixtures that contain red ceramic residue, sodium hydroxide, potassium hydroxide and sodium silicate as alkaline activators. The optimal condition of curing was determinate using an experimental planning 22 type star with center point, having as variables the temperature and concentration of alkaline activator and answer the mechanical strenght, and evaluated the durability and ageing by simulating driving rain, natural ageing, exposure to acidic media (hydrochloric and sulfuric acid) and salt spray . For this, cylindrical specimens were fabricated in the dimensions of 2.5 x 5.0 cm (diameter x height), with the proportions of Si:Al:Activator 3:1:1 and 2:1:1 . It was observed that a great time is required for the occurrence of geopolymeric reactions improving the mechanical properties of the products obtained. However, when products are subjected to more aggressive conditions of exposure, mechanical properties decrease due to leaching.

Keywords: bricks, durability, alkali activation

PUBLICAÇÕES

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.

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	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 Objetivos específicos.....	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Síntese de materiais ativados alcalinamente	17
3.2 Precursores	27
3.2.1 Resíduo cerâmico	29
3.3 Envelhecimento acelerado e durabilidade dos geopolímeros	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1 Materiais	36
4.2 Metodologia	37
4.2.1 Definição da composição para confecção dos corpos de prova.....	39
4.2.2 Moldagem dos corpos de prova	41
4.2.3 Definição do teor de ativador alcalino e das condições de cura	41
4.2.4 Envelhecimento e durabilidade dos corpos de prova	44
4.2.5 Ensaios de caracterização realizados	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 Caracterização do resíduo da cerâmica vermelha	47
5.2 Definição da composição para confecção dos corpos de prova	49
5.3 Definição do teor de ativador alcalino e das condições de cura	57
5.3.1 Caracterização das condições de processamento definidas	71
5.4 Envelhecimento e durabilidade dos corpos de prova	78
6 CONCLUSÕES	95
7 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS	96
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas dos polissiliatos	17
Figura 2 – Dissolução de espécies de sílica em função do pH	20
Figura 3 – Resíduo cerâmico da Cerâmica Quipauá.....	36
Figura 4 – Fluxograma dos procedimentos realizados no trabalho	38
Figura 5 – Diagrama ternário composto pelos fatores: #40, #80 e # 200	39
Figura 6 – Representação do planejamento experimental utilizado	43
Figura 7 – Curvas das análises termogravimétrica e térmica diferencial do resíduo cerâmico	48
Figura 8 – Difratoograma de raios X do resíduo cerâmico	49
Figura 9 – Superfície de resposta e sua projeção para a quantidade de água	53
Figura 10 – Superfície de resposta e sua projeção para o espalhamento	56
Figura 11 – Gráfico de Pareto a um nível de significância de 5%, para o NaOH nas curas: (a) 3d, (b) 5d, (c) 4MA+1d.....	61
Figura 12 – Superfície de resposta para o planejamento com NaOH nas curas: (a) 3d, (b) 5d, (c) 4MA+1d	63
Figura 13 – Gráfico de Pareto a um nível de significância de 5%, para o KOH nas curas: (a) 3d, (b) 5d, (c) 4MA+1d.....	66
Figura 14 – Superfície de resposta para o planejamento com KOH nas curas: (a) 3d, (b) 5d, (c) 4MA+1d	67
Figura 15 – Gráfico de Pareto a um nível de significância de 5%, para o Silicato de sódio na cura 5d.....	69
Figura 16 – Superfície de resposta para o planejamento com Silicato de sódio nas curas: (a) 3d, (b) 5d, (c) 4MA+1d.....	70
Figura 17 – Curvas de análises térmicas para todas as condições: A, B, C, D e E.....	74
Figura 18 – Difratoograma de raio X para todas as condições: A, B, C, D e E	75
Figura 19 – Resultado da porosimetria por intrusão de mercúrio para todas as condições: (a) NaOH (b) KOH, (c) Silicato de sódio	76
Figura 20 – Módulo de ruptura à flexão dos corpos submetidos exposição em meio ambiente determinado em 28, 60 e 90 dias	78
Figura 21 – Evolução do processo de deterioração dos corpos de prova ativados com KOH..	79

Figura 22 – Módulo de ruptura à flexão dos corpos submetidos à chuva dirigida para o 2º, 6º, 12º, 18º e 24º ciclos	80
Figura 23 – Perda de massa dos corpos submetidos à chuva dirigida determinada no 2º, 6º, 12º, 18º e 24º ciclos.....	81
Figura 24 – Módulo de ruptura à flexão dos corpos submetidos à cura em névoa salina determinado em 28, 60 e 90 dias	82
Figura 25 – Módulo de ruptura à flexão dos corpos submetidos à exposição (imersão) em: (a) ácido clorídrico, (b) ácido clorídrico determinado em 7, 28, 60 e 90 dias	84
Figura 26 – DRX das amostras submetidas a cura natural	86
Figura 27 – DRX das amostras submetidas a chuva dirigida	87
Figura 28 – DRX das amostras submetidas névoa salina.....	87
Figura 29 – DRX das amostras imersas em ácido clorídrico.....	88
Figura 30 – DRX das amostras imersas em ácido sulfúrico	88
Figura 31 – Curvas de análises térmicas das amostras submetidas a cura natural	90
Figura 32 – Curvas de análises térmicas das amostras submetidas a chuva dirigida.....	91
Figura 34 – Curvas de análises térmicas das amostras submetidas a névoa salina.....	92
Figura 34 – Curvas de análises térmicas das amostras imersas em ácido clorídrico.....	93
Figura 35 – Curvas de análises térmicas das amostras imersas em ácido sulfúrico.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidade de resíduo cerâmico de cada fração das peneiras utilizadas para produção das misturas	40
Tabela 2 – Planejamento experimental utilizado	42
Tabela 3 – Composição química do resíduo cerâmico.....	47
Tabela 4 – Quantidade de água determinada para todas as composições.....	49
Tabela 5 – Análise da variância para significância dos modelos de regressão para quantidade de água	50
Tabela 6 – Comparação entre os valores médios observados (\bar{y}) e previstos (\hat{y}) para quantidade de água.....	52
Tabela 7 – Espalhamento determinado para todas as composições	53
Tabela 8 – Análise da variância para significância dos modelos de regressão para o espalhamento.....	54
Tabela 9 – Comparação entre os valores médios observados (\bar{y}) e previstos (\hat{y}) para o espalhamento.....	55
Tabela 10 – Validação do delineamento de mistura para o espalhamento	57
Tabela 11 – Módulo de ruptura à flexão dos corpos ativados com NaOH.....	58
Tabela 12 – Módulo de ruptura à flexão dos corpos ativados com KOH.....	58
Tabela 13 – Módulo de ruptura à flexão dos corpos ativados com Silicato de sódio.....	58
Tabela 14 – Análise de variância do planejamento para o NaOH.....	59
Tabela 15 – Análise de variância do planejamento para o KOH	64
Tabela 16 – Análise de variância do planejamento para o Silicato de sódio	68
Tabela 17 – Resultados da validação dos modelos definidos	71
Tabela 18 – Amostras caracterizadas	72
Tabela 19 – Composição química dos pontos escolhidos para o modelo dos ativadores alcalinos.....	72
Tabela 20 – Resumo dos resultados de porosimetria	76
Tabela 21 – Amostras caracterizadas após ensaios de envelhecimento e durabilidade.....	85
Tabela 22 – Valores das perdas de massas de todas as amostras analisadas	89

LISTA DE SIGLAS E ABREVIÇÕES

ABNT – associação brasileira de normas técnicas

AC – ácido clorídrico

AS – ácido sulfúrico

CC – chuva dirigida

CN – cura natural

CSH – silicato de cálcio hidratado

d – dias

DM – demais óxidos

DRX – difratograma de raios X

DTA – análise térmica diferencial

EDS – Espectroscopia por energia dispersiva

EDX – Espectroscopia por fluorescência de raios X

F – feldspato

L – linear

M – mica

MA – meio ambiente

Mi – mineral sílico aluminato de Mg, Ca e N

NS – névoa salina

PM – perda de massa

Q – quartzo

SS – silicato de sódio

TG – termogravimetria

VP – valor preditivo

VM – valor medido

\bar{y} – valores médios observados

\hat{y} – valores previstos

40 – material passante na peneira ABNT nº 40 e retido na peneira nº 80

80 – material passante na peneira ABNT nº 80 e retido na peneira nº 200

200 – material passante na peneira ABNT nº 200

1. INTRODUÇÃO

O aproveitamento dos resíduos através de estudos capazes de detectar suas potencialidades e viabilizar sua seleção preliminar é visto hoje como atividade complementar, que pode contribuir para a diversificação dos produtos, diminuição dos custos finais, além de resultar em “novas” matérias primas para uma série de setores industriais (Souza et al., 2004; Tulyaganov et al., 2002).

A deposição indiscriminada de resíduos industriais em aterros e terrenos baldios pode trazer inúmeros problemas ambientais, como contaminação do solo, do lençol freático e agressão a vegetação presente no local. Nesse sentido, a reutilização e a reciclagem são as soluções mais indicadas para o manejo da grande maioria dos resíduos industriais, reduzindo custos, preservando recursos naturais não renováveis e diminuindo a carga de poluentes lançados no meio ambiente (Bernadin et al., 2006; Menezes et al., 2007). Nesse sentido, a construção civil é o ramo da atividade tecnológica, que pelo volume de recursos naturais consumidos, parece ser o mais indicado para absorver rejeitos sólidos (Menezes et al. 2002).

Por outro lado, a tecnologia da ativação alcalina vem utilizando a cada dia uma maior quantidade de resíduos para a produção de materiais cimentícios, com as mais diversas aplicações, se mostrando como uma tecnologia com grande potencial para a reutilização e a reciclagem de resíduos minerais e industriais. A utilização de resíduos industriais como material precursor para a produção de materiais ativados alcalinamente com aplicação na construção civil vem se intensificando em todo o mundo (Khale e Chaudhary et al., 2007; Komnitsas e Zaharaki et al., 2007; Duxson et al., 2007a) sendo observados interessantes resultados de reaproveitamento de resíduos em aplicações comerciais da tecnologia.

O material ativado alcalinamente, muitas vezes denominado geopolímero, é obtido através de reações de dissolução e condensação de materiais contendo silício e alumínio quando submetidos a um ambiente alcalino, produzindo materiais com propriedades cimentícias. Estes materiais apresentam uma grande variedade de aplicações comerciais, em virtude de suas excelentes propriedades de resistência à compressão, fluência, ataque

ácido, pequena retração de cura, resistência térmica e baixa densidade; e a menor emissão de CO₂ para sua produção, comparativamente ao cimento Portland (Roy, 1999; Palomo e De La Fuente, 2003; Barbosa et al., 2000).

Os precursores utilizados para a produção dos materiais alcali-ativados são aqueles que são fontes de silício e alumínio e que apresentam elevada reatividade em ambiente alcalino, como o metacaulim, escórias de alto forno e as cinzas volantes. Nesse sentido, o resíduo da produção de blocos e telhas cerâmicos, gerado em enorme quantidade no Estado da Paraíba, é um precursor potencial para o desenvolvimento de materiais álcali-agregados, por serem fonte de silício e alumínio e constituídos por grande quantidade de fases amorfas e vítreas. Ademais, não se observa na literatura estudos utilizando estes resíduos para o desenvolvimento de materiais e produtos álcali-ativados-

Assim, observa-se um grande potencial tecnológico para a reciclagem do resíduo da produção de cerâmica vermelha como matéria prima para a síntese de materiais álcali-ativados e potencialidade para o desenvolvimento de uma pesquisa inovadora, que apresenta caráter científico, potencial tecnológico e estimula o desenvolvimento regional.

1. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a reciclagem dos resíduos da produção de telhas e blocos cerâmicos, provenientes da quebra das peças e falhas da etapa de processamento, para produção de corpos cerâmicos através do processo de ativação alcalina.

1.1 Objetivos específicos

- (i) caracterizar as matérias primas utilizadas quanto aos aspectos físicos, químicos e mineralógicos;
- (ii) definir a influência dos agentes alcalinos nas características dos corpos produzidos por ativação alcalina;
- (iii) avaliar a influência das condições de cura nas características dos corpos produzidos por ativação alcalina;
- (iv) avaliar o envelhecimento e a durabilidade dos corpos produzidos por ativação alcalina, analisando a evolução da resistência mecânica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na década de 50, Victor Glukhovsky e Pavel Krivenko desenvolveram pesquisas estudando reações de escórias siderúrgicas em ambientes alcalinos e observaram o desenvolvimento de reações gerando produtos cimentícios com a formação de silicato de cálcio hidratado (CSH) e fases alumino-silicáticas. Assim, surgiram os materiais ativados alcalinamente, que foram assim denominados por requererem um ambiente altamente alcalino para sua formação.

Estes materiais apresentam uma grande variedade de nomenclaturas, tais como: geopolímeros, cimento ativado alcalinamente, cerâmica alcalina, geocimento, concreto de polímero inorgânico. A definição correta e mais aceita é materiais ativados alcalinamente, no entanto, nos últimos anos o termo “geopolímero” vem se generalizando como sinônimo de materiais ativados alcalinamente, sendo muito empregado para a designação desses materiais. O termo “geopolímero” foi utilizado pela primeira vez por Joseph Davidovits no final da década de 1970 ao observar o difratograma de um material alumino-silicoso amorfo obtido através de dissoluções e misturas em ambientes altamente alcalinos (Davidovits, 1991). No termo geopolímero o prefixo “geo” é usado para fazer referência à natureza do material inorgânico e a palavra “polímero” para identificar a estrutura análoga à de polímeros orgânicos.

Os materiais ativados alcalinamente são denominados de polímeros inorgânicos devido as suas estruturas serem análogas à de polímeros orgânicos no que se refere às ligações das estruturas químicas. No caso dos polímeros tradicionais, estas estruturas são formadas de cadeias carbônicas, enquanto que, no caso dos geopolímeros, as cadeias são formadas por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados alternadamente pelo compartilhamento de átomos de oxigênio (Palomo e Glasser, 1992; Palomo et al., 1999).

Os materiais ativados alcalinamente são materiais que em meio alcalino reagem entre si sob determinadas condições de temperatura e pressão, formando produtos de natureza amorfa de combinação ímpar, apresentando resistência mecânica, resistência térmica e baixa densidade, importantes para aplicações na construção civil (Davidovits, 1994).

Além disso, os geopolímeros podem apresentar propriedades tais como, superfície dura (de 4-7 na escala de Mohs), estabilidade térmica em elevadas temperaturas, elevada suavidade da superfície e moldabilidade precisa, podendo deste modo ser úteis para ferramentas, moldagem de objetos de arte, cerâmicas, além dos usos como materiais de construção (Davidovits, 1988a).

Nesse sentido, os materiais ativados alcalinamente podem ser aplicados em diversos campos que vão desde produtos compósitos que podem ser aplicados para resistência ao calor e ao fogo e em condições de alta solicitação mecânica, a produtos cerâmicos, confinamentos de estruturas, etc. A área de aplicação é determinada em função da composição química do material de origem e do tipo de ativador utilizado. Os geopolímeros apresentam uma série de potenciais aplicações, incluindo estruturas pré-fabricadas e elementos não estruturais, produtos e pavimentos de concreto, contenção e imobilização de resíduos tóxicos, perigosos e radioativos, ferramentas estruturais avançadas, compósitos resistentes ao fogo usados em edifícios, construção naval e a indústria nuclear (Komnitsas e Zaharaki, 2007).

Os materiais ativados alcalinamente são também conhecidos por polissialatos, onde a palavra sialato é uma abreviação para sílico-óxido-aluminato. A rede sialato (-Si-O-Al-O-) é constituída por tetraedros de SiO₄ e AlO₄ ligados alternadamente, compartilhados por átomos de oxigênio. O equilíbrio eletrostático da estrutura é propiciado por cátions, tais como Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, NH₄⁺, H₃O⁺. Os poli(sialatos) são constituídos por uma cadeia de polímeros com Si⁴⁺ e Al³⁺ em coordenação 4 com o oxigênio e a sua fórmula empírica é representada por:



Onde,

M – é um cátion monovalente (como por exemplo, K⁺ ou Na⁺)

z – corresponde a valores de 1, 2 ou 3

n – é o grau de policondensação

w – é o grau de hidratação

De acordo com Davidovits (2005) existem vários tipos de polissialatos como pode ser observado na Figura 1.

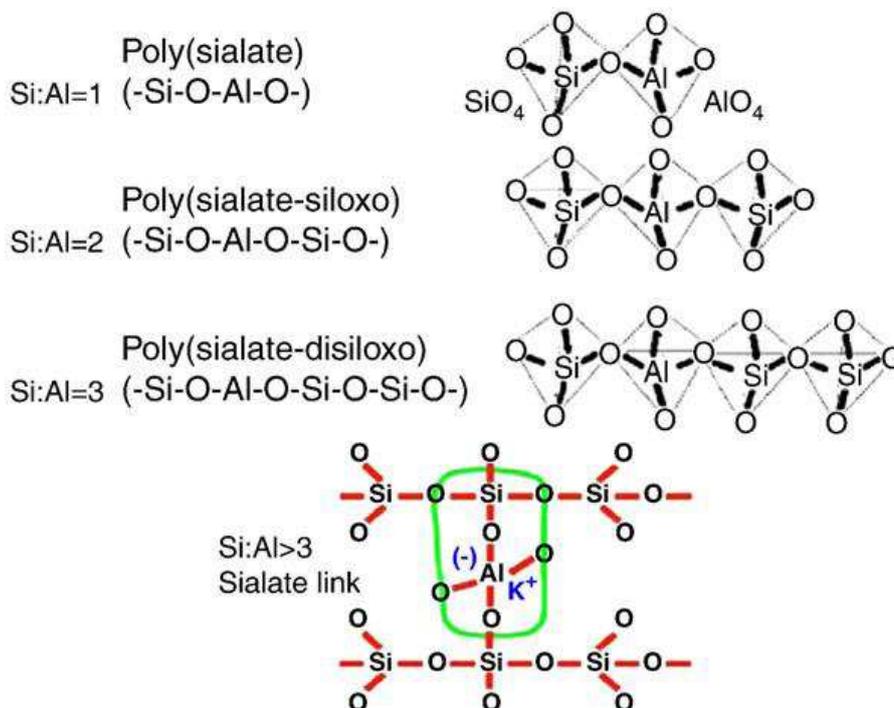


Figura 1 – Estruturas dos polissialatos, Davidovits (2005)

As características dos materiais ativados alcalinamente dependem da natureza do material de origem, da mineralogia, da morfologia, da granulometria, da composição química e do teor de sílica reativa das matérias primas, do ativador e sua concentração, bem como do tratamento térmico ao qual às amostras serão submetidas.

2.1 Síntese dos materiais ativados alcalinamente

Os materiais ativados alcalinamente são obtidos através de reações químicas que ocorrem durante o processo de ativação. A síntese desses materiais é também denominada de geopolimerização e é considerada como o análogo da síntese de zeólitas uma vez que a química envolvida é semelhante, embora os produtos resultantes sejam diferentes na estrutura e composição. Os produtos geopoliméricos, diferentemente das zeólitas, não têm composição

estequiométrica e compreendem misturas com estruturas amorfas à semi-cristalinas e partículas cristalinas de Al-Si (Davidovits, 1991).

Glukhovsky et al. (1980) propôs um modelo do mecanismo das reações geopoliméricas composto por um conjunto de reações de dissolução, coagulação, condensação e cristalização. O primeiro passo consiste na quebra das ligações covalentes Si-O-Si e Al-O-Si que ocorre quando o pH da solução alcalina aumenta, de modo que esses grupos são transformados em uma fase coloidal. Em seguida, ocorre a acumulação dos produtos da quebra das ligações e a interação simultânea entre eles, formando uma estrutura coagulada, levando a uma terceira etapa que corresponde a formação de uma estrutura condensada e cristalizada.

Alguns autores também concordam que a maioria dos mecanismos de geopolimerização propostos indica uma fase inicial da dissolução dos precursores, seguido pelas fases de transporte e policondensação (Davidovits, 1988b; Van Jaarsveld et al., 1998). No entanto, estas fases ocorrem quase simultaneamente, impedindo suas análises de modo individual.

Outras pesquisas (Panagiotopoulou et al., 2007) advogam que se deve analisar o mecanismo da reação de geopolimerização como constituído por quatro fases principais: a primeira correspondendo a dissolução dos precursores alumino-silicatos para fornecer os componentes Al e Si necessários em uma solução altamente alcalina, a segunda compreendendo a difusão ou hidrólise das espécies dissolvidas (aluminato e silicato) através da solução, a terceira, sendo a policondensação dos complexos de Al e Si com a solução do ativador alcalino adicionada e a formação de um gel e a quarta, o endurecimento do gel que resulta no produto geopolimérico final. Da segunda a quarta fases não é possível monitorar, uma vez que os processos não podem ser interrompidos e os produtos não podem ser isolados. Portanto, a fase de dissolução é a única que pode ser quantitativamente estudada (Panagiotopoulou et al., 2007). Ademais, as reações de hidrólises entre os íons Al^{3+} e Si^{4+} dissolvidos e a água, provavelmente ocorre simultaneamente com o processo de dissolução.

É importante observar que a dissolução da superfície das partículas sólidas resultando na liberação de aluminatos e silicatos (mais provavelmente em forma monomérica) em solução alcalina, tem sempre assumido ser o

mecanismo responsável pela conversão das partículas sólidas durante geopolimerização (Duxson et al., 2007a).

De acordo com Weng e Sagoe-Crentsil (2007) as etapas de dissolução e hidrólise dos materiais alumino-silicatos em ambiente alcalino, podem ser esquematicamente expressas pelas reações (1), (2) e (3), se apenas a massa e o balanço de carga são considerados.



Essas equações sugerem que moléculas de água e íons OH^- são consumidos com a dissolução contínua. De acordo com as reações (1)-(3), a alcalinidade (concentração de $[\text{OH}]^-$) tem uma importante influência sobre a taxa de dissolução da sílica (SiO_2) e da alumina (Al_2O_3), por outro lado a temperatura de dissolução e a reatividade química da matéria prima em si também são fatores importantes (Sagoe-Crentsil e Weng, 2007).

Elevadas quantidades de íons hidroxila facilitam a dissociação de diferentes espécies silicatos e aluminatos, promovendo assim maior polimerização (Davidovits, 1988c; Phair et al., 2000; Yip et al., 2005). No entanto, se um ambiente altamente alcalino (> 30 mol% do conteúdo de Na_2O total) é usado, a conectividade de ânions silicatos pode ser reduzida resultando assim em uma menor polimerização (Singh et al., 2005).

Drever (1997) demonstrou de acordo com a Figura 2 a influência do pH na solubilidade da sílica. A quantidade de sílica dissolvida em ambas as fases aumenta significativamente de 10, 100 e 1000 vezes quando o pH aumenta para cerca de 10,85, 11,7 e 12,4 (pH do hidróxido de cálcio em equilíbrio em solução aquosa à temperatura de 25°C), respectivamente (Drever, 1997). Isto explica a necessidade do ambiente ser altamente alcalino, dado que a geopolimerização ocorre via dissolução e precipitação.

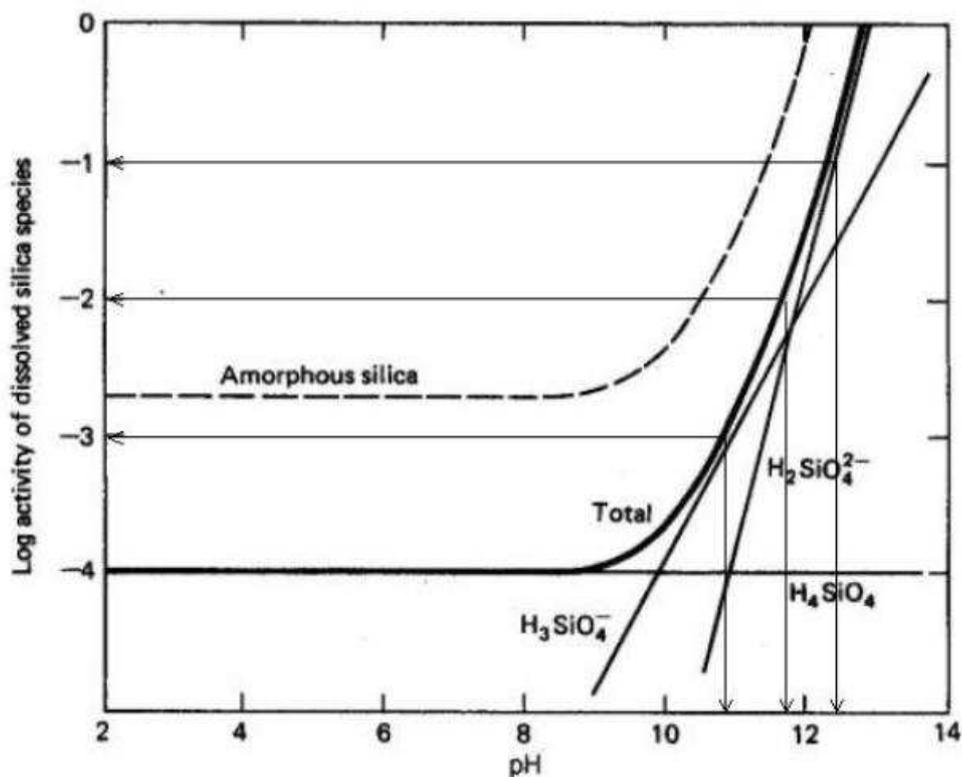


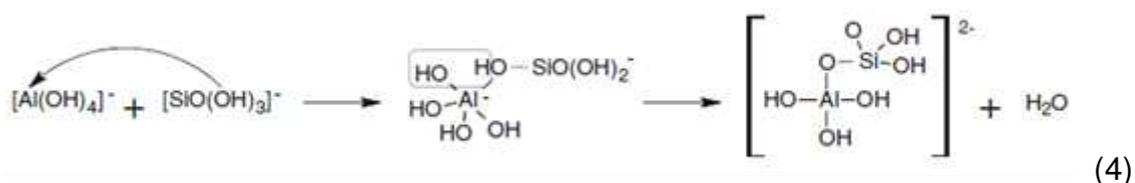
Figura 2 – Dissolução de espécies de sílica em função do pH (Drever, 1997)

A quantidade de Si e Al inicialmente dissolvidos são substanciais para a policondensação, por isso a extensão da dissolução das matérias primas precursoras é crucial (Panagiotopoulou et al., 2007).

Phair e Van Deventer (2001) indicam que a dissolução de espécies de Si e Al do metacaulim é alta para pH 12. No entanto, para estas condições, Na, Ca e Mg não tem quase dissolução. Comparado ao caulim, a dissolução do Al, no metacaulim, é 10 vezes maior e a dissolução da sílica é duas vezes maior. Quanto ao Na, Ca e Mg a dissolução é menor no metacaulim.

Panagiotopoulou et al. (2007) avaliaram o comportamento da dissolução de minerais alumino-silicatos industriais e subprodutos (caulim, metacaulim, cinzas volantes, pozolana natural, escória de alto forno e zeólita) em meio alcalino, tendo como variáveis de estudo o tipo de metal alcalino (Na, K), a concentração da solução alcalina (2,5, 5 e 10 M) e o tempo de dissolução (5, 10 e 24 h). Eles observaram que a dissolução do Al e Si é afetada de acordo com a seguinte ordem decrescente: metacaulim > zeólita > escória > cinzas volantes > pozolana > caulim.

Após a etapa de dissolução e hidrólise das espécies envolvidas, ocorre o processo de policondensação. Como resultado da condensação entre aluminatos e silicatos, obtém-se o estabelecimento da estrutura e o endurecimento dos geopolímeros. A reação de condensação de geopolímeros produzidos em solução alcalina com baixo teor de silicato é normalmente uma reação de substituição nucleofílica. A reação de condensação entre as espécies $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ e $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ pode ser expressa pela reação (4):



Na reação (4), espécies $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ e $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ são ligadas umas as outras pela atração entre um dos grupos OH do $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ e o íon Al do $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, que resulta em um complexo intermediário. Os dois grupos OH do complexo intermediário condensam-se para formar espécies de aluminosilicato, liberando uma molécula de H_2O (Weng e Sagoe-Crentsil, 2007).

A condensação entre espécies $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ e $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ tendem a formar pequenos oligômeros, tais como dímeros e trímeros, enquanto a condensação entre $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ e $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ resulta em maiores oligômeros e polímeros. No entanto, a formação de uma rede geopolimérica baseia-se na concentração de $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$. A concentração relativa de espécies $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ para $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ aumenta com o valor do pH, ou seja, é determinada pela alcalinidade da fase líquida durante a síntese de geopolímeros, sugerindo que a alcalinidade desta fase tem uma importante influência sobre o processo de condensação (Weng e Sagoe-Crentsil, 2007).

As reações de condensação são muito importantes na síntese dos geopolímeros do tipo poli(sialato-siloxo) e poli(sialato-disiloxo), porque a solubilidade dos componentes silicatos durante a síntese geopolimérica é normalmente baixa (Weng e Sagoe-Crentsil, 2007), e conseqüentemente a estrutura de silicatos de sódio tem grande influência na estrutura e processo de condensação dos geopolímeros.

De acordo com Sagoe-Crentsil e Weng (2007) o tempo de condensação aumenta exponencialmente com o aumento da relação Si/Al, indicando novamente que o elevado teor de espécies de Al na fase gel aumenta grandemente a taxa de condensação. De acordo com observações experimentais os autores sugerem que o processo de condensação nestes sistemas ocorre em duas fases que são: a rápida condensação entre espécies aluminato e silicato, seguido pelo lento estágio de condensação envolvendo apenas espécies de silicato.

Deste modo, acredita-se que o tempo de estabelecimento dos sistemas geopoliméricos é controlado principalmente pelo teor de alumina e aumenta com o aumento da razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na mistura inicial. No entanto, estudos indicam que se o conteúdo de Al_2O_3 aumenta (ou seja, baixa relação de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) os produtos resultantes apresentam baixa resistência (De Silva et al., 2007).

A fase gel é altamente reativa e produzida, provavelmente, pela copolimerização de espécies de alumina e sílica dissolvidas pelo hidróxido alcalino das fontes de sílica e alumina. Desta forma, pode-se supor que os parâmetros que podem afetar a eventual formação de gel, através das espécies dissolvidas, sejam a concentração de álcali, bem como o tamanho das partículas e a estrutura cristalina das fontes de sílica e alumina (Van Jaarsveld et al., 1998). Isto indica que o tempo necessário para a solução alumino-silicato formar um gel contínuo depende das condições de processamento das matérias primas (Ivanova et al., 1994).

Após geopolimerização, as partículas não dissolvidas permanecem ligadas na matriz, de modo que a dureza dos minerais correlaciona-se positivamente com a resistência de compressão final (Xu e Van Deventer, 1999; Xu e Van Deventer, 2000).

Durante o processo de geopolimerização a presença de cátions é fundamental para o processo de compensação eletrostática, de modo a se manter a neutralidade da estrutura geopolimérica. Vários cátions são utilizados para essa neutralização, mas em geral utiliza-se Na^+ , K^+ e Ca^+ . O cátion apresenta-se de duas formas na estrutura do geopolímero, uma delas é por sua ligação à matriz através das ligações Al-O ou Si-O e a outra é quando está presente no quadro de cavidades para manter o equilíbrio de carga elétrica.

Na primeira etapa da síntese de geopolimerização o cátion alcalino atua como catalisador do processo de destruição das ligações, nas etapas seguintes corresponde a um componente formador da estrutura. A quantidade de ligações alcalinas formadas vai depender da quantidade de álcali na fase inicial, da temperatura e da duração do processo de endurecimento.

O tamanho do cátion também é um fator importante, pois afeta a eventual morfologia do cristal. Na^+ tem um tamanho menor que o K^+ , apresentando a forte formação de pares com oligômeros (tais como monômeros). O maior tamanho do K^+ favorece a formação de maiores oligômeros de silicato com que o $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ prefere se ligar. Portanto, em soluções de KOH existem mais precursores geopoliméricos resultando em melhor estabelecimento da estrutura e maior resistência a compressão em comparação com geopolímeros sintetizados em soluções de NaOH (Phair e Van Deventer, 2002). O K^+ é aparentemente responsável pelo alto grau de condensação quando comparado ao Na^+ sob as mesmas condições. Matrizes contendo K^+ apresentam maior resistência à compressão e área de superfície específica e menor grau de cristalinidade e resistência ao ataque por HCl.

Panagiotopoulou et al. (2007) afirmam que o tipo de íon alcalino afeta diretamente no processo de dissolução, sendo a dissolução com NaOH maior que com KOH, especialmente quando materiais reativos são utilizados como é o caso do metacaulim. No caso do NaOH principalmente no caso de materiais como metacaulim e zeólitas, o aumento da alcalinidade de 2 M para 5 M aumentou a quantidade de Si dissolvido, enquanto que mais aumento na alcalinidade (5 M para 10 M) apresentou leve efeito. No caso de KOH, no entanto, a dissolução é proporcional à alcalinidade da solução. Isso pode indicar que, no caso do NaOH, o equilíbrio entre as espécies dissolvidas e não dissolvidas é obtida em menor alcalinidade, provavelmente devido a alta dissolução do NaOH. Outras pesquisas encontraram o mesmo comportamento associado ao menor tamanho do Na^+ , que pode melhor estabilizar os monômeros de silicato e dímeros na solução, aumentando desta forma o taxa de dissolução dos minerais (Xu e Van Deventer, 2000; Xu et al., 2003).

Van Jaarsveld e Van Deventer (1999) acreditam que os mecanismos de nucleação ou dissolução envolvem a ordenação das moléculas de água pelos cátions alcalinos. Os cátions de menor dimensão são mais ajustáveis que os de

maior dimensão. No entanto, em sistemas menos ordenados, níveis de condensação mais elevados têm sido observados, como pode ser o caso de misturas com maior percentual de água e menos cátions ordenados, resultam em uma maior condensação da estrutura.

De acordo com Van Jaarsveld (2000) os cátions alcalinos controlam e afetam quase todas as etapas da geopolimerização e em particular durante o endurecimento do gel e cristalização, os cátions contribuem para a formação da estrutura dos geopolímeros.

A adição do KOH tende a aumentar o grau de policondensação em soluções de silicato alcalino, enquanto que a adição de NaOH pode aumentar a quantidade de monômeros de silicato. O fato de ambos o Na^+ e o K^+ afetarem o grau de policondensação em diferentes modos é refletido no caso de que ambos sofrem reações de dissolução e ionização em diferentes taxas (Phair e Van Deventer, 2002).

De acordo com Barbosa et al. (1999), as propriedades ótimas dos polímeros são obtidas quando a concentração de Na^+ é suficiente para promover o mecanismo de equilíbrio de carga para a substituição de tetraedros de Si por Al, mas não em excesso suficiente para formar carbonato de sódio ou potássio por carbonatação atmosférica.

De acordo com Palomo et al. (1999) o ativador alcalino desempenha um papel crucial na reação de polimerização, agindo mais rapidamente quando a sílica solúvel está presente. Criado et al. (2005) afirma que o silicato favorece o processo de polimerização levando a um produto de reação com mais Si e maior resistência mecânica.

Xu e Van Deventer (2000) confirmaram que o uso de silicato de sódio como ativador alcalino aumenta a dissolução da matéria prima. Eles estudaram a ativação de diferentes minerais alumino-silicatos naturais, observando que a maioria deles não podia fornecer Si suficiente para iniciar a geopolimerização, necessitando conseqüentemente da adição de sílica solúvel.

A geopolimerização, em especial a etapa de condensação e endurecimento do geopolímero, definido como período de cura, é também muito influenciada pela temperatura e tempo de cura. De acordo com Davidovits (1991) às temperaturas de síntese, mais utilizadas, variam de 25°C a 100°C , o que irá influenciar tanto a cinética da reação de formação do

geopolímero quanto às propriedades termomecânicas que determinarão o tipo de aplicação do produto sintetizado (Davidovits, 1987; Davidovits, 1991).

Cheng e Chiu (2003) constataram que o tempo de reação geopolimérica está correlacionado com a temperatura, a concentração do ativador alcalino, a adição de metacaulim e silicato de sódio. Fernández-Jiménez et al. (2005) afirmam que é importante observar que a taxa de reação de ativação depende também de vários outros fatores tais como a distribuição do tamanho de partículas, a composição mineral do material precursor, assim como, o tipo e a concentração do ativador.

Segundo Lee (2002) a razão molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ da solução de ativação é o fator mais crítico para a síntese dos geopolímeros. A razão molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ em uma solução de silicato alcalino afeta o grau de polimerização das espécies dissolvidas (Swaddle, 2001).

Provis e Van Deventer (2007a) afirmam que se o conteúdo de sílica aumenta, a taxa de reação que ocorre em uma pasta de geopolímero diminui conseqüentemente. Em sistemas com alto teor de sílica, a solidificação da pasta antes da conclusão da reação também pode ocorrer (Provis e Van Deventer, 2007b).

Miller et al. (2005) encontraram que o regime de cura tem um impacto muito significativo nas propriedades físicas e químicas de materiais ativados alcalinamente a base de cinzas volantes. Na verdade, um simples aumento na temperatura de síntese é suficiente para aumentar o nível de ordenação de longo alcance em ligantes geopoliméricos (Duxson et al., 2007a).

Outras pesquisas (Khalil e Merz, 1994; Van Jaarsveld et al., 2002) demonstraram que a cura por longos períodos de tempo a temperatura elevada parece enfraquecer a estrutura, sugerindo assim que pequenas quantidades de água estrutural precisam ser mantidas a fim de eliminar fissuração e manter a integridade estrutural. Parece que a cura prolongada a temperaturas elevadas rompe a estrutura de gel da mistura de síntese do geopolímero, resultando em encolhimento e desidratação excessiva, ao mesmo tempo longa pré-cura à temperatura ambiente é benéfica para o desenvolvimento da força quando cinzas volantes são utilizadas como matéria prima (Bakharev, 2005).

Silva (2008) afirma que altas temperaturas de cura também proporcionam o aumento da quantidade de material que não reage.

Bakharev (2005) estudou o efeito de diferentes regimes de cura e pré-cura em temperatura ambiente no desenvolvimento da resistência e produtos de hidratação de cinzas volantes ativadas com silicato de sódio e hidróxido de sódio. Observaram que a longa pré-cura em temperatura ambiente foi benéfica para o desenvolvimento da resistência em todos os materiais estudados, e quando curado em elevada temperatura permitiu diminuir o tempo de tratamento térmico para obtenção de alta resistência. A resistência obtida em 1 mês em temperatura ambiente pode ser obtida em apenas 24 horas em cura térmica.

Fernández-Jiménez et al. (1999) estudaram a ativação alcalina da escória de alto forno e observaram que a temperatura de cura causa diminuição da resistência quando a mistura é ativada com NaOH e silicato de sódio, mas quando o silicato de sódio não é utilizado ocorre aumento da resistência. No entanto, Bakharev et al. (1999) ao estudar a ativação alcalina do mesmo material, relataram que a resistência cresce lentamente com o aumento do conteúdo de sódio na mistura. Observaram que quando é utilizado cura com temperatura ocorre aumento da resistência, onde após 7 dias de tratamento térmico, a resistência do material excede os valores para o material curado durante 1 mês à temperatura ambiente.

Palomo et al. (1999) estudaram a ativação de cinzas volantes curadas em 65°C e 85°C em duas razões de líquido/sólido de 0,25 e 0,3 que indicam a formação de um álcali alumino-silicato amorfo similar ao obtido na ativação alcalina do metacaulim apresentando uma resistência a compressão acima de 60MPa quando curado a 85°C por apenas 5 horas.

Criado et al. (2005) estudaram ativação alcalina de cinzas volantes sugerindo a isolamento das amostras porque certas condições de cura, como em elevada umidade relativa, originam o processo de carbonatação, tendo como consequências a diminuição do pH e da resistência mecânica.

Uma cura adequada é fundamental para alcançar elevado desempenho mecânico e durabilidade. Além disso, o tempo de endurecimento é de importância prática, uma vez que define o tempo necessário para a colocação de transporte, compactação (Teixeira-Pinto et al., 2002) e a produção de peças comerciais.

2.2 Precursores

Os precursores são matérias primas utilizadas para produzir os materiais ativados alcalinamente, elas devem ser constituídas principalmente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). De acordo com pesquisas, algumas matérias primas como, argilas, metacaulim, cinzas volantes, escória de alto forno, assim como as misturas de cinzas volantes e escória, de cinzas volantes e metacaulim, de escória e metacaulim, entre outras, podem ser utilizadas no processo de geopolimerização (Pacheco-Torgal et al., 2008).

As matérias primas como argilas quando calcinadas, geralmente apresentam maior reatividade durante a geopolimerização quando comparados aos materiais não calcinados, além de serem na sua maioria amorfas (Palomo et al., 1999; Xu e Van Deventer, 2000). Isto pode ser explicado pelo fato da calcinação ativar os materiais pela modificação de sua estrutura de cristalina para amorfa (Xu e Van Deventer, 2002).

O tipo de matéria prima utilizada e as condições de processamento da geopolimerização podem produzir geopolímeros exibindo grande variedade de propriedades e características, incluindo elevada resistência à compressão, baixa retração, rápido ou lento estabelecimento da estrutura, resistência a ácidos, resistência ao fogo e baixa condutividade térmica (Duxson et al., 2007a).

A microestrutura e as propriedades física, química, mecânica e térmica dos materiais ativados por ativação alcalina dependem fortemente da natureza do material precursor. Assim, apesar das características macroscópicas de geopolímeros de alumino-silicatos oriundas de diferentes precursores poderem parecer similares, suas microestruturas são diferentes com implicações diretas nas propriedades do material (Duxson et al., 2007a).

A microestrutura de geopolímeros derivados de metacaulinita, por exemplo, tem sido investigada por sistemática variação da composição do ativador e observação da resistência mecânica (Duxson et al., 2005; Duxson et al., 2007b; Rowles e O'connor, 2003). As pesquisas observaram que a microestrutura é modificada com o aumento da relação Si/Al, de uma estrutura contendo grandes poros para outra mais homogênea com pequenos poros.

Esta observação corresponde a uma forte correlação com o módulo de Young e grandes aumentos na resistência mecânica (Duxson et al., 2005).

Nesse sentido, a caulinita e o metacaulim são muito estudados para produção de materiais ativados alcalinamente. Davidovits (1984), inclusive, primeiramente utilizou caulinita e metacaulim (caulinita calcinada) como fontes de óxidos alumino-silicatos a fim de sintetizar geopolímeros. Muitos outros pesquisadores também se concentraram na fabricação de produtos geopoliméricos e suas aplicações industriais usando caulinita ou metacaulinita como principal reagente (Xu e Van Deventer, 2002; Barbosa e Mackenzie, 2003a, b; Cioffi et al., 2003).

Swanepoel et al. (1999) demonstraram que a resistência dos geopolímeros aumenta com a crescente adição de metacaulinita. Os autores creditaram esse comportamento ao fato da maior quantidade de metacaulinita adicionar mais formas de gel Al no sistema, resultando assim em um maior grau de polimerização.

Granizo (1998) estudou a ativação alcalina do metacaulim e observou diferentes tipos de reações quando o ativador alcalino é composto apenas por hidróxido de sódio ou se também contém silicato de sódio. No caso da utilização de apenas o hidróxido de sódio, após a fase de dissolução segue um período de indução, dos produtos que são destruídos e que começam a se acumular. No caso da utilização do hidróxido de sódio juntamente com o silicato de sódio, observaram que após uma rápida fase de dissolução segue imediatamente uma rápida reação de policondensação.

Pinto (2004) observou em materiais álcali ativados a base de metacaulim que o uso de um ativador alcalino como silicato de sódio promove o aumento da resistência mecânica de 30 a 60 MPa quando submetido a compressão e de 5 a 7 MPa quando submetido a flexão.

Wang et al. (2005) provaram experimentalmente que a resistência a compressão bem como a densidade aparente e o teor da fase amorfa dos geopolímeros de metacaulim, aumenta juntamente com o aumento da concentração do NaOH, dentro do intervalo de 4–12 mol/L. Isto pode ser atribuído à melhor dissolução das partículas de metacaulinita e, conseqüentemente, a condensação acelerada dos monômeros na presença de maior concentração de NaOH.

Fletcher et al. (2005) estudaram a ativação alcalina do metacaulim com hidróxido de sódio, em misturas que variavam a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Eles concluíram que a resistência mecânica é máxima para relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16$. No entanto, para $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 24$, a resistência mecânica pode não ser determinada porque o material endurecido se comporta como plástico, eles também encontraram que para alta $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 24$ um tratamento térmico entre 100 e 250°C leva a água a ser expelida como bolhas levando os materiais a espumar.

Kong et al. (2007) estudaram os efeitos de geopolímeros a base de metacaulim e cinzas volantes submetidos a elevadas temperaturas. Ambos geopolímeros (metacaulim e cinzas volantes) investigados foram sintetizados com soluções de silicato de sódio e hidróxido de potássio a 800°C. A resistência dos geopolímeros de cinzas volantes aumentou após exposição a 800°C enquanto que a resistência do geopolímero a base de metacaulim diminuiu para as mesmas condições. Esse comportamento pode ser atribuído ao grande número de poros nos geopolímeros de cinzas volantes que facilita a evaporação da umidade quando aquecidos, causando o mínimo de dano a matriz geopolimérica, ao contrário dos geopolímeros com metacaulim que não apresentam a mesma estrutura de distribuição de poros.

Perera et al. (2007) investigaram a influência da temperatura de cura, entre 40°C - 60°C, em geopolímeros a base de metacaulim sob umidade controlada. Afirmaram que, assim como nos materiais cerâmicos, a presença da porosidade faz com que a resistência mecânica dos materiais geopoliméricos diminuía exponencialmente – a resistência nos geopolímeros é altamente dependente da porosidade. Segundo os autores, esta porosidade depende da quantidade de água presente nas matérias-primas, como no cimento Portland, onde a resistência mecânica decresce com o aumento da razão água/cimento, à medida que a trabalhabilidade aumenta.

2.2.1 Resíduo cerâmico

Do ponto de vista tecnológico, os resíduos cerâmicos apresentam vários potenciais de utilização, principalmente em se tratando da produção de subprodutos da construção civil como argamassas e concreto, cujos estudos

verificam a atividade pozolânica e o efeito de preenchimento (“filler”) desses materiais, podendo ser, ainda, utilizados como material de base ou sub-base em pavimentação, assim como ser reaproveitados no próprio processo de produção da indústria cerâmica. Do ponto de vista ambiental, apresentam um lado positivo que é a concentração no próprio local da indústria, sendo considerados resíduos limpos, ou seja, que não tem contaminação, desde que corretamente armazenados.

Em se tratando de estudos relacionados a utilização de resíduo cerâmico na produção de produtos para a construção civil algumas pesquisas podem ser citadas, como por exemplo, Farias Filho et al. (2000) que avaliaram a viabilidade do uso da metacaulinita e dos resíduos de produção de tijolos cerâmicos queimados finamente moídos, como substitutos parciais do cimento Portland. Os pesquisadores observaram um aumento da resistência em porcentagens variando de 27% a 39% quando se utilizou o resíduo cerâmico como substituto parcial do cimento variando de 20% a 50% de substituição. Os resultados ainda evidenciaram elevada atividade pozolânica do resíduo de tijolo moído queimado.

Dallacort et al. (2002) estudaram a resistência a compressão de solo-cimento produzidos com substituição parcial do cimento Portland por resíduo cerâmico moído. Observaram que o resíduo cerâmico moído apresentou atividade pozolânica e efeito de preenchimento (filler) indicados pelos resultados das substituições de 25% e 57% do cimento pelo resíduo cerâmico produziram blocos de solo-cimento que apresentaram resistências superiores a 2 MPa.

Bastos e Cerri (2004) avaliaram a influência da substituição do agregado natural por resíduo cerâmico (blocos cerâmicos moídos), em argamassas de assentamento e revestimento. Foram produzidas argamassas mistas de cimento, cal e agregado, no traço 1:2:8 com substituição de 25%, 50%, 75% e 100% de agregado natural por resíduo cerâmico. A composição com 25% de resíduo apresentou melhor resultado em relação a resistência à compressão, apresentando valor de 108,5% superior ao da argamassa de referência.

Vieira (2005) estudou a viabilidade do uso de resíduos cerâmicos como material de substituição parcial do cimento Portland na confecção de argamassas e concretos. O autor investigou o efeito da finura na atividade

pozolânica de resíduos cerâmicos moídos e avaliou o efeito da substituição do cimento por resíduo cerâmico na reologia, propriedades mecânicas e permeabilidade de argamassas e concretos e na corrosão de armaduras de concretos armados. Observou diminuição na resistência a compressão simples para os teores de 20% e 40% de substituição do cimento por resíduo, mas, mesmo assim, esta redução não foi proporcional ao teor de substituição utilizado. Os resultados evidenciaram atividade pozolânica e efeito filler do resíduo.

Gonçalves (2007) avaliou a viabilidade da utilização do resíduo da indústria cerâmica (tijolos e argila calcinada) como substituto parcial do cimento Portland para produção de concretos. Os resultados mostraram que a substituição do cimento por 20% do resíduo não influenciou significativamente nas resistências a compressão e tração e produziu concretos com maior capacidade de deformação.

Além destas aplicações, o resíduo cerâmico por ser um material alumino-silicoso apresenta potencial para ser ativado alcalinamente, produzindo com isso um produto geopolimérico. Com o geopolímero poucos são os estudos conhecidos, reforçando a necessidade de se investigar estas fontes. De acordo com a literatura, Silva (2008) estudou a utilização de vários resíduos industriais dentre eles o resíduo cerâmico como material precursor na síntese de matrizes cimentíceas geopoliméricas utilizando ativadores a base de hidróxidos e silicatos. Para os geopolímeros produzidos com resíduo cerâmico, observou que poderiam ser utilizados como adesivos em placas metálicas submetidas a temperaturas de até 400°C, com uma melhor eficiência quando comparada com as resinas à base de epóxi, cuja resistência de adesão só foi observada quando os sistemas foram sujeitos a temperaturas de até 200°C.

2.3 Envelhecimento acelerado e durabilidade dos geopolímeros

Ao se produzir geopolímeros objetiva-se que eles sejam resistentes e duráveis. A durabilidade mostra-se certamente um aspecto importante no desenvolvimento de um material. Todavia, nenhum material é eternamente durável e a manutenção das estruturas sempre existirá independente dos materiais dos quais são constituídas.

O estudo da durabilidade deve ter como base uma metodologia, a qual sugere que se faça avaliação da capacidade de uma construção, ou de suas partes, de atender as necessidades dos usuários ao longo do tempo. Para avaliação da durabilidade é possível recorrer a três metodologias: ensaios de envelhecimento acelerado (molhagem e secagem), ensaios de envelhecimento natural e estudos de deterioração em uso.

O ensaio de envelhecimento natural expõe o material a condições a que serão submetidos durante o uso, tendo como vantagem a proximidade das condições de uso do material. Já o ensaio de durabilidade em uso é considerado o mais eficiente na avaliação da durabilidade do material, visto que submete o material às condições de exposição real. O ensaio de envelhecimento acelerado consiste em simular condições de exposição o mais próximo possível do uso, provocando uma variação de temperatura e umidade relativa no ambiente, reproduzindo um ambiente favorável ao transporte através dos poros dos corpos de prova, dos sulfatos e materiais cimentantes. Tem como principal vantagem a rapidez, possibilitando a obtenção de resposta em curto espaço de tempo sobre o comportamento do material (Farias Filho, 2000).

No caso dos geopolímeros a maioria dos estudos de durabilidade encontrados na literatura é realizada através da submissão dos materiais ativados alcalinamente a ambientes agressivos como soluções de ácido sulfúrico acético, água do mar, sulfato de sódio, entre outros processos das pastas de cimento Portland.

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

Pinto (2004) estudou a durabilidade de concretos obtidos por ativação alcalina de metacaulim com silicato de sódio e hidróxido de sódio (15M) e do concreto de cimento Portland imersos em solução de 5% de ácido sulfúrico durante 30 dias e observou que apresentaram perda de massa de 2,32% e 20,7%. Ao analisar o comportamento mecânico destes materiais verificou redução de 13% na resistência dos concretos álcalis ativados e 80% para o

concreto de cimento Portland. Ele ainda analisou a durabilidade desses concretos através da imersão em soluções de ácido clorídrico, nítrico e sulfúrico a 10%, e os concretos álcalis ativados apresentaram perda de massa de 12%, 11% e 7% e os de cimento Portland apresentaram perda de massa de 18%, 17% e 56%, respectivamente.

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

Fernandez-Jimenez et al. (2007) estudaram a durabilidade de pastas de cinzas volantes álcali-ativadas com a utilização de dois tipos de ativadores: hidróxido de sódio (8M) e 15% silicato de sódio + 85% (12,5M) hidróxido de sódio sob diferentes condições, submetendo-as a ambientes agressivos como, água deionizada, água do mar, sulfato de sódio e soluções ácidas por períodos de 7, 28 56, 90, 180 e 360 dias.

Temuujin et al. (2011) estudaram a durabilidade de pastas geopoliméricas de cinzas volantes ativadas com NaOH e silicato de sódio imersas em soluções ácidas e alcalinas. As pastas geopoliméricas foram calcinadas a 600°C e a 1000°C por 6 horas. Observaram a interferência da temperatura de calcinação, de 600°C, nas amostras preparadas, resultando na diminuição da resistência à compressão devido o surgimento de fissuras e perda de água estrutural. Além disso, verificaram que a resistência a soluções ácidas e alcalinas depende fortemente da composição mineralógica do geopolímero calcinado. A cristalização parcial das partículas de cinza volante

que não reage no geopolímero diminui sua solubilidade em soluções ácidas e alcalinas, indicando que a resistência a estas soluções depende do conteúdo e quantidade de material amorfo. Os compostos cristalinos são mais resistentes ao ataque químico do que os amorfos.

O estudo da durabilidade de concreto geopolimérico a base de cinza volante ativadas com combinação de hidróxido de sódio e silicato de sódio foi estudado por Olivia et al. (2012), através de ciclos de molhagem e secagem em água do mar. Esses pesquisadores verificaram que quando o concreto foi submetido a repetidos ciclos de molhagem em água salgada e secagem em alta temperatura, eles apresentaram significativa perda de massa e degradação da superfície, mas os ciclos de molhagem e secagem aumentaram a resistência à compressão quando comparado aos valores obtidos para o concreto de cimento Portland.

Pastas de escória de alto forno ativadas alcalinamente com hidróxido de sódio e silicato de sódio foram investigadas por El-Didamony et al. (2012), avaliando a durabilidade de pastas imersas em água do mar por 1, 3, 6, 9 e 12 meses. Os resultados indicaram boa durabilidade em água do mar, tendo a resistência aumentado gradualmente com o tempo de imersão de até 12 meses. Observaram também que as pastas de cimento resistente à sulfato apresentaram aumento da resistência até 6 meses com posterior diminuição até 12 meses, sendo o aumento da resistência devido a contínua ativação pela água do mar formando mais silicato de cálcio hidratado (CSH) e a diminuição da resistência das pastas de cimento resistente a sulfato após 6 meses é devido principalmente a presença de alita e belita que libera Ca(OH)_2 formando etringita.

Outro fenômeno a ser analisado é o surgimento de eflorescências. De acordo com Pacheco-Torgal et al. (2012) as misturas ativadas alcalinamente são propensas a formação de eflorescência. Skvara et al. (2008, 2009) afirmam que a ligação entre os íons de sódio (Na^+) e a estrutura do material aluminossilicato é fraca, explicando o comportamento de lixiviação, pois a presença da água enfraquece as ligações de sódio nos geopolímeros.

Alguns autores, como Pacheco-Torgal et al. (2010) e Temuujin et al. (2009) afirmam que as eflorescências do sódio são maiores quando os materiais álcali ativados são curados em temperatura ambiente e minimizadas

quando estes materiais são curados em elevadas temperaturas, o que significa que o sódio lixiviado pode ser um sinal de geopolimerização insuficiente.

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

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

Juntamente com o desenvolvimento de eflorescências e sub-eflorescências ocorre o processo de carbonatação, que consiste na formação de carbonatos de metais alcalinos. Esse processo pode provocar a degradação dos corpos e conseqüentemente diminuição da sua resistência.

O processo de carbonatação ocorre mais rapidamente quando os materiais ativados alcalinamente são expostos a elevadas concentrações de CO₂, conduzindo conseqüentemente a uma redução na resistência à compressão e ao aumento da permeabilidade, no entanto, não existe uma relação linear entre a profundidade de carbonatação e a porosidade total, indicando que a difusão do CO₂ não é o único parâmetro para controlar a carbonatação destes materiais.

Além de todos esses ensaios para avaliar a durabilidade dos materiais cimentícios, observou-se na literatura ainda ensaios de simulação de chuva dirigida que consiste em submeter os corpos de prova a chuva durante um período de tempo para poder observar a influência da ação da chuva no material. Os estudos observados na literatura tratam da sua aplicação na tecnologia do cimento Potland, no entanto, nenhuma pesquisa foi encontrada

nesse sentido para tecnologia dos materiais ativados alcalinamente apesar de sua importância.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item serão abordados os materiais utilizados para realização deste trabalho e a metodologia utilizada para sua execução.

3.1 Materiais

Foram utilizados os seguintes materiais:

• *Resíduo cerâmico*

O resíduo cerâmico utilizado no desenvolvimento deste trabalho foi proveniente da Cerâmica Quipauá (Figura 3), localizada na cidade de Santa Luzia – PB. Este resíduo é decorrente de quebra das peças e falhas de processamento. A Figura 3 ilustra a utilização deste resíduo como aterro e sua deposição nas circunvizinhanças da empresa.



Figura 3 – Resíduo cerâmico da Cerâmica Quipauá

• *Reagentes*

Foram utilizados:

- hidróxido de sódio (NaOH) – Synth PA, 97% (na forma de pérolas);

- hidróxido de potássio (KOH) – Synth PA, 85% (na forma de pérolas);
- silicato de sódio (Na_2SiO_3) – VETEC, com dosagens de Na_2O e SiO_2 de 20 – 30%, com teor de água de 41 – 44% e pH básico de 11 – 13.
- hidróxido de amônio (NH_4OH) – VETEC, com dosagens 30 – 32% PA, utilizado com a função de proporcionar a mistura características básicas durante as etapas de avaliação da compactação dos sistemas.

3.2 Metodologia

Na Figura 4 consta o fluxograma que indica a metodologia e os procedimentos utilizados no desenvolvimento desta pesquisa. Inicialmente foi realizada a coleta da matéria prima, resíduo proveniente da produção de blocos e telhas, sendo posteriormente beneficiado e caracterizado para determinação das fases presentes (difração de raios X), composição química (fluorescência de raios X) e comportamento térmico (análise térmica diferencial e termogravimétrica).

O beneficiamento do resíduo foi realizado através dos processos de cominuição com o uso do moinho de galga e posteriormente submetido a peneiramento utilizando três tipos de peneiras, ABNT nº 40 (0,42 mm), nº 80 (0,18 mm) e nº 200 (0,074 mm).

Foram definidas três frações a serem usadas na formulação das composições, são elas:

- **# 40:** que corresponde ao material retido entre a malha nº 40 (0,42 mm) e nº 80 (0,18 mm);
- **# 80:** que corresponde ao material retido entre a malha nº 80 (0,18 mm) e nº 200 (0,074 mm);
- **# 200:** que corresponde ao material passante na malha nº 200 (0,074 mm).

Em seguida, foi definida a proporção dos componentes das formulações, moldando os corpos de prova, definido o teor ótimo de ativador alcalino e as melhores condições de cura e analisado o envelhecimento e durabilidade dos corpos produzidos.

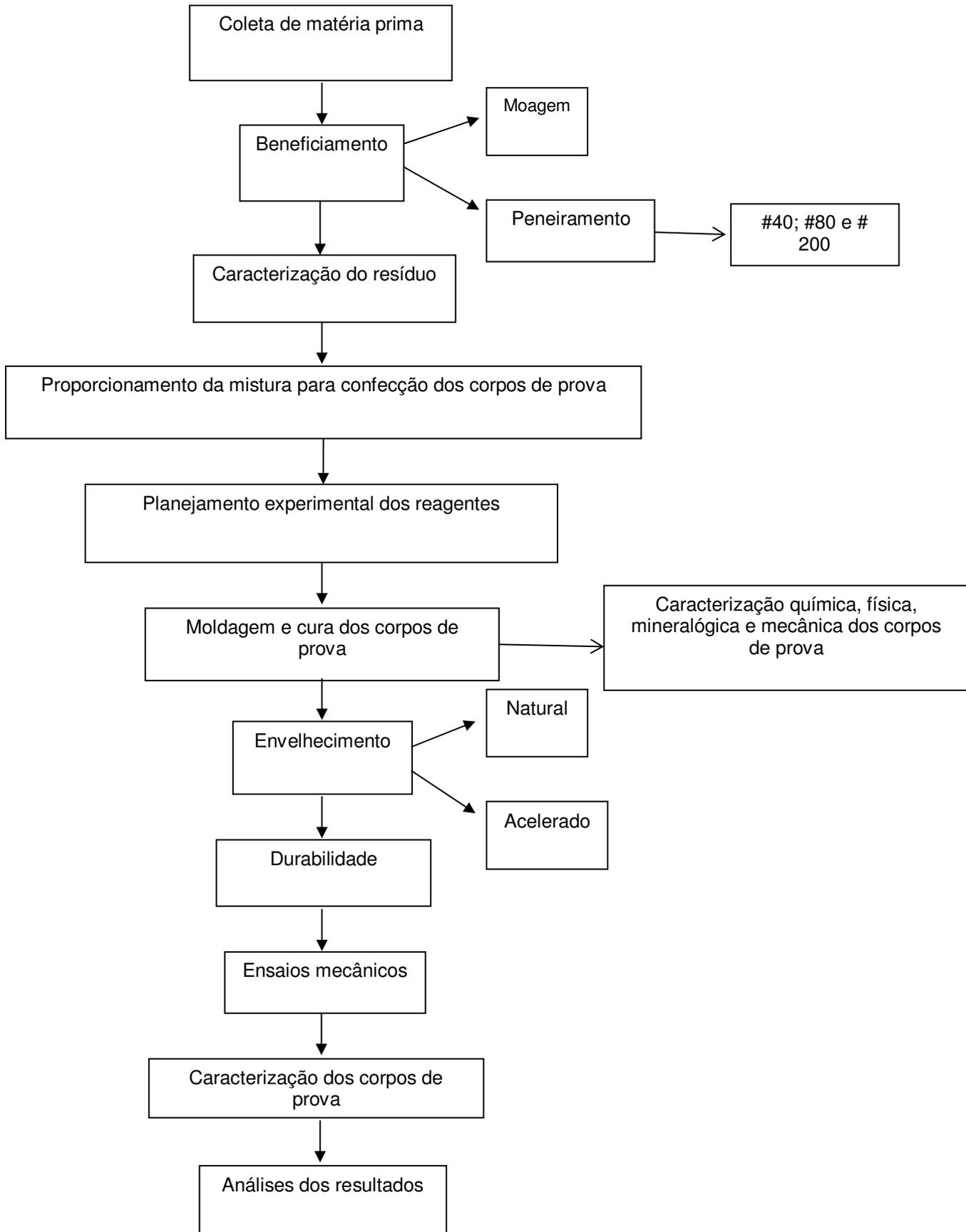


Figura 4 – Fluxograma dos procedimentos realizados no trabalho

3.2.1 Definição da composição para confecção dos corpos de prova

A definição das quantidades de constituintes para a formulação dos corpos de prova ativados alcalinamente foi realizada através de um planejamento experimental utilizando a metodologia de delineamento de misturas, com um sistema simplex centróide, aumentado com pontos inteiros, totalizando dez pontos, ou seja, dez formulações, tal como indicado na Figura 5. Foram realizadas duas replicatas para cada ponto (três medidas).

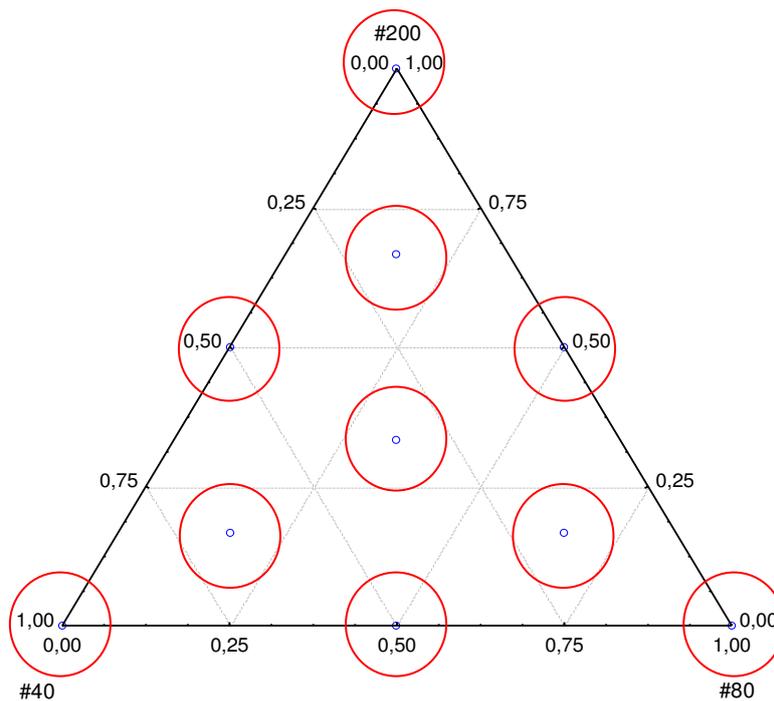


Figura 5 – Diagrama ternário composto pelos fatores: #40, #80 e # 200

Observa-se na Figura 5, um diagrama ternário composto por três fatores independentes denominados de #40, #80 e #200 que correspondem a granulometria de cada fração da matéria prima, conforme explicado anteriormente.

Sabe-se que na modelagem de misturas, a soma das proporções tem que dar sempre 100%. Baseado nisso, a Tabela 1 é constituída pela quantidade, em percentual, de cada fator a ser utilizado na mistura, apresentando as formulações correspondentes aos pontos definidos no planejamento.

Tabela 1 – Quantidade de resíduo cerâmico de cada fração das peneiras utilizadas para produção das misturas

Composição	Proporções dos materiais (%)		
	# 40	# 80	# 200
1	100	0	0
2	0	100	0
3	0	0	100
4	50	50	0
5	50	0	50
6	0	50	50
7	33,33	33,33	33,33
8	68	16	16
9	16	68	16
10	16	16	68

Nesta etapa foram avaliadas duas respostas experimentais, sendo uma delas a determinação da quantidade de água a ser adicionada na mistura e a outra, o espalhamento obtido pela mistura indicando a sua trabalhabilidade. Para isso, utilizou-se a NBR 13276 (ABNT, 2005) onde prescreve um índice de consistência de 260 ± 5 mm.

Para determinar a quantidade de água utilizada em cada mistura analisada, foi realizado o ensaio de determinação do índice de consistência. O índice de consistência é usualmente utilizado em estudos que visam a obtenção de argamassas com elevada fluidez. Neste ensaio determinou-se a menor quantidade de água que foi utilizada para preparar as formulações conferindo trabalhabilidade adequada para confecção dos corpos geopoliméricos. Foi determinada a menor quantidade de água que propiciava as formulações um espalhamento de 260 ± 5 mm. Em seguida foi realizado um novo delineamento, utilizando os mesmo pontos apresentados na Tabela 1, a quantidade de água mínima utilizada anteriormente e aditivos de defloculação e controle do pH do sistema, tendo como resposta o espalhamento, definindo-se o comportamento de espalhamento das formulações contendo o resíduo cerâmico.

Foram calculados para os dois delineamentos os modelos de regressão e a correlação dos fatores avaliados com a composição. A significância e a predição do modelo foram determinadas a partir da avaliação das análises estatísticas e por experimentos de verificação. Os modelos de regressão foram utilizados para otimizar a quantidade de água e a trabalhabilidade das composições avaliadas.

A composição ideal para moldagem dos corpos de prova para dar continuidade ao trabalho foi definida após avaliação do delineamento que teve como resposta o espalhamento da mistura a partir de um valor fixo de água. Nesta etapa, foi verificada a composição que apresentou o maior índice de consistência, indicando que esta seria a utilizada para confecção dos corpos de prova.

3.2.2 Moldagem dos corpos de prova

Os corpos de prova foram produzidos através das misturas do precursor com soluções alcalinas de cada ativador utilizado (NaOH, KOH e silicato de sódio) em misturador mecânico durante 5min. A massa obtida foi vertida em moldes cilíndricos com as dimensões de 2,5 x 5cm (diâmetro x altura). Os corpos de prova foram moldados com 4 camadas iguais sendo cada uma submetida a 30 golpes de soquete.

Na moldagem dos corpos geopoliméricos utilizando o silicato de sódio como ativador, foi realizada a correção da quantidade de água presente no ativador em relação a água total utilizada na moldagem.

3.2.3 Definição do teor de ativador alcalino e das condições de cura

Para avaliar a quantidade ótima de ativador alcalino e a temperatura de cura mais adequada para os corpos de prova produzidos, foi utilizado um planejamento experimental do tipo estrela, com dois fatores e ponto central, utilizando uma replicata (duas medidas) para cada ponto, para o NaOH, o KOH e o silicato de sódio, tendo como resposta o módulo de ruptura à flexão.

Na Tabela 2 consta o planejamento utilizado, indicando as temperaturas de cura (°C) em função da concentração de cada ativador alcalino utilizado

(mol/l). A concentração molar foi determinada utilizando a relação entre a massa de ativador e o volume da água utilizada para as misturas. Na Tabela 2 também é apresentada as condições utilizadas no desenvolvimento desta pesquisa para indicar a condição temperatura/concentração do ativador.

Tabela 2 – Planejamento experimental utilizado

Condições	Temperatura (°C)	Concentração molar (mol/l)		
		NaOH	KOH	Silicato
1	21,8	7,0	8,0	6,47
2	30	4,68	5,18	4,31
3	30	9,37	10,94	8,63
4	50	3,73	3,99	3,45
5	50	7,03	8,06	6,47
6	50	10,33	12,14	9,51
7	70	4,68	5,18	4,31
8	70	9,37	10,94	8,63
9	78,2	7,03	8,06	6,47

As temperaturas utilizadas nesta pesquisa foram definidas com base nas informações obtidas na literatura, nos trabalhos de Rovnaník (2010), Medri et al. (2010), Mustafa al Bakri et al. (2011) e Heah et al. (2011), que avaliaram as temperaturas de cura 30°, 50° e 70°C.

Para os cálculos da quantidade de ativador considerou-se que toda sílica é proveniente da caulinita ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) do material precursor, sendo considerada sílica reativa (participante do processo de ativação alcalina). Os cálculos foram determinados a partir da composição química do resíduo da cerâmica vermelha.

A Figura 6 ilustra o planejamento utilizado. Nesta ilustração foi utilizado os valores da concentração do NaOH, sendo repetido o mesmo planejamento para os demais ativadores, KOH e silicato de sódio puro, modificando apenas a concentração.

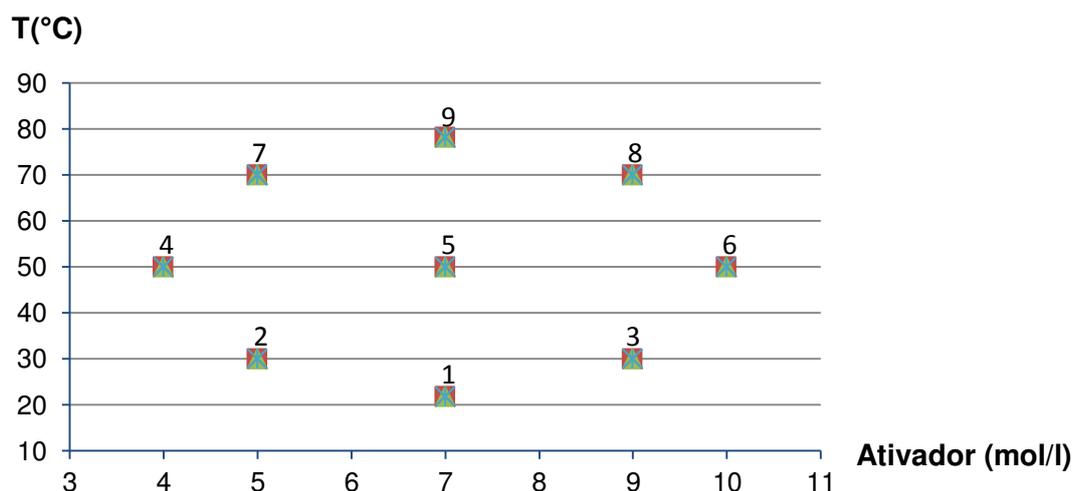


Figura 6 – Representação do planejamento experimental utilizado

Após moldagem, os corpos de prova passaram por um processo de cura antes de serem avaliados quanto a resistência mecânica. Para esta pesquisa foram realizadas três condições de cura, nomeadas de 3d, 5d e 4MA+1d. A cura 3d é referente ao processo onde os corpos de prova são submetidos as condições de cura definidas no planejamento (Tabela 2 e Figura 6) durante 3 dias. Na cura 5d os corpos de prova são submetidos as condições de cura do planejamento durante 5 dias; e na cura 4MA+1d, refere-se a cura onde os corpos de prova são submetidos inicialmente a uma pré-cura em meio ambiente (MA) durante um período de 4 dias e posteriormente são submetidos as condições de cura determinadas no planejamento experimental durante 1 dia. Cada ponto do planejamento apresenta combinações definidas de concentração do ativador e da temperatura de cura.

As curas 3d e 4MA+1d não foram realizadas para as composições cujo ativador era o silicato de sódio. Esse fato é decorrente da dificuldade apresentada no momento da desmoldagem para os corpos de prova moldados com silicato para as amostras com elevada concentração, verificando-se a necessidade de um maior tempo de cura ou até mesmo temperaturas mais elevadas para que fosse possível sua desmoldagem. Portanto, diante desse fato, decidiu-se por não realizar estudos de cura em 3 dias e com pré-cura de 4 dias em meio ambiente e mais um dia nas condições indicadas no planejamento. Para este ativador foi realizada apenas a cura 5d.

A partir dos resultados obtidos para cada condição de cura foi realizada as análises estatísticas para verificação da significância estatística dos modelos e também avaliação da sua utilização para fins preditivos. De acordo com as análises estatísticas, foi definido o tipo de cura utilizado nos corpos de prova para posterior realização dos estudos de envelhecimento e durabilidade.

No modelo definido foram determinadas composições para verificação/validação do modelo. Após verificação da predição do modelo, determinou-se pontos ótimos nos modelos de cada ativador alcalino e condição de cura que apresentou melhor desempenho mecânico para realização dos estudos de envelhecimento e durabilidade. Os pontos ótimos escolhidos foram àqueles que apresentaram maior resistência e que não apresentaram eflorescências.

3.2.4 Envelhecimento e durabilidade dos corpos de prova

Os ensaios de envelhecimento e durabilidade foram realizados com base nos modelos obtidos e nas condições de processamento, pontos considerados ótimos, obtidos pela análise de cada planejamento realizado, referentes a maior resistência, assim como composições que não proporcionassem o surgimento de eflorescência. Esses pontos foram definidos através das análises estatísticas utilizando as superfícies de resposta, para cada ativador alcalino utilizado nesta pesquisa e para a melhor condição de cura obtida.

Nos estudos de envelhecimento foram realizados dois tipos de ensaios, sendo um deles o envelhecimento natural com a exposição dos corpos de prova a condições ambientais e outro envelhecimento acelerado utilizando o ensaio de chuva dirigida.

O ensaio de envelhecimento natural ou cura natural como foi denominado neste trabalho, consistiu em expor os corpos de prova após moldagem a condições ambientais naturais em ambiente protegido, livre da ação da chuva ou de qualquer outro tipo de intempérie, deixando-os em temperatura ambiente. Durante o período de realização destes ensaios a faixa de temperatura de cura variou entre 22°C e 33°C e a umidade do ar com valores em torno de 75% na cidade de Campina Grande/PB. Neste ensaio, os

corpos de prova ficaram expostos durante 28, 60 e 90 dias, onde para cada período foi realizada a determinação do módulo de ruptura à flexão.

O ensaio de envelhecimento acelerado foi realizado através do ensaio de chuva dirigida com ciclos de molhagem (chuva) durante o período de duas horas e secagem em estufa com temperatura de 35°C em 48 horas, para permitir a completa secagem dos corpos de prova. Foram realizados 24 ciclos no total. As propriedades mecânicas para este estudo foram avaliadas ao término do 2º, 6º, 12º, 18º e 24º ciclos, através do módulo de ruptura à flexão. A perda de massa foi determinada através da determinação do peso ao término de cada ciclo.

Para avaliação da durabilidade foram realizados dois tipos de exposição: em ambiente marinho (névoa salina) e em meio ácido. Para névoa salina, os corpos de prova foram expostos à maresia, a beira mar, durante períodos de 28, 60 e 90 dias. Os estudos em meio ácido, foram realizados utilizando dois ácidos: ácido clorídrico e ácido sulfúrico. Neste estudo, os corpos de prova ficaram imersos, em recipientes plásticos, em soluções com concentração de 5% de ácido clorídrico, como também em 5% de ácido sulfúrico, durante 28, 60 e 90 dias. Completados cada período de cura, os corpos de prova foram retirados da solução e colocados em estufa com temperatura de 35°C durante 48 horas para permitir a secagem dos corpos de prova para posterior execução do ensaio para determinação do módulo de ruptura à flexão.

3.2.5 Ensaios de caracterização realizados

Os ensaios de caracterização do resíduo cerâmico e dos corpos de prova produzidos executados no desenvolvimento desta pesquisa estão apresentados e descritos abaixo.

• Análise Química

A composição química foi determinada utilizando espectrometria de fluorescência de raios X (EDX), com detector EDS (Shimadzu, EDX-720). Esta técnica baseia-se no princípio de que a absorção de raios X pelo material provoca a ionização interna dos átomos, gerando uma radiação característica

conhecida como “fluorescência”. Nesta análise são obtidos os óxidos presentes (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Ti_2O , entre outros).

• **Análise Térmica**

Foram realizadas análises termogravimétricas (TG) e térmicas diferenciais (DTA), (Shimadzu, DTG-60H), simultaneamente, utilizando-se taxa de aquecimento de $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$ quando da caracterização do resíduo cerâmico e de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ para a caracterização dos produtos obtidos. Para execução do ensaio utilizou-se uma temperatura máxima de 1000°C e atmosfera de ar.

• **Difração de Raios X**

O ensaio de difração de raios X tem como objetivo caracterizar o material mineralogicamente. Para realização do ensaio, foi utilizada amostra passada em peneira ABNT nº 200, utilizando o método conhecido como método do pó. O ensaio foi realizado utilizando a geometria θ - 2θ (Shimadzu XRD-6000) com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40kV, corrente de 30 mA, modo de escaneamento por passos (“fixed time scan”), com passo de 0,02 e tempo de contagem de 0,6 s, com ângulo 2θ percorrido de 5° a 70° .

• **Porosimetria de Mercúrio**

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizado em fragmentos de amostras utilizadas para validação dos modelos a fim de determinar a porosidade do material. Foi realizado no porosímetro de mercúrio Auto Pore IV, modelo 9500 da Micromeritics, o qual possibilitou a medição de poros na faixa compreendida entre $6 - 0,005 \mu\text{m}$ e pressão máxima de intrusão (33000 psi).

• **Determinação das Propriedades Mecânicas**

Após a confecção dos corpos de prova e do período de cura a que foram submetidos, foi realizado o ensaio de resistência mecânica para determinação do módulo de ruptura à flexão. O módulo de ruptura à flexão foi determinado pelo ensaio de flexão em três pontos, em máquina de ensaio universal (Shimadzu, modelo AG-X-50 KN), nas condições de temperatura ambiente e

com velocidade de 0,5 mm/min. Os resultados apresentados correspondem a média de 10 corpos de prova.

Nos estudos de envelhecimento e durabilidade os corpos de prova foram submetidos a ensaio de flexão. Os resultados apresentados correspondem a média de 5 corpos de prova.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do resíduo da cerâmica vermelha

Na Tabela 3 estão contidos os resultados da composição química do resíduo da cerâmica vermelha utilizado como precursor. Analisando os resultados obtidos, pode-se observar que o material apresenta como óxidos predominantes o SiO_2 (sílica) e o Al_2O_3 (alumina), correspondendo a 51,24% e 26,09% respectivamente. No caso da sílica, acredita-se que parte dela é reativa e o restante é não reativo estando na forma de quartzo. O teor de óxido de ferro presente, que é superior a 9%, confere ao material coloração vermelha após queima. Os demais óxidos apresentam valores abaixo de 10%. De acordo com os resultados da composição química é possível recomendar a utilização deste material no processo de ativação alcalina, visto que este possui altos teores de sílica e alumina que são essenciais no processo de geopolimerização.

Tabela 3 – Composição química do resíduo cerâmico

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MgO	CaO	Na_2O	TiO_2	DM ^a	PF ^b
51,24	26,09	9,67	3,76	3,17	1,72	0,97	0,97	0,97	1,44

^aDM – demais óxidos; ^bPF – perda ao fogo

A Figura 7 apresenta as curvas correspondentes às análises térmicas do resíduo cerâmico. Observa-se que a curva da análise térmica diferencial apresentou picos endotérmicos em 61,4°C correspondente a presença de água livre. Na temperatura de 284,8°C o pico endotérmico corresponde provavelmente ao hidróxido de alumínio, e o pico endotérmico na temperatura

de 659,56°C corresponde possivelmente a destruição da estrutura cristalina de mica residual presente no material. Acredita-se que o pico não está relacionado à desidroxilação de resíduo de argilominerais não destruídos durante o processo de queima, porque esse pico não é acompanhado de perda de massa. Na curva da análise termogravimétrica percebe-se uma pequena perda de massa de 2,55% correspondente a perda de água livre e decomposição de algum constituinte presente no material em pequena quantidade.

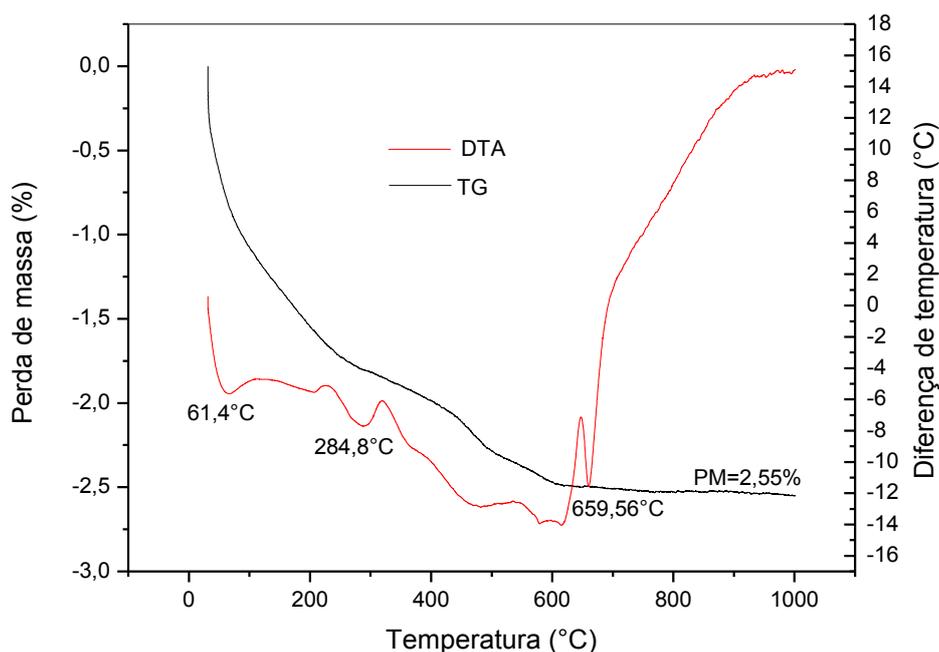


Figura 7 – Curvas das análises termogravimétrica e térmica diferencial do resíduo cerâmico

Na Figura 8 observa-se o difratograma de raios X do precursor utilizado. Pode-se observar que o material apresenta características de material cristalino pela presença de fases referentes a mica (M), sílico-aluminato de magnésio, cálcio e sódio (Mi) cuja ficha tem o número 23-1405, feldspato (F), quartzo (Q) e óxido de ferro (Fe).

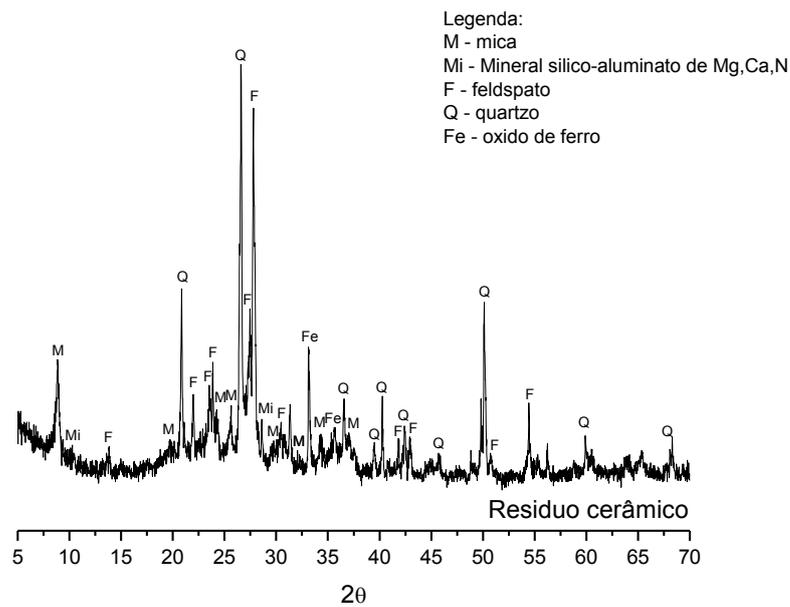


Figura 8 – Difratoograma de raios X do resíduo cerâmico

4.2 Definição da composição para confecção dos corpos de prova

Realizou-se inicialmente a determinação da quantidade de água para as composições definidas pelo delineamento de mistura apresentadas na Tabela 1, tomando-se um valor fixo para o espalhamento, determinado pelo ensaio de índice de consistência. Na Tabela 4 estão contidos os valores da quantidade de água de todas as composições analisadas para determinação do proporcionamento das frações de materiais utilizadas para confecção dos corpos de prova. Com esses dados foi realizado o tratamento estatístico para verificar a significância e a predição do planejamento.

Tabela 4 – Quantidade de água determinada para todas as composições

Replicatas	Composições/ Quantidade de água (ml)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R ₁	450	455	365	410	300	365	320	365	380	345
R ₂	440	445	370	405	300	360	320	370	375	345
R ₃	460	450	375	415	300	355	320	375	385	345

Com base nos resultados obtidos, na Tabela 5 verifica-se as principais propriedades de regressão obtidas através da análise de variância.

Tabela 5 – Análise da variância para significância dos modelos de regressão para quantidade de água

Modelo linear							
Fonte de variação	SQ	Nº g. l.	MQ	Teste F	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R^2 (%)
Regressão	25525,0	2	12762,5				
Resíduo	41942,5	27	1553,43	8,22	2,45	0,0016	37,83
Total	67467,5	29	2326,47				
Modelo Quadrático							
Fonte de variação	SQ	Nº g. l.	MQ	Teste F	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R^2 (%)
Regressão	64741,36	5	12948,27				
Resíduo	2726,14	24	113,59	113,99	43,51	0,000	95,95
Total	67467,5	29	2326,47				
Modelo cúbico especial							
Fonte de variação	SQ	Nº g. l.	MQ	Teste F	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R^2 (%)
Regressão	64800,92	6	10800,15				
Resíduo	2666,58	23	115,94	93,15	36,82	0,4808	96,05
Total	67467,5	29	2326,47				
Modelo cúbico							
Fonte de variação	SQ	Nº g. l.	MQ	Teste F	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R^2 (%)
Regressão	65814,56	8	8226,82				
Resíduo	1652,94	21	78,71	104,52	43,19	0,0066	97,55
Total	67467,5	29	2326,47				

Legenda: SQ – soma quadrática; Nºg.l. – número de grau de liberdade; MQ – média quadrática

Analisando os resultados da Tabela 5, observa-se que apenas o modelo cúbico especial não apresenta significância estatística quando analisado em

função do valor de p, sendo os outros modelos de regressão estatisticamente significativos por apresentarem valores de p inferiores a 0,05. O modelo cúbico foi o que apresentou o maior R^2 , de 97,55%, tendo, assim, a maior variação total em torno da média explicada pela regressão.

A significância e a realização de previsões podem ser determinadas através da utilização do teste F. De acordo com Box & Wetz (1973), para que um modelo seja significativo e com fins preditivos o valor do F calculado deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes o valor do F tabelado em distribuição Fisher–Snedecor. Para os resultados da Tabela 5, o modelo de regressão que apresentou o maior valor da relação F_{cal}/F_{tab} foi o modelo cúbico, para um nível de confiança de 5%. Neste caso, $F_{cal}/F_{tab} = 43,19$, sendo o $F_{tab(8,21)} = 2,42$. Sendo assim, o planejamento pode ser considerado estatisticamente significativo e com possibilidade de realizar previsões através do modelo de regressão cúbico.

Para avaliar a adequação do modelo de regressão também se faz necessária uma análise dos resíduos. Na Tabela 6 constam os valores observados e os valores previstos para todas as composições e modelos de regressão analisados. A diferença entre os valores observados e os valores previstos resulta no valor do resíduo. Analisando os valores da soma dos resíduos experimentais, observa-se que o modelo cúbico apresenta o menor valor, o que corrobora com a análise anterior que constatou que este modelo é estatisticamente significativo e preditivo.

Com base nas análises estatísticas, pode-se indicar o modelo cúbico, como sendo àquele com comportamento adequado para previsão dos valores da quantidade de água no delineamento realizado, com um alto nível de confiança.

Tabela 6 – Comparação entre os valores médios observados (\bar{y}) e previstos (\hat{y}) para quantidade de água

Composição das misturas (Matriz das misturas)			\bar{y} (observado)	\hat{y} (linear)	\hat{y} (quadrático)	\hat{y} (cúbico especial)	\hat{y} (cúbico)
#40	#80	#200					
1,00	0	0	450	393,83	450,91	450,61	451,37
0	1,00	0	450	417,17	448,18	447,89	451,37
0	0	1,00	370	315,50	375,91	375,61	371,37
0,50	0,50	0	410	405,50	406,59	408,50	412,75
0,50	0	0,50	300	354,67	304,32	306,23	302,74
0	0,50	0,50	360	366,33	361,59	363,50	362,75
0,333	0,333	0,333	320	375,50	335,00	332,35	332,35
0,68	0,16	0,16	370	384,66	364,71	363,98	361,71
0,16	0,68	0,16	380	396,31	382,90	382,16	371,71
0,16	0,16	0,68	345	345,53	324,75	324,01	336,74
Soma dos resíduos experimentais dos modelos			Σe	296,00	61,40	61,08	49,54

A equação A apresenta o modelo cúbico obtido com a análise de regressão. Na equação do modelo cúbico, os teores de cada fração #40, #80 e #200 apresentam efeito positivo na determinação da quantidade de água, indicando a necessidade de maior quantidade de água quando estão sendo utilizados isoladamente. A mistura dos três fatores, #40, #80 e #200, seja dois a dois, seja os três juntos apresenta coeficientes negativos, indicando que a combinação das frações contribui para a diminuição da quantidade de água necessária para obter produto com fluidez.

$$\begin{aligned}
 \text{Quantidade de água} = & 451,37 (\#40) + 451,37(\#80) + 371,37(\#200) - \\
 & 154,51(\#40)(\#80) - 434,51(\#40)(\#200) - 194,51(\#80)(\#200) - \\
 & 142,94(\#40)(\#80)(\#200) + 230\{(\#40)(\#80)[(\#40) - (\#80)]\} - \\
 & 280\{(\#40)(\#200)[(\#40) - (\#200)]\} \quad (A)
 \end{aligned}$$

Para visualizar o comportamento da quantidade de água utilizada na determinação de misturas com trabalhabilidade em todas as composições analisadas, na Figura 9 observa-se a superfície de resposta obtida para o modelo cúbico.

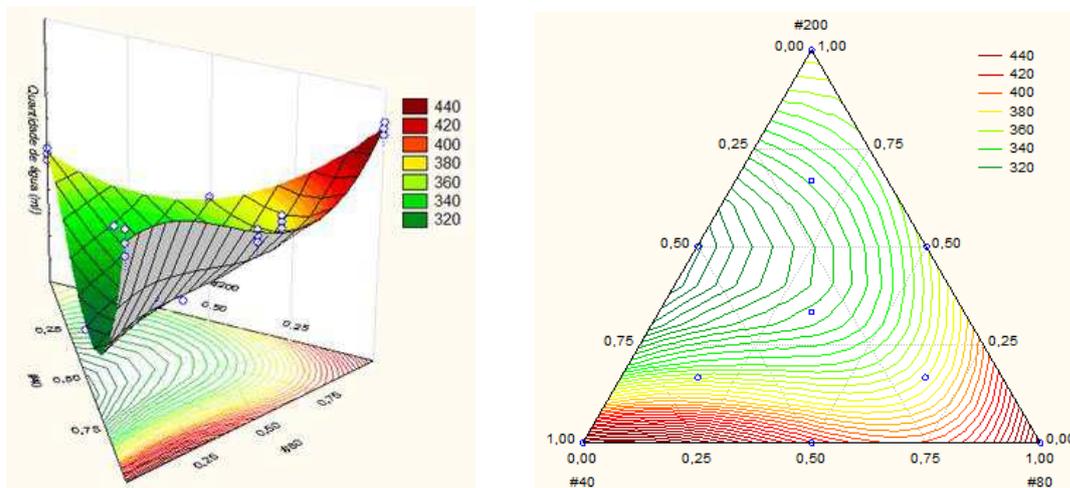


Figura 9 – Superfície de resposta e sua projeção para a quantidade de água

De acordo com a superfície de resposta, a quantidade de água variou entre 320 e 440 ml. Observa-se que a quantidade de água mínima utilizada para determinação de uma massa fluida foi de 320 ml o que equivale a 32% em massa ($\approx 45\%$ em volume). Na superfície de resposta esse teor de água está presente na região de elevados teores de fração fina.

O teor de água de 32% em massa foi utilizado no estudo de otimização das misturas, visando determinar a partir desse valor fixo, a composição de maior fluidez. Determinou-se em todas as composições novos índices de consistência que são apresentados na Tabela 7. Com os dados obtidos para as duas replicatas realizou-se as análises estatísticas com a finalidade de verificar a significância estatística do modelo, assim como sua utilização para fazer previsões.

Tabela 7 – Espalhamento determinado para todas as composições

Replicatas	Composições/ Espalhamento (mm)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R ₁	160	140	220	145	260	127	165	140	135	120
R ₂	155	130	220	145	264	123	170	150	125	120
R ₃	160	135	220	130	267	125	175	130	130	120

Na Tabela 8 pode-se observar os resultados da análise de variância para os modelos de regressão, com base nos valores obtidos para o teste F e para o coeficiente de correlação múltipla, R^2 .

Tabela 8 – Análise da variância para significância dos modelos de regressão para o espalhamento

Modelo linear							
Fonte de variação	SQ	Nº g. l.	MQ	Teste F	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R^2 (%)
Regressão	21070,78	2	10535,39				
Resíduo	38276,02	27	1417,63	7,43	2,22	0,0027	35,50
Total	59346,80	29	2046,44				
Modelo Quadrático							
Fonte de variação	SQ	Nº g. l.	MQ	Teste F	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R^2 (%)
Regressão	40207,78	5	8041,56				
Resíduo	19139,02	24	797,46	10,08	3,85	0,0007	67,75
Total	59346,80	29	2046,44				
Modelo cúbico especial							
Fonte de variação	SQ	Nº g. l.	MQ	Teste F	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R^2 (%)
Regressão	42491,75	6	7081,96				
Resíduo	16855,05	23	732,83	9,66	3,82	0,0908	71,60
Total	59346,80	29	2046,44				
Modelo cúbico							
Fonte de variação	SQ	Nº g. l.	MQ	Teste F	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R^2 (%)
Regressão	50288,44	8	6286,06				
Resíduo	9058,36	21	431,35	14,57	6,02	0,0015	84,74
Total	59346,80	29	2046,44				

Legenda: SQ – soma quadrática; Nºg.l. – número de grau de liberdade; MQ – média quadrática

Dentre os modelos analisados, observa-se que apenas o modelo cúbico especial não é estatisticamente significativo quando analisado o valor de p para o nível de significância de 5%. Analisando todos os modelos, pode-se verificar de acordo com os valores de R^2 , que o modelo cúbico é o mais representativo, pois apresenta 84,74% da variação total em torno da média explicada pela regressão. Para o teste F, o modelo cúbico apresentou valor do F calculado maior que seis vezes o tabelado e por isso é significativo e preditivo, podendo ser utilizado para fazer previsão da fluidez das composições para um teor de água fixo, como foi analisado neste caso.

Com relação à análise dos resíduos, na Tabela 9 pode-se realizar uma comparação entre os valores observados para cada composição e os valores previstos para cada modelo analisado. Confirmando os resultados do teste F e R^2 , o modelo cúbico foi o que apresentou menor valor de resíduo.

Tabela 9 – Comparação entre os valores médios observados (\bar{y}) e previstos (\hat{y}) o espalhamento

Composição das misturas (Matriz das misturas)			\bar{y} (observado)	\hat{y} (linear)	\hat{y} (quadrático)	\hat{y} (cúbico especial)	\hat{y} (cúbico)
#40	#80	#200					
1,00	0	0	158,33	172,09	155,66	153,84	154,60
0	1,00	0	135,00	106,98	144,32	142,50	131,27
0	0	1,00	220,00	201,53	207,63	205,81	216,27
0,50	0,50	0	140,00	139,53	131,17	143,01	132,54
0,50	0	0,50	263,67	186,81	233,14	244,98	256,21
0	0,50	0,50	125,00	154,26	106,47	118,31	117,54
0,33	0,33	0,33	170,00	160,20	152,83	136,44	136,44
0,68	0,16	0,16	140,00	166,14	169,23	164,68	162,37
0,16	0,68	0,16	130,00	133,59	123,23	118,68	152,37
0,16	0,16	0,68	120,00	180,87	178,32	173,77	142,37
Soma dos resíduos experimentais dos modelos			Σe	267,24	193,74	177,90	134,24

A equação B é referente ao modelo cúbico obtido com a regressão realizada. Na equação de regressão pode-se observar que a mistura das três frações do resíduo cerâmico utilizadas, apresenta grande contribuição para diminuição do espalhamento. Esse comportamento pode estar relacionado às proporções que apresentam maior teor de material fino, pois quanto maior o teor de finos na mistura, maior quantidade de água se faz necessária para que a mistura apresente trabalhabilidade. Por outro lado, a combinação da fração #40 e #200 possui grande contribuição para o aumento do espalhamento, sugerindo que a composição mais adequada deve ser rica nessas duas frações.

Espalhamento =

$$154,6(\#40) + 131,27(\#80) + 216,27(\#200) - 41,58(\#40)(\#80) + 283,08(\#40)(\#200) - 224,92(\#80)(\#200) - 885,18(\#40)(\#80)(\#200) - 741,33\{(\#40)(\#80)[(\#40) - (\#80)]\} - 690,67\{(\#40)(\#200)[(\#40) - (\#200)]\}$$

(B)

Na Figura 10 pode-se observar o comportamento do espalhamento para as misturas analisadas através da superfície de resposta calculada. Analisando a Figura 10, verifica-se pelas curvas de nível que o maior valor de espalhamento obtido está localizado na mesma região onde foi encontrada a menor quantidade de água do planejamento anterior. A região selecionada no gráfico apresenta valores de espalhamento variando de 240 a 280 mm, estando aproximado do valor padrão utilizado de 260 ± 5 mm.

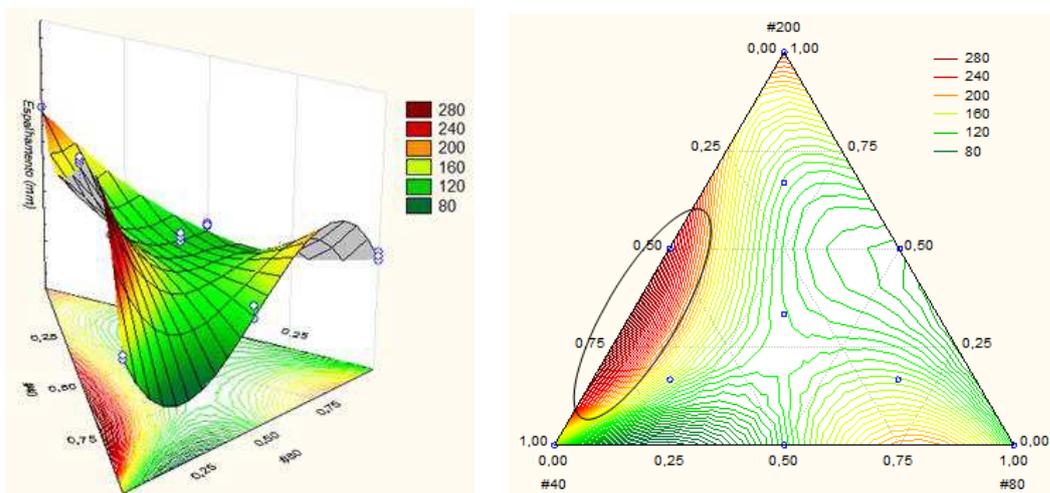


Figura 10 – Superfície de resposta e sua projeção para o espalhamento

Para confirmar a predição do modelo, na Tabela 10 constam as composições selecionadas, denominadas por X, Y e Z, e o valor obtido para o espalhamento. Essas composições consistem naquelas que apresentaram índices de consistência elevados (indicativo de elevado empacotamento).

Tabela 10 – Validação do delineamento de mistura para o espalhamento

Composição	Proporções (g)			Valor preditivo – Intervalo (mm)	Valor medido (mm)
	#40	#80	#200		
X	30	2,5	67,5	167,96 – 210,22	170
Y	35	2,5	62,5	188,86 – 209,80	187
Z	40	2,5	57,5	167,18 – 207,60	193

Os resultados obtidos indicam que os valores medidos estão de acordo com os valores previstos, confirmando a validação do cálculo do modelo. De acordo com esta validação, pode-se afirmar que o modelo é estatisticamente representativo e pode ser reproduzido.

Dentre as composições analisadas, a que apresentou maior índice de consistência medido foi a Z. Neste caso, como os modelos podem ser reproduzidos, a composição Z foi definida como sendo a utilizada para confecção dos corpos de prova.

4.3 Definição do teor de ativador alcalino e das condições de cura

Nas Tabelas 11, 12 e 13 verificam-se os resultados de resistência mecânica, representada através do módulo de ruptura à flexão dos corpos de prova obtidos utilizando como ativador o NaOH, o KOH e o silicato de sódio, respectivamente.

Com base nos resultados obtidos, verificados nas Tabelas 11, 12 e 13, as análises de variância para significância estatística do modelo de regressão foram determinadas para os parâmetros temperatura de cura e concentração de cada ativador alcalino levando em consideração o tipo de cura utilizado e tendo como resposta a resistência mecânica (módulo de ruptura à flexão). Observa-se nas Tabelas 11 e 12 que os módulos de ruptura à flexão dos

corpos de prova para as curas 5d e 4MA+1d apresentaram valores aproximados e superiores aos observados para cura 3d.

Tabela 11 – Módulo de ruptura à flexão dos corpos ativados com NaOH

Cura	R ^a	Módulo de Ruptura à Flexão (MPa) - Composições com NaOH								
		A	B	C	D	E	F	G	H	I
3d	R ₁	0,22	0,21	0,28	0,14	0,20	0,36	0,11	0,80	2,05
	R ₂	0,21	0,21	0,28	0,14	0,20	0,36	0,12	0,83	1,98
5d	R ₁	0,47	0,19	0,53	0,13	0,67	2,02	0,14	2,27	2,78
	R ₂	0,46	0,19	0,51	0,13	0,68	1,96	0,15	2,32	2,55
4MA+1d	R ₁	0,25	0,47	0,47	0,22	1,08	1,68	0,28	1,68	1,65
	R ₂	0,25	0,48	0,41	0,22	1,08	1,70	0,28	1,71	1,64

^a replicata

Tabela 12 – Módulo de ruptura à flexão dos corpos ativados com KOH

Cura	R ^a	Módulo de Ruptura à Flexão (MPa) - Composições com KOH								
		A	B	C	D	E	F	G	H	I
3d	R ₁	0,20	0,12	0,24	0,17	0,33	0,37	0,18	0,41	1,76
	R ₂	0,20	0,13	0,24	0,16	0,34	0,38	0,18	0,42	1,75
5d	R ₁	0,25	0,18	0,27	0,15	0,61	3,59	0,20	1,65	2,39
	R ₂	0,26	0,17	0,26	0,16	0,60	3,67	0,23	1,73	2,30
4MA+1d	R ₁	0,26	0,18	0,31	0,12	0,60	2,40	0,27	1,75	0,80
	R ₂	0,27	0,18	0,31	0,11	0,60	2,26	0,25	1,80	0,72

^a replicata

Tabela 13 – Módulo de ruptura à flexão dos corpos ativados com Silicato de sódio

Cura	R ^a	Módulo de Ruptura à Flexão (MPa) - Composições com Silicato								
		A	B	C	D	E	F	G	H	I
5d	R ₁	0,66	1,00	1,22	0,65	12,83	4,84	0,90	2,06	8,06
	R ₂	0,69	1,05	1,12	0,69	12,85	4,84	0,80	2,27	8,13

^a replicata

Na Tabela 14 observa-se os resultados da análise de variância das variáveis temperatura de cura e concentração do ativador alcalino, para o planejamento da ativação com NaOH para os três tipos de cura estudados. Nesta etapa foram analisados os valores do teste F, teste p e o valor do R² para determinar as variáveis e o modelo calculado.

Analisando a Tabela 14 observa-se que as variáveis estatisticamente significativas são aquelas que apresentam valor de p menores que 0,05. Para o planejamento NaOH_3d observa-se que a temperatura nos efeitos linear e quadrático são estatisticamente significativos. No caso do planejamento NaOH_5d esse condição é satisfeita para a concentração linear, para as temperaturas nos efeitos linear e quadrático e a interação entre os dois efeitos. E, para o planejamento 4MA+1d observa-se que os efeitos linear da concentração e temperatura e a interação entre os dois efeitos apresentam valores de p menores que 0,05.

Tabela 14 – Análise de variância do planejamento para o NaOH

Planejamento	Variável	Teste F	Valor p	R ²	F _{cal} /F _{tab}
NaOH_3d	Concentração (L)	2,3675	0,1479*	73,71	0,7737
	Concentração (Q)	0,1907	0,6695*		0,0623
	Temperatura (L)	18,141	0,0009		5,9284
	Temperatura (Q)	8,909	0,0105		2,9114
	1L by 2L	1,608	0,2270*		0,5255
NaOH_5d	Concentração (L)	52,471	0,0000	90,23	17,1474
	Concentração (Q)	0,2145	0,6509*		0,0701
	Temperatura (L)	47,245	0,0000		15,4395
	Temperatura (Q)	6,0591	0,0286		1,9801
	1L by 2L	13,3603	0,0029		4,3661
NaOH_4MA+1d	Concentração (L)	65,2628	0,0000	92,20	21,3277
	Concentração (Q)	1,8601	0,1976*		0,6079
	Temperatura (L)	50,8355	0,0000		16,6129
	Temperatura (Q)	1,9696	0,1858*		0,6437
	1L by 2L	23,3821	0,0004		7,6412

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

Para avaliar a predição do modelo, observa-se de acordo com o teste F, que no planejamento NaOH_3d apenas o efeito da temperatura linear apresentava valor de F calculado maior que 4 ou 5 vezes o tabelado. Para o NaOH_5d, as variáveis que atendem satisfatoriamente essa condição são a concentração e temperatura no efeito linear e para 4MA+1d as variáveis são a concentração e temperatura no efeito linear e a interação entre os efeitos. Quanto ao R^2 quanto mais perto de 100% estiver esse valor, melhor terá sido o ajuste do modelo aos dados observados, sendo os planejamentos NaOH_5d e 4MA+1d os que apresentam um R^2 mais próximo deste valor.

Na Figura 11 verifica-se o gráfico de Pareto dos efeitos para um nível de significância de 5%, das três curas estudadas para o NaOH como ativador. Analisando as Figuras 11(a), 11(b) e 11(c), pode-se observar que a temperatura de cura apresenta significância estatística para todos os tipos de cura estudados, evidenciada de forma positiva através do seu termo linear, observando-se seu aumento com o tempo de cura realizado.

Para a cura 5d e 4MA+1d observa-se que o efeito da temperatura é maior do que para a cura 3d. Esse comportamento pode ser proveniente da necessidade de uma maior temperatura e tempo de cura para que as reações geopoliméricas que são consideradas lentas possam ocorrer de forma a favorecer a resistência mecânica. Essa afirmação é confirmada pelas resistências mecânicas determinadas para as curas realizadas, onde se observou para as curas 5d e 4MA+1d maiores valores do módulo de ruptura à flexão do que para a 3d.

Quanto à concentração, pode-se observar que apresentou significância estatística em sua forma linear com contribuição positiva apenas para as curas 5d e 4MA+1d que são àquelas que apresentam maior tempo para realização das reações geopoliméricas. A forma dessa contribuição pode está associada ao tempo de configuração do sistema, podendo-se observar que para a cura 3d a concentração do ativador não apresentou nenhuma influencia para obtenção de estruturas mais resistentes.

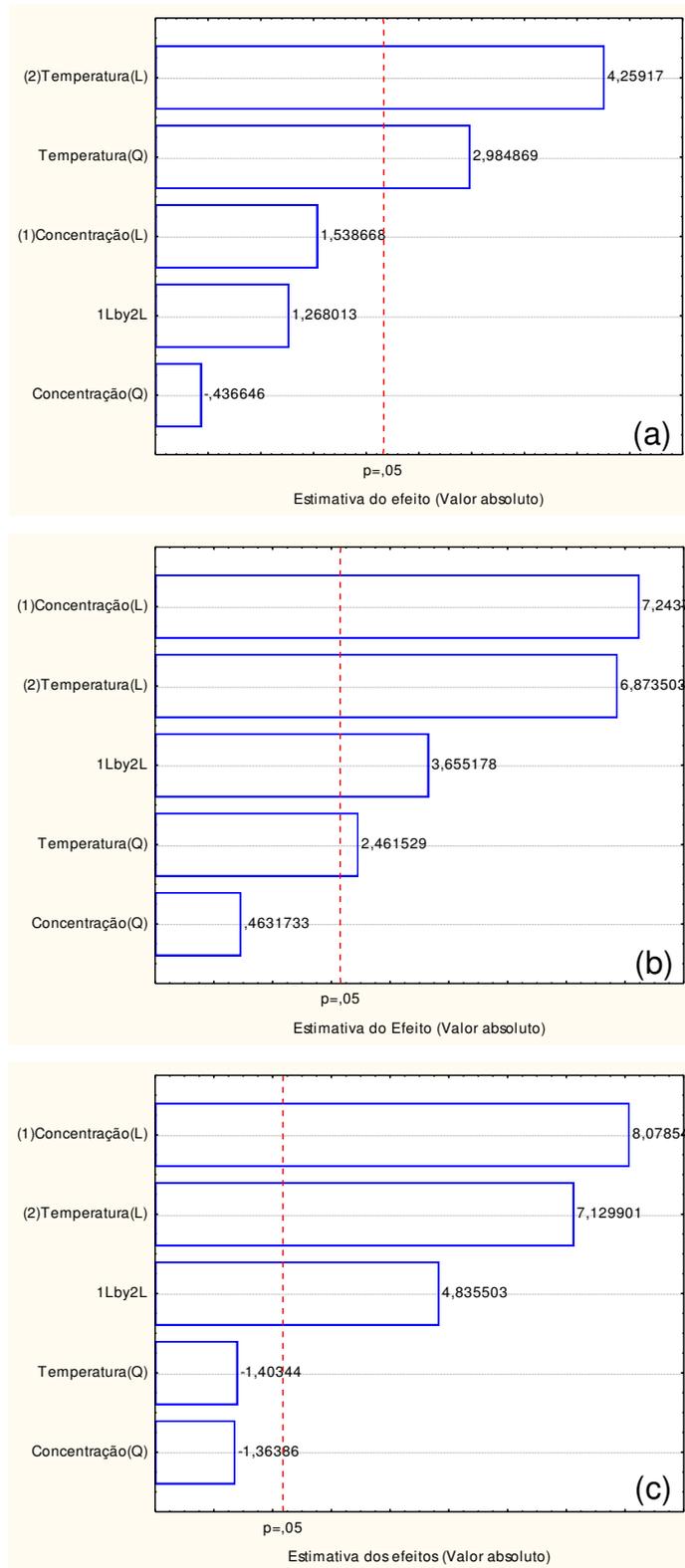
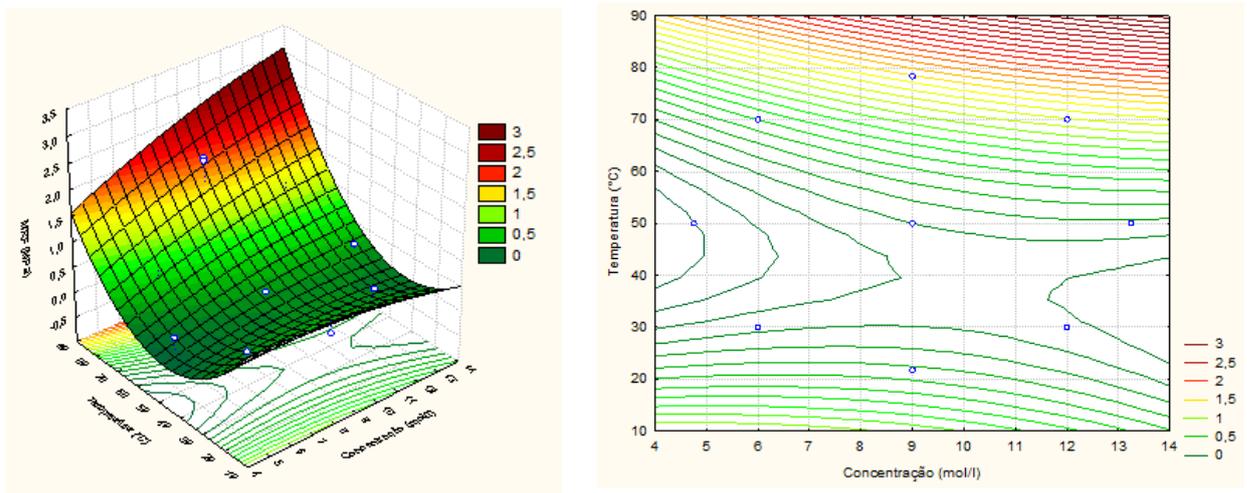


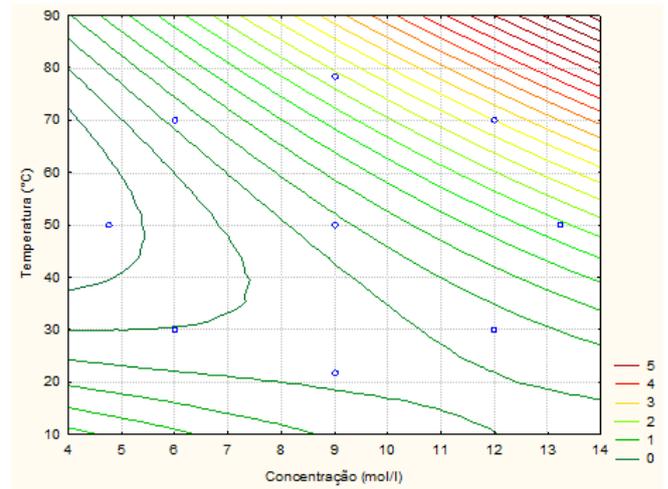
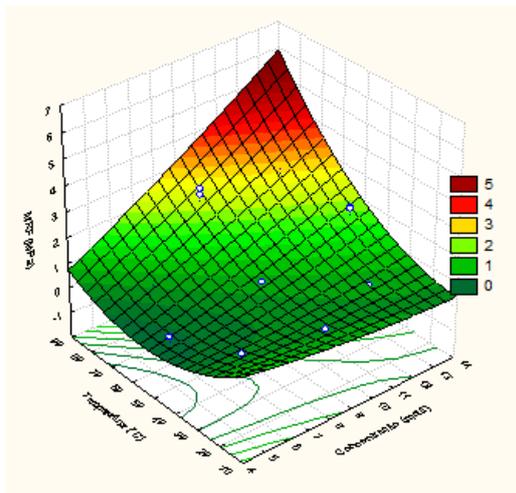
Figura 11 – Gráfico de Pareto a um nível de significância de 5%, para o NaOH nas curas: (a) 3d, (b) 5d, (c) 4MA+1d

No caso do NaOH como ativador, pôde-se observar que a concentração e a temperatura atuam de forma positiva na obtenção de corpos mais resistentes confirmado através da interação entre os efeitos observados nas curas 5d e 4MA+1d, indicando que para maiores concentrações e temperatura de cura, maior será a resistência mecânica.

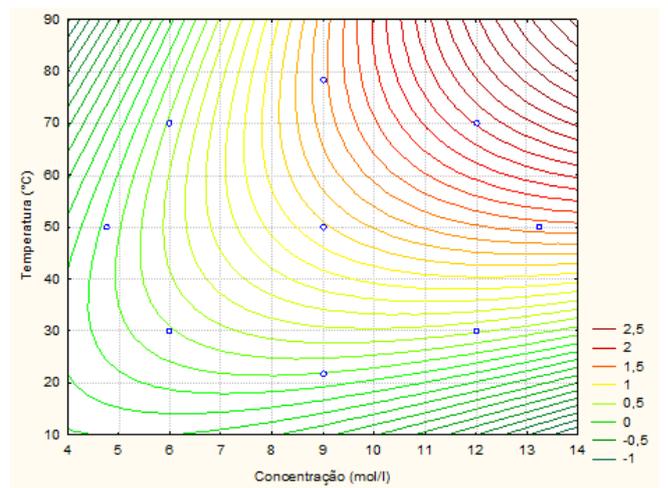
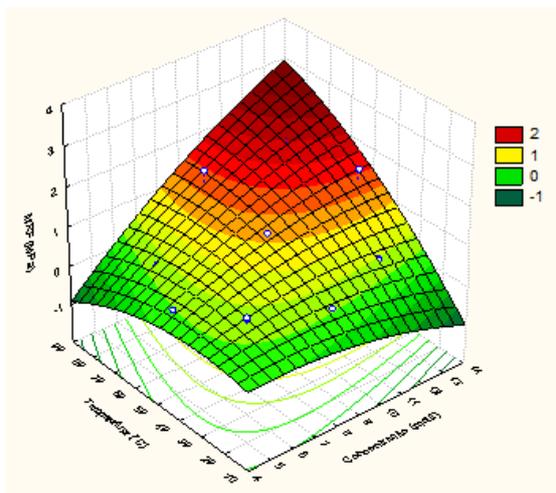
Na Figura 12 pode-se verificar a superfície de resposta para o NaOH como ativador para cada condição de cura. Observa-se que em temperaturas mais elevadas e para maiores concentrações de ativador alcalino, obtêm-se maior resistência mecânica para todas as condições de cura realizadas, confirmando os resultados apresentados pelos gráficos de Pareto. Em temperaturas intermediárias, por volta de 50°C, a quantidade de ativador utilizado aparenta não ter grande influência na resistência, pois observa-se pequena variação de valores de resistência nessa temperatura quando da cura em 3 dias. No entanto, para as curas 5d e 4MA+1d, observa-se que os valores da resistência aumenta para maiores concentrações. Os menores valores de resistência foram, inclusive, obtidos para a faixa de temperatura intermediária, quando do tratamento com NaOH.



(a)



(b)



(c)

Figura 12 – Superfície de resposta para o planejamento com NaOH nas curas: (a) 3d, (b) 5d, (c) 4MA+1d

De acordo com as superfícies de resposta para o NaOH para os três tipos de cura pode-se observar que o comportamento dos gráficos são bem semelhantes, apresentando uma tendência para obtenção das maiores resistências quando se tem maiores concentrações e temperatura de cura. No entanto, ao se observar os valores dos módulos de ruptura à flexão, verifica-se que para a cura 3d os valores variaram de 0 a 2 MPa, para a cura 5d de 0 a 3 MPa e para cura 4MA+1d os valores variaram de 0 a 2,5 MPa, indicando que o comportamento mecânico dos produtos também é influenciado pelo tempo necessário para as reações de geopolimerização ocorrerem.

A Tabela 15 estão contidos os resultados da análise de variância para os corpos de prova ativados com KOH e para os três tipos de cura estudados.

Tabela 15 – Análise de variância do planejamento para o KOH

Planejamento	Variável	Teste F	Valor p	R ²	F _{cal} /F _{tab}
KOH_3d	Concentração (L)	0,8065	0,3868*	62,54	0,2636
	Concentração (Q)	0,7680	0,3980*		0,2510
	Temperatura (L)	11,3548	0,0056		3,7107
	Temperatura (Q)	2,2222	0,1618*		0,7262
	1L by 2L	0,0555	0,8178*		0,0181
KOH_5d	Concentração (L)	18,3093	0,0009	70,33	5,9834
	Concentração (Q)	2,1036	0,1706*		0,6875
	Temperatura (L)	8,5229	0,0120		2,7853
	Temperatura (Q)	0,1340	0,7202*		0,0438
	1L by 2L	1,6731	0,2183*		0,5468
KOH_4MA+1d	Concentração (L)	71,0783	0,0000	90,31	23,2282
	Concentração (Q)	4,7731	0,0495		1,5598
	Temperatura (L)	15,7424	0,0019		5,1446
	Temperatura (Q)	0,6910	0,4221*		0,2258
	1L by 2L	11,9827	0,0047		3,9159

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

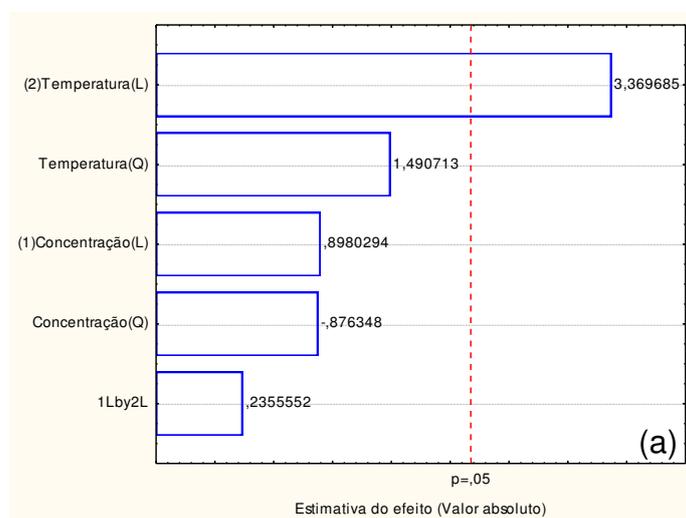
Analisando a Tabela 15 observa-se que as variáveis estatisticamente significativas são aquelas que apresentam valor de p menores que 0,05. Para o planejamento KOH_3d apenas o efeito linear da temperatura foi estatisticamente significativo. Na cura 5d, os efeitos lineares da temperatura e concentração atenderam a essa condição e no caso da cura 4MA+1d, pode-se observar que apenas o efeito da temperatura na forma quadrática não apresentou significância estatística, sendo todas as outras variáveis estatisticamente significativas por apresentarem valores de p menores que 0,05. Observa-se que os efeitos lineares da temperatura apresentam significância tanto para as análises realizadas com NaOH como para as

relaizadas com KOH em todas as curas analisadas. Para cura 5d a interação não tem influência estatística como observado para o NaOH.

Com relação ao coeficiente de correlação múltipla, R^2 , a cura 4MA+1d apresentou o maior valor, porém não foi a definida para realização dos ensaios de durabilidade e resistência devido a impossibilidade na realização dos ensaios com o silicato de sódio. Além disso, para os corpos ativados com KOH, os maiores valores do módulo de ruptura à flexão observados foi para a condição de cura em 5 dias e os menores para 3 dias de cura assim como obsevado para a ativação com NaOH.

Na Figura 13 verifica-se o gráfico de Pareto dos efeitos para um nível de significância de 5%, das curas três curas para o KOH como ativador. Analisando as Figuras 13(a), 13(b) e 13(c), pode-se observar que em termos de temperatura apresentou o mesmo comportamento observado para os resultados obtidos para os corpos produzidos com NaOH, aumentando com o tempo de cura. A temperatura de cura apresenta significância estatística para todos os tipos de cura estudados, com contribuição positiva através do seu termo linear.

Para a concentração, da mesma forma que para temperatura, observa-se o mesmo comportamento obtido para o NaOH, atuando de forma positiva na obtenção dos resultados do módulo de ruptura à flexão para as curas 5d e 4MA+1d. Na cura 4MA+1d pode-se observar um efeito sinérgico estatisticamente significativo de interação temperatura-concentração de caráter positivo para a resistência que não é observado nos outros tempos de cura e condições.



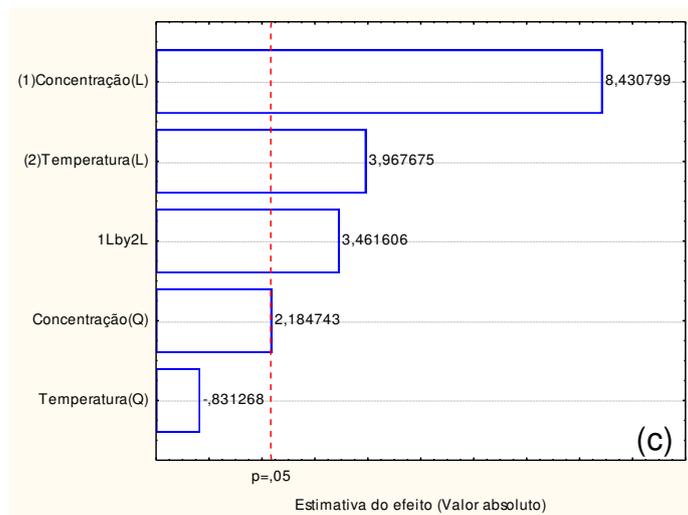
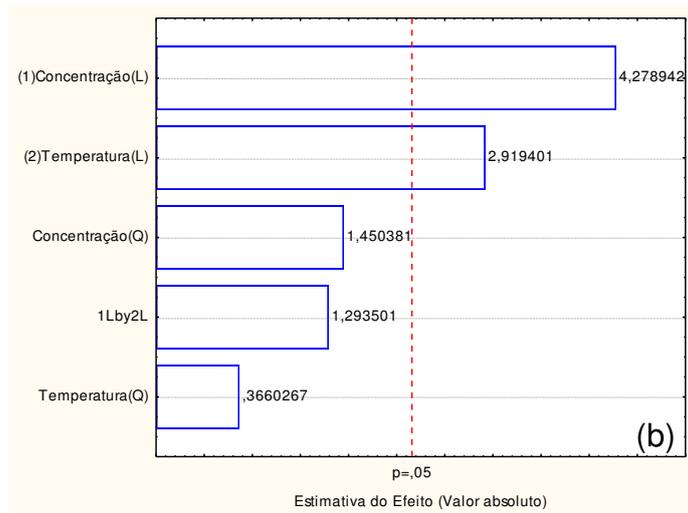
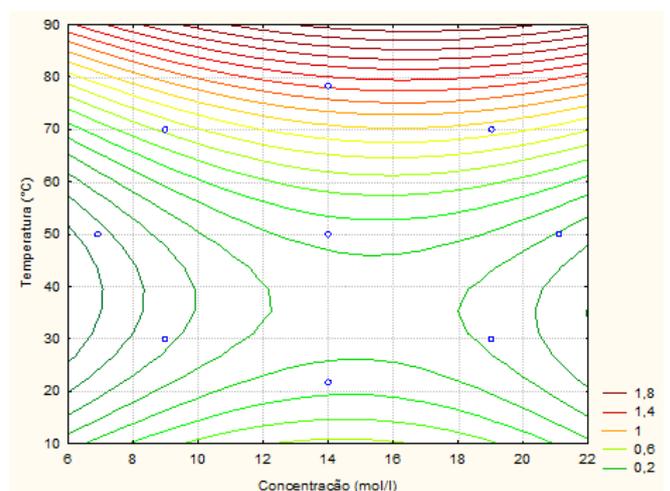
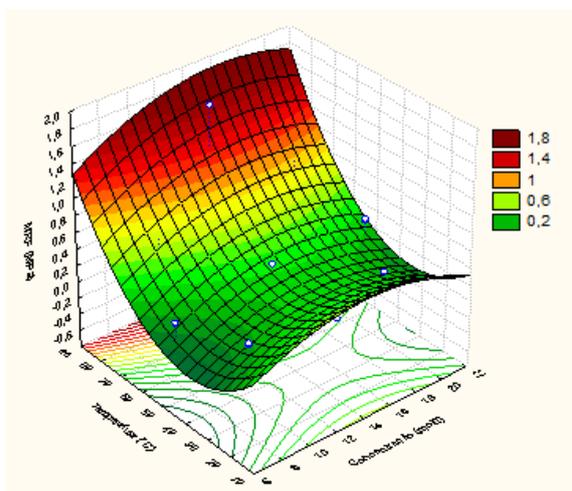
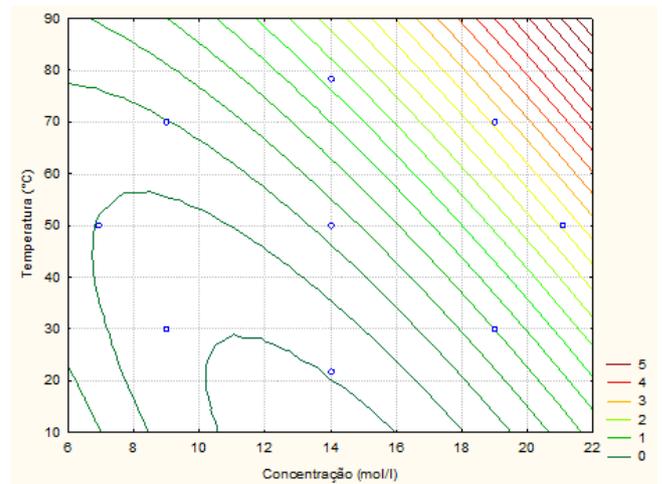
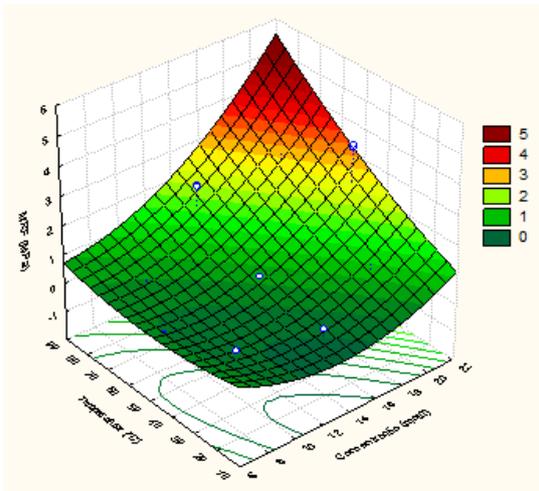


Figura 13 – Gráfico de Pareto a um nível de significância de 5%, para o KOH nas curas: (a) 3d, (b) 5d, (c) 4MA+1d

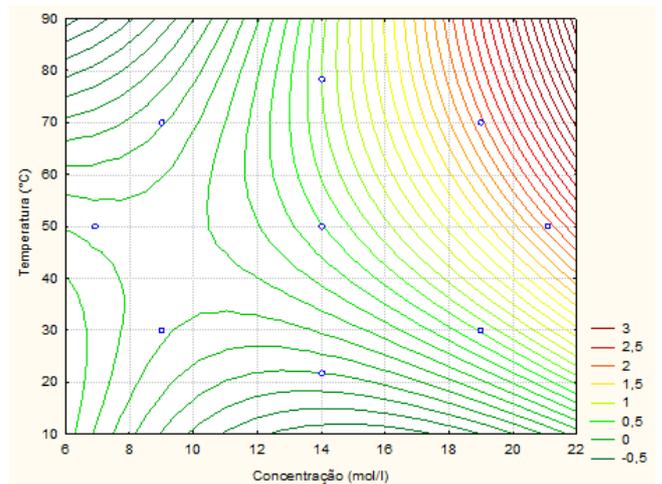
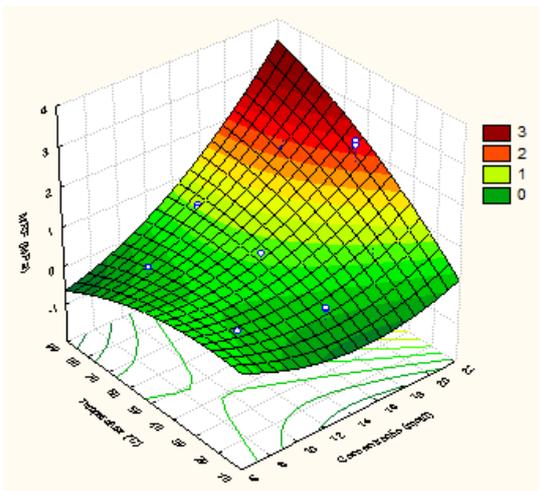
Na Figura 14 observa-se a superfície de resposta do planejamento do KOH como ativador para cada condição de cura estudada.



(a)



(b)



(c)

Figura 14 – Superfície de resposta para o planejamento com KOH nas curas: (a) 3d, (b) 5d, (c) 4MA+1d

Na superfície de resposta da cura 3d, pode-se observar que em temperaturas baixas e intermediárias, a concentração do ativador não apresenta influência na resistência mecânica. Para temperaturas mais elevadas observa-se a tendência para maiores resistências, tanto para baixas, intermediárias e altas concentrações, corroborando com os resultados observados em Pareto, onde apenas a temperatura apresentou significância estatística contribuindo de forma positiva para determinação da resistência mecânica.

Para a cura 5d observa-se para baixas temperaturas que a concentração do ativador não apresenta influência na resistência final dos produtos ativados. Em temperaturas mais elevadas e intermediárias, pode-se verificar comportamento similar, onde se observa maiores resistências para concentrações maiores. Na cura 4MA+1d, verifica-se também uma tendência para obtenção de melhor comportamento mecânico quando se têm maiores temperaturas de cura e concentração do ativador alcalino.

Com base nas análises realizadas, pode-se constatar que para menor tempo de cura a temperatura a qual os materiais ativados alcalinamente são submetidos, é de suma importância para o desenvolvimento de maior resistência mecânica, indicando a necessidade de maior tempo para que as reações geopoliméricas ocorram com a contribuição da concentração do ativador alcalino, como observado para as curas 5d e 4MA+1d.

Na Tabela 16 estão contidos os resultados da análise de variância para os corpos de prova ativados com silicato de sódio e para os três tipos de cura estudados. Analisando a Tabela 16 observa-se que as variáveis estatisticamente significativas são as temperaturas na sua forma linear e quadrática e a concentração na forma quadrática.

Tabela 16 – Análise de variância do planejamento para o Silicato de sódio

Planejamento	Variável	Teste F	Valor p	R ²	F _{cal} /F _{tab}
Silicato_5d	Concentração (L)	3,6018	0,0801*	86,92	1,1771
	Concentração (Q)	64,2043	0,0000		20,9818
	Temperatura (L)	8,5086	0,0120		2,7806
	Temperatura (Q)	46,8901	0,0000		15,3236
	1L by 2L	0,1823	0,6764*		0,0596

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

Na Figura 15 observa-se o gráfico de Pareto dos efeitos para um nível de significância de 5%, na cura 5d para o silicato de sódio como ativador. Analisando a Figura 15 pode-se observar que a concentração de silicato e a temperatura de cura, na sua forma quadrática, atuaram negativamente para obtenção da resistência mecânica, enquanto o efeito linear da temperatura foi

positivo. O efeito linear da concentração e a interação entre os dois fatores não apresentaram significância estatística. Isso pode indicar que a concentração de silicato apresenta aparentemente menor contribuição para o aumento das propriedades mecânicas, indicando, por exemplo, que elevadas concentrações de silicato de sódio não favorecem o desenvolvimento das propriedades mecânicas.

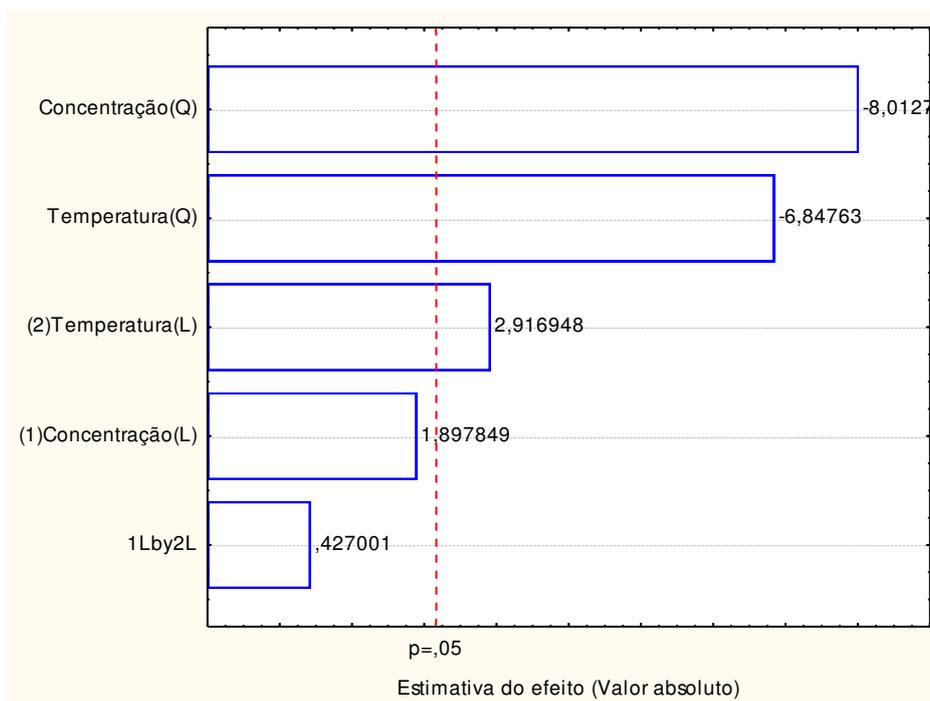


Figura 15 – Gráfico de Pareto a um nível de significância de 5%, para o silicato de sódio na cura 5d

Na Figura 16 observa-se a superfície de resposta para o silicato de sódio puro como ativador para a condição de cura estabelecida. Analisando a Figura 16 observa-se que em todas as temperaturas a resistência dos corpos produzidos foi maior em quantidades intermediárias de silicato de sódio (dentro do intervalo utilizado na pesquisa), observando-se o maior valor em temperaturas intermediárias de cura, por volta de 50°C.

Esse comportamento é significativamente diferente do observado com a utilização dos outros ativadores, pois quando o silicato de sódio é utilizado ele atua como sílica solúvel que reage com Al dissolvido na etapa de dissolução, levando a formação de oligômeros de aluminossilicato (Duxson et al., 2007b). No entanto, quando utilizado em elevadas concentrações prejudica a síntese

retardando as etapas de dissolução e conseqüentemente a formação da fase gel, desenvolvendo desta forma materiais com menor resistência mecânica.

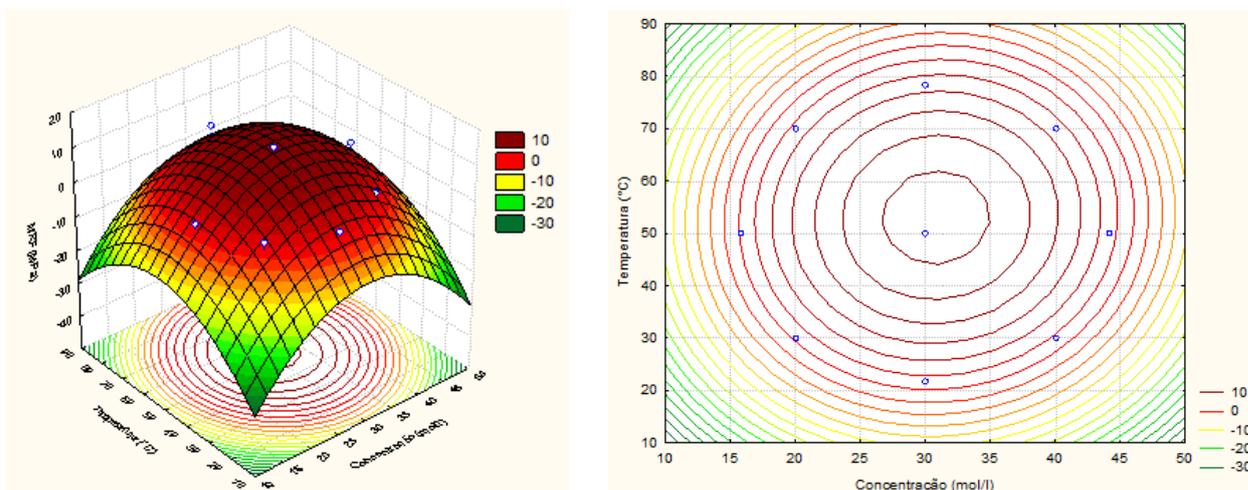


Figura 16 – Superfície de resposta para o planejamento com silicato de sódio nas curas: (a) 3d, (b) 5d, (c) 4MA+1d

Quanto a menor resistência, em baixa concentração de ativador pode estar relacionada a insuficiência de reagentes para que as reações de geopolimerização ocorram. Neste caso, observa-se que a maior resistência mecânica é obtida para concentração intermediária de ativador, podendo ser considerado um ponto ideal para moldagem dos corpos de prova.

Com base nos resultados obtidos no planejamento foram definidas composições de elevado valor de resistência e outro com valores baixos, para condição ótima de cura envolvendo teor do ativador alcalino e a temperatura de cura. As composições definidas foram utilizadas para realização da validação do modelo e, além disso, os resultados de maior resistência foram utilizados para o desenvolvimento dos ensaios de envelhecimento e durabilidade.

Na Tabela 17 estão contidos os valores medidos do módulo de ruptura à flexão (MPa) e o intervalo dos valores preditivos considerados para um nível de significância de 5%. Com base nos resultados obtidos pode-se observar que as curas 5d e 4MA+1d apresentaram todos os valores medidos dentro do intervalo de significância definido para os valores preditivos. O fato da ocorrência de valores fora do intervalo de significância obtido para a cura 3d pode estar relacionada aos baixos valores de R^2 e a grande quantidade de

variáveis que não foram estatisticamente significativas (na cura 3d) para a construção dos modelos.

Tabela 17 – Resultados da validação dos modelos definidos

Ativador	Conc (M)	Temp (°C)	Tipo de cura					
			3d		5d		4MA+1d	
			VP (intervalo)	VM	VP (intervalo)	VM	VP (intervalo)	VM
NaOH	5,47	55	-0,19-0,53	1,23	0,007-0,74	0,16	0,50-1,03	0,56
	8,59	75	1,03-1,88	2,58	2,33-3,18	3,10	1,64-2,16	1,73
KOH	6,33	55	-0,13-0,79	0,47	-0,46-1,15	0,36	-0,03-0,70	0,21
	9,79	75	0,66-1,52	2,28	1,44-3,22	2,00	0,66-1,52	0,79
SS	7,12	55	---	---	10,41-14,96	11,48	---	---

Legenda: SS – Silicato de sódio; VP – valor preditivo; VM – Valor medido

Pode-se observar também que o tipo de ativador alcalino utilizado apresentou influência na resistência mecânica final, pois as amostras ativadas com NaOH e KOH apresentaram comportamento mecânico inferior ao da amostra ativada com silicato de sódio que apresentou o maior valor do módulo de ruptura à flexão dentre todas as amostras analisadas. Esse comportamento pode estar relacionado a grande quantidade de sílica disponível nos estágios iniciais do processo acelerando as reações quando o silicato é utilizado. Algumas pesquisas confirmam que quando o silicato é utilizado na solução ativadora os produtos apresentam maior resistência mecânica do que quando a solução é constituída apenas de NaOH ou KOH (Criado et al., 2005; Luz Granizo et al, 2007).

4.3.1 Caracterização das condições de processamento definidas

A caracterização dos produtos obtidos após otimização das condições de cura foi realizada para as condições da Tabela 17 referente ao tempo de cura de 5 dias. As amostras foram nomeadas como: A, B, C, D e E conforme apresentado na Tabela 18. As amostras B, D e E foram utilizadas para realização dos ensaios de durabilidade e envelhecimento.

Tabela 18 – Amostras caracterizadas

Ativador	Condição	Concentração (mol/l)	Temperatura (°C)
NaOH	A	5,47	55
	B	8,59	75
KOH	C	6,33	55
	D	9,79	75
Silicato de Sódio	E	7,12	55

Para as condições definidas, indicadas na Tabela 18, que apresentam menor e maior resistência, na Tabela 19 consta os valores obtidos para composição química e nas Figuras 17, 18 e 19 pode-se observar as curvas de análises térmicas, os difratogramas de raios X e a porosimetria por intrusão de mercúrio respectivamente.

Tabela 19 – Composição química dos pontos escolhidos para o modelo dos ativadores alcalinos

Condição	Componentes químicos								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	DM ^a
A	51,04	20,75	9,01	11,00	3,36	1,79	1,63	1,04	0,38
B	46,42	23,16	10,02	11,48	3,66	1,80	1,66	0,97	0,83
C	45,78	23,48	10,16	0,90	13,70	2,45	1,92	1,19	0,03
D	44,26	21,91	10,32	-	18,07	2,09	1,77	1,19	0,39
E	48,53	24,67	10,87	5,62	3,90	2,49	1,90	1,07	0,95

DM^a – Demais óxidos

Com base nos valores apresentados observa-se que os componentes químicos que variam são o Na₂O e o K₂O decorrente dos ativadores alcalinos utilizados para produção dos corpos de prova. Para as amostras ativadas com NaOH, maior e menor concentração de NaOH, observa-se que apresentaram teor de Na₂O aproximados e além disso apresentam a proporção Si:Al:Na conforme indicado no planejamento. O percentual de Na₂O obtido representa o teor de sódio presente. Para essas amostras não foi observado a ocorrência de

eflorescência indicando que todo sódio foi utilizado nas reações da ativação alcalina.

No caso das composições que utilizaram KOH como ativador alcalino, pode-se observar claramente o elevado percentual de K_2O decorrente da composição da mistura. Neste caso, os percentuais de K_2O diferem nas duas amostras ativadas com o KOH, sendo obtido um maior percentual para a amostra D, podendo este fato está associado ao fenômeno de eflorescência observado nesta amostra, devido à retirada de potássio “livre” (de certa forma em excesso), reduzindo, conseqüentemente sua concentração dentro da amostra ficando na sua superfície. Esse comportamento pode estar associado também ao elevado teor de KOH utilizado, sendo a diferença entre os percentuais o teor de KOH que não foi utilizado para reação de geopolimerização. Para a amostra da condição E, ativada com silicato de sódio, pode-se observar que apresentou a proporção Si:Al:Na conforme indicado no planejamento. Para todas as amostras analisadas, observa-se que dos demais componentes químicos apresentam valores aproximados.

Analisando as curvas de TG da Figura 17, pode-se observar que as condições A, B, C, D e E apresentam respectivamente perdas de massa equivalentes a 5,50%, 8,55%, 7,75%, 10,97% e 10,93% respectivamente. As variações nas perdas de massa para o mesmo ativador utilizado pode estar relacionado a concentração do ativador, pois observa-se que a perda de massa é diretamente proporcional a concentração do ativador, sendo que aumentando a concentração aumenta a perda de massa. Esse comportamento pode estar provavelmente relacionado a maior quantidade de fase gel presente nas amostras com maior concentração e conseqüentemente a maior resistência mecânica desenvolvida. As menores perdas de massa obtidas foram observadas nas amostras de menor resistência mecânica, associadas provavelmente a menor quantidade de fase gel formada. Além disso, pode estar relacionada com a temperatura de cura a que cada amostra foi submetida. Para as curvas DTA observa-se picos endotérmicos nas temperaturas variando entre 51°C e 140°C provavelmente associados a água livre e água presente nos poros da estrutura gel. O pico a 140°C observado na amostra pode estar 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.

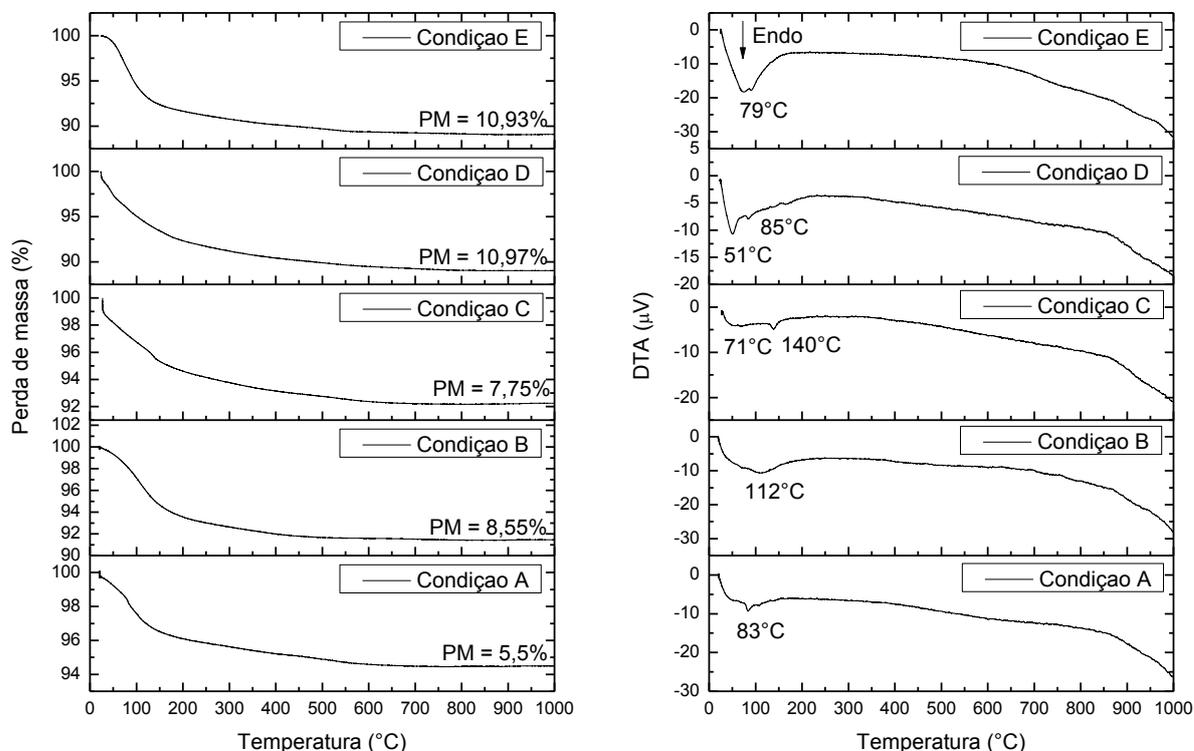


Figura 17 – Curvas de análises térmicas para todas as condições: A, B, C, D e E

Analisando os difratogramas da Figura 18 pode-se observar que as fases cristalinas presentes no material precursor se repetem para todas as composições avaliadas, sendo elas correspondentes a mica (M), mineral sílico-aluminato de magnésio, cálcio e sódio (Mi) cujo número da ficha é 23-1405, feldspato (F), quartzo (Q) e óxido de ferro (Fe). Investigou-se a ocorrência de cristalização de fases zeolíticas com a cura em maiores temperaturas, como também a cristalização do Na^+ ou do K^+ na forma de hidróxidos ou carbonatos, mas nenhuma fase nova foi observada, principalmente referente a fases de carbonatação.

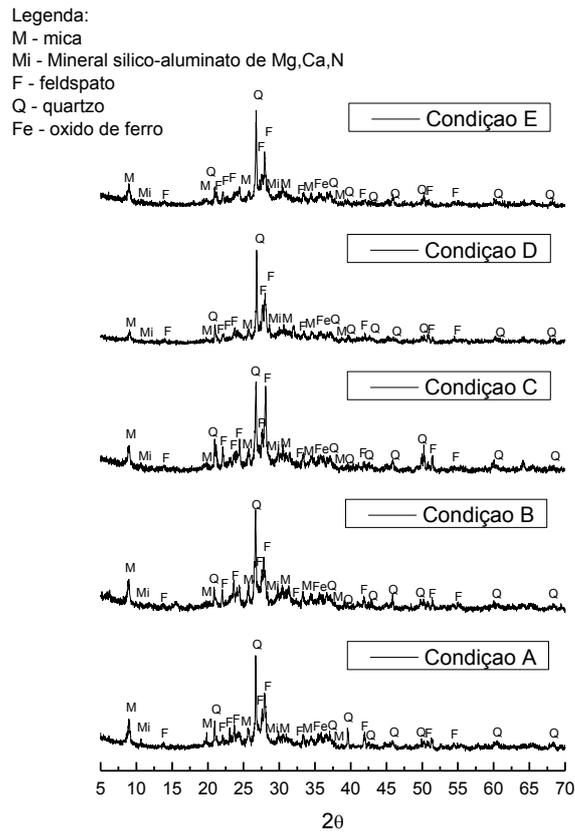
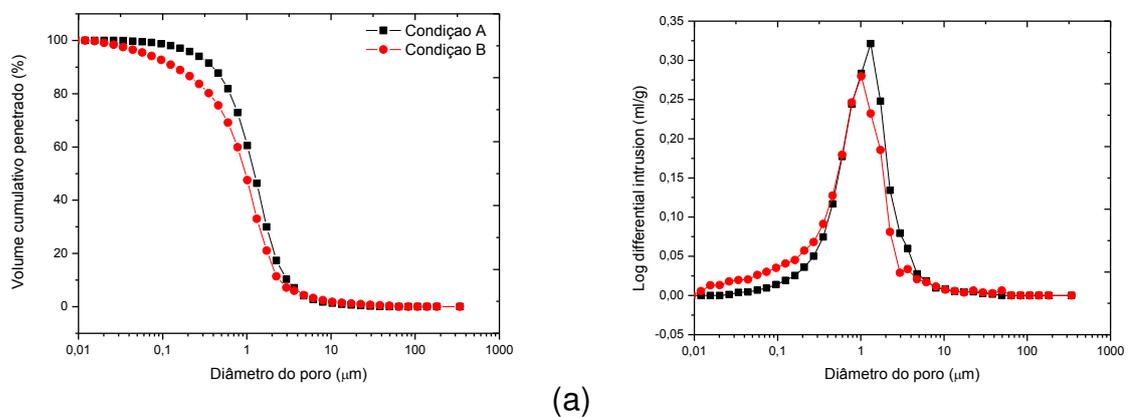


Figura 18 – Difratoograma de raio X para todas as condições: A, B, C, D e E

A Figura 19 apresenta os resultados obtidos no ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio através do desenvolvimento da estrutura de poros em termos de volume de intrusão cumulativa e diferencial para as A, B, C, D e E. O resumo dos resultados obtidos é apresentado na Tabela 20.



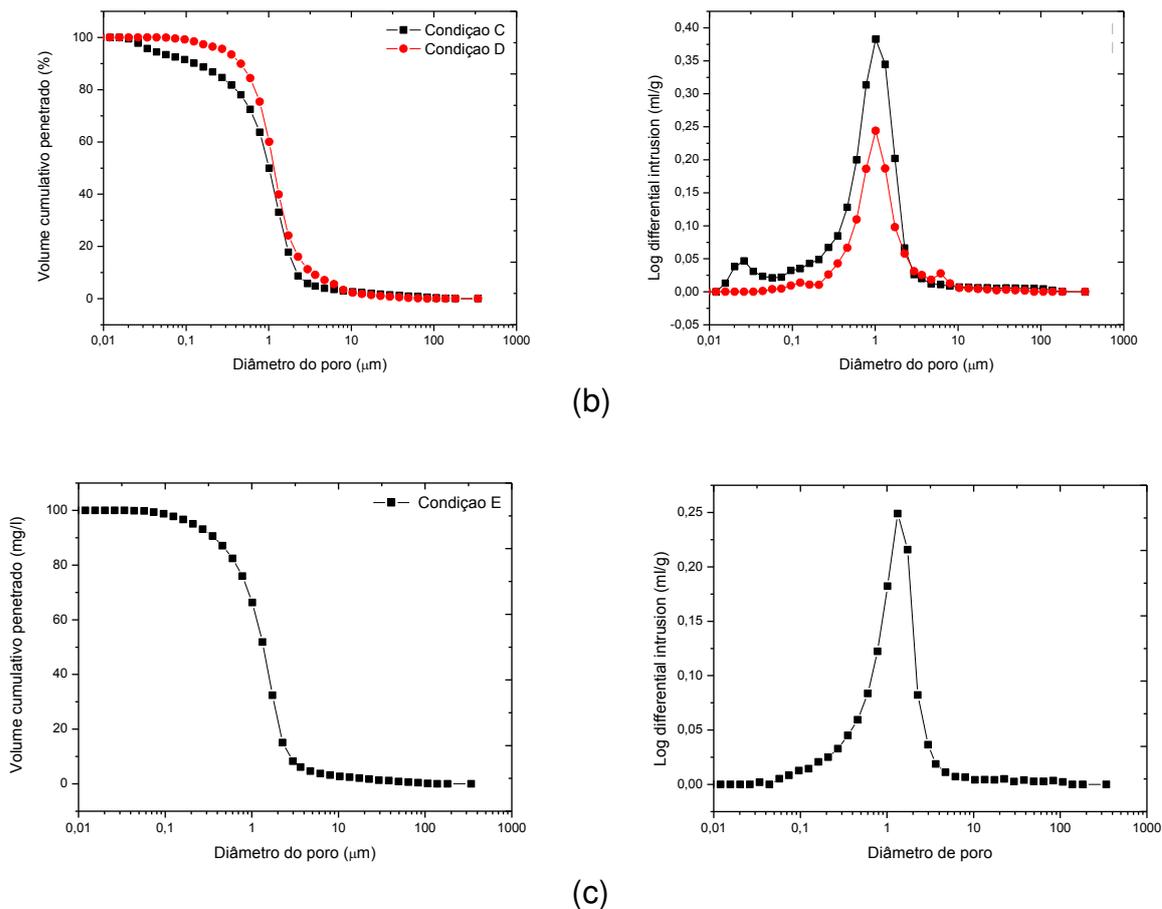


Figura 19 – Resultado da porosimetria por intrusão de mercúrio para todas as condições: (a) NaOH (b) KOH, (c) silicato de sódio

Tabela 20 – Resumo dos resultados de porosimetria

Ativador	Condição	Porosidade total (%)	Diâmetro médio dos poros (μm)	Volume total de intrusão (ml/g)
NaOH	A	57,92	1,25	0,23
	B	31,93	0,97	0,23
KOH	C	40,44	1,01	0,26
	D	26,77	1,15	0,13
Silicato de Sódio	E	26,77	1,36	0,15

Para a porosimetria, Figura 19, pode-se observar que a amostra da condição A ($1,25 \mu\text{m}$) apresentou diâmetro médio de poros maior que a amostra da condição B ($0,97 \mu\text{m}$), podendo este comportamento indicar que a

amostra com maior concentração de ativador alcalino, amostra B, apresenta estrutura mais densa com tamanho de poros um pouco menores. Na curva de volume cumulativo de intrusão, pode-se observar que 60% do volume dos poros tem diâmetro (equivalente) superior a $0,77\ \mu\text{m}$ para amostra B e a $1,0\ \mu\text{m}$ para amostra A, confirmando que a amostra B apresenta menor diâmetro médio de poro quando comparado a amostra A. A menor porosidade pode estar relacionada a maior concentração de ativador que pode ter ocasionado a formação de produtos durante a geopolimerização que favoreceram a diminuição dos poros, confirmada pelos resultados dos maiores valores do módulo de ruptura à flexão determinados para essas amostras.

O comportamento apresentado para as amostras com NaOH também são confirmados pelo valor da porosidade total, que de acordo com a Tabela 20 pode-se observar que a amostra A apresenta maior porosidade que a amostra B.

Para as amostras com KOH verifica-se que a amostra C ($1,01\ \mu\text{m}$) apresentou diâmetro médio de poros um pouco menor que a amostra D ($1,15\ \mu\text{m}$). Como os valores do diâmetro dos poros foi muito próximo, faz-se uma análise do comportamento das amostras através do percentual obtido para porosidade onde na amostra C foi determinado valor igual a 40,44% e na amostra D igual a 26,77%. Através do valor das porosidades pode-se verificar que a amostra D possui estrutura mais densa que a amostra C, confirmando desta forma os resultados obtidos na determinação do módulo de ruptura à flexão dos corpos de prova.

A amostra E ativada com silicato de sódio apresentou diâmetro médio de poros igual a $1,36\ \mu\text{m}$. Essa amostra apresentou uma porosidade igual a 26,77%. De acordo com a curva de volume cumulativo de intrusão, essa amostra apresenta 60% do volume dos poros tem diâmetro (equivalente) superior a $1,16\ \mu\text{m}$. Comparando as outras amostras pode-se verificar que esta amostra apresenta menor porosidade quando comparada as demais, o que confirma o elevado valor da resistência mecânica obtido para essa amostra.

4.4 Envelhecimento e durabilidade dos corpos de prova

Os resultados obtidos para os ensaios de envelhecimento e durabilidade são apresentados a seguir utilizando a evolução do módulo de ruptura e a perda de massa para sua representação.

Na Figura 20 verifica-se os resultados do módulo de ruptura à flexão dos corpos de prova ativados com NaOH, KOH e silicato de sódio, composições B, D e E obtidos conforme Tabela 18, para o tempo de exposição 0d, submetidos a exposição em meio ambiente durante 28, 60 e 90 dias (evolução do comportamento de cura).

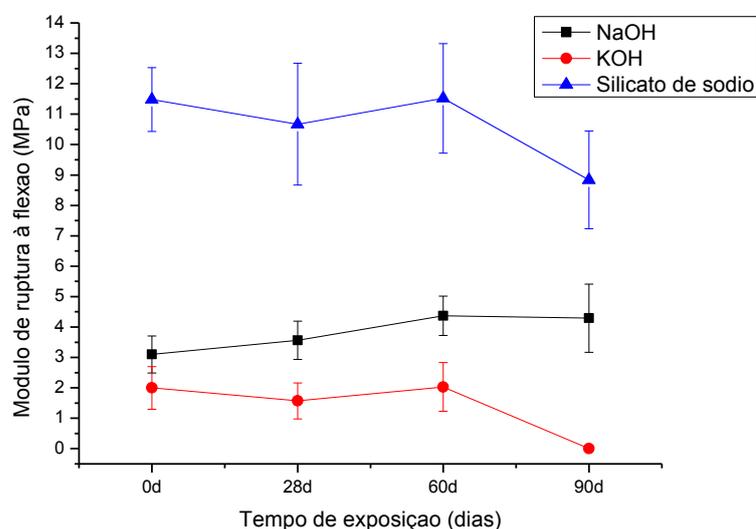


Figura 20 – Módulo de ruptura à flexão dos corpos submetidos exposição em meio ambiente determinado em 28, 60 e 90 dias

Analisando os resultados obtidos para exposição em meio ambiente pode-se observar para as três amostras analisadas, grande dispersão nos resultados indicadas pelo desvio padrão. Nesse caso, os valores de 0 a 90 dias para amostra ativada com NaOH pode ter sido o mesmo, não apresentando aumento na resistência mecânica, no entanto, para as amostras de KOH e silicato, pode-se verificar que não houve acréscimo nem decréscimo de resistência mecânica de 0 a 60 dias, embora considerando o dispersão dos resultados, pode-se observar aos 90 dias de cura para essas amostras diminuição na resistência.

O comportamento da resistência apresentado dos 60 para 90 dias, para as amostras com NaOH, pode ser decorrente possivelmente da ausência de partículas reativas que proporcionassem maior endurecimento do produto e conseqüentemente maior resistência mecânica.

No caso do KOH não foi possível a determinação do comportamento mecânico aos 90 dias devido as amostras estarem quase que completamente deterioradas, tal como ilustrado na Figura 21.



Figura 21 – Evolução do processo de deterioração dos corpos de prova ativados com KOH

Esse comportamento de degradação dos corpos está provavelmente relacionado ao fenômeno de subeflorescência, devido a um, provavelmente, excesso do íon K^+ depositado na superfície dos poros da amostra na forma de sal. Verificou-se o fenômeno de eflorescência (Figura 21) e com base na deterioração acentuada dos corpos presume-se que fenômeno de subeflorescência ocorre concomitantemente.

Na amostra ativada com silicato também se observou um decréscimo da resistência, o que pode estar associado a um fenômeno semelhante ao

ocorrido com a amostra ativada com KOH, ou a outro fenômeno de deterioração, como carbonatação. No entanto, a peça ainda apresenta elevada resistência após os 90 dias de exposição.

Ao comparar todas as amostras pode-se observar que a amostra ativada com silicato de sódio apresentou melhor comportamento mecânico, possivelmente pela quantidade de sílica solúvel presente na mistura, o que acelerou as reações de condensação com as espécies de aluminatos presentes no sistema após poucas horas de dissolução (a alumina é mais facilmente dissolvida que a sílica) gerando maior quantidade de fase gel, promovendo ao material estrutura mais densa e maior resistência mecânica, conseqüentemente.

Na Figura 22 observa-se os resultados do módulo de ruptura à flexão dos corpos de prova ativados com NaOH, KOH e silicato de sódio submetidos a cura em chuva dirigida por 2,6,12,18 e 24 ciclos de molhagem e secagem.

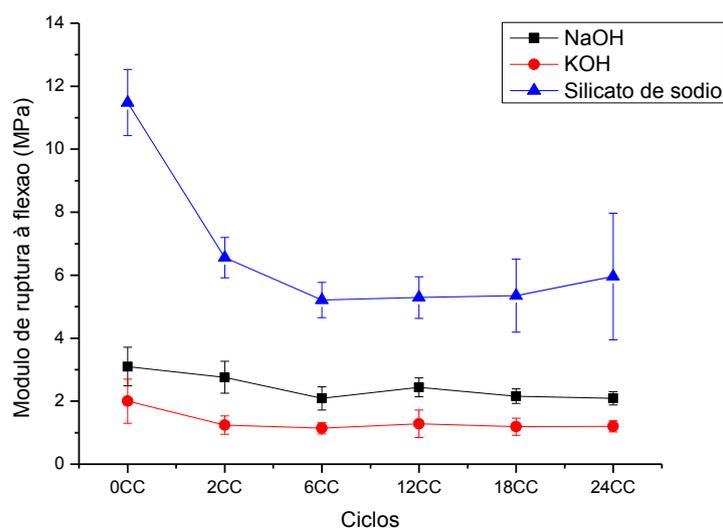


Figura 22 – Módulo de ruptura à flexão dos corpos submetidos à chuva dirigida para o 2º, 6º, 12º, 18º e 24º ciclos

De 0 a 2 ciclos, observa-se apenas para a amostra ativada com silicato diminuição considerável da resistência, provavelmente devido a lixiviação de sílica solúvel que ainda ia reagir. Observa-se que do 2º para o 6º ciclo, a resistência mecânica diminuiu para todas as amostras, independentemente do ativador, aumentando em seguida de forma sutil no 12º ciclo. Esse

comportamento pode estar relacionado a lixiviação inicial de partículas solúveis presentes na estrutura do material ocasionando diminuição na resistência mecânica, mas que estabilizou com a continuação dos ciclos de molhagem e secagem, seja pela diminuição da taxa de lixiviação, seja pelo aumento da taxa de reação e geopolimerização com o passar dos ciclos e solubilização do material.

Analisando do 12º ciclo em diante, pode-se observar que as amostras de NaOH e KOH apresentaram comportamento semelhante indicando pequena diminuição na resistência para o 18º e 24º ciclos influenciada pela possível lixiviação das espécies que não regiram no material. No caso do silicato, verifica-se após o 12º ciclo observa-se grande dispersão nos resultados. Fernandez-Jimenez et al. (2007) observaram para amostras ativadas com NaOH ou silicato de sódio quando submetidas a ensaios de imersão em água e água do mar pelo teste estático, ele observou em idades iniciais flutuações nos valores da resistência mecânica nas idades iniciais, semelhante ao comportamento observado para as amostras analisadas nesta pesquisa.

Na Figura 23 pode-se observar os resultados da perda de massa dos corpos de prova ativados com NaOH, KOH e silicato de sódio submetidos a cura em ácido sulfúrico durante 7, 28, 60 e 90 dias.

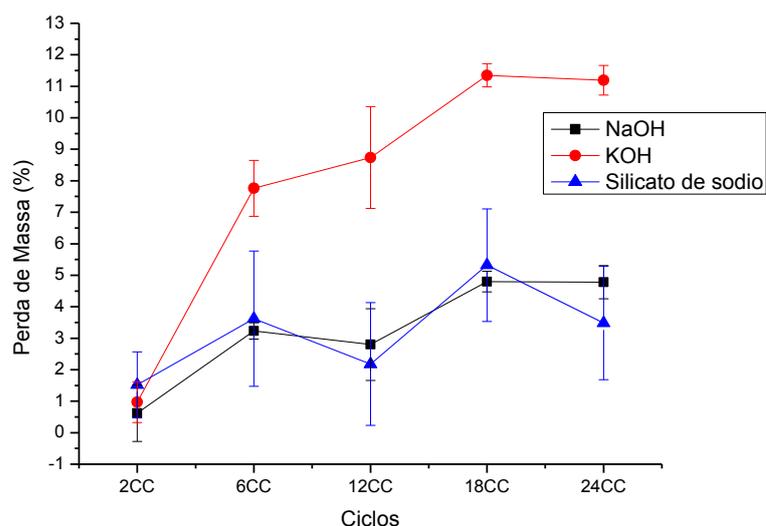


Figura 23 – Perda de massa dos corpos submetidos à chuva dirigida determinada no 2º, 6º, 12º, 18º e 24º ciclos

Analisando a perda de massa das amostras observa-se que para as amostras ativadas com NaOH ocorre uma estabilização da perda de massa do 6º ao 24º ciclos, quando analisado com o desvio padrão. Para as amostras com KOH, observa-se que apesar da dispersão no 12º ciclo que as amostras perderam massa do início ao fim dos ciclos, mostrando estabilização do 18º ao 24º. Esse comportamento confirma as resistências mecânicas observadas. Fazendo uma comparação entre as amostras, observa-se que as amostras com NaOH apresentaram menor perda de massa que a observada para o KOH. No caso do silicato de sódio, observa-se grande dispersão nos resultados, podendo ter ganho massa no 24º ciclo devido a possível formação de produtos endurecidos na estrutura do material.

Na Figura 24 verifica-se os resultados do módulo de ruptura à flexão dos corpos de prova das condições B, D e E ativados com NaOH, KOH e silicato de sódio, respectivamente, submetidos à exposição em névoa salina durante 28, 60 e 90 dias.

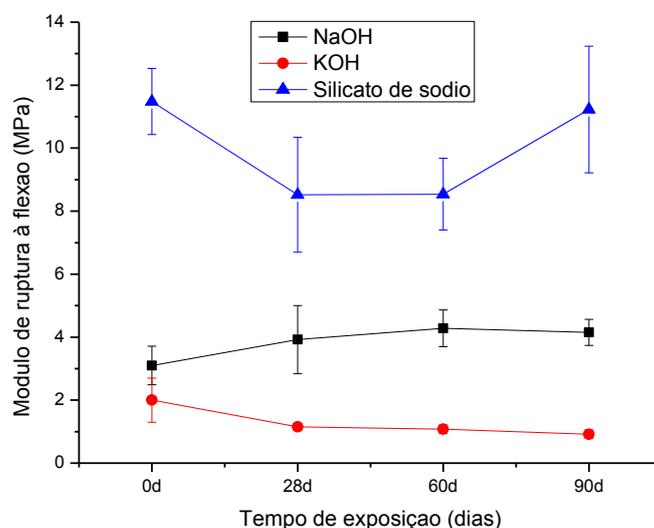


Figura 24 – Módulo de ruptura à flexão dos corpos submetidos à cura em névoa salina determinado em 28, 60 e 90 dias

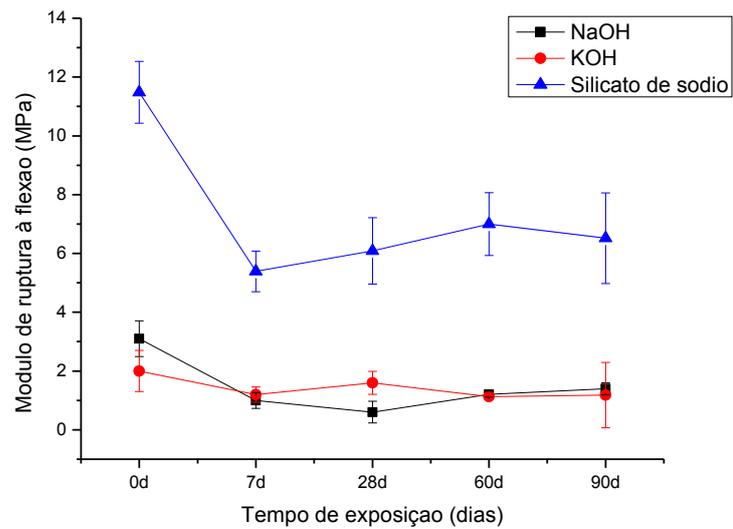
Para as amostras ativadas com NaOH e KOH observa-se comportamento similar ao observado para os corpos de prova submetidos a cura em meio ambiente, onde apresentaram pequena variação no módulo de ruptura após 28 e 60 dias de exposição. No caso do material tratado com

NaOH também não se observou alterações significativas de resistência quando da exposição a 90 dias de névoa salina, a semelhança do observado com a exposição ao ambiente. No caso das amostras com KOH, para este tipo de exposição foi possível a determinação da resistência aos 90 dias, apresentando visualmente pouca deterioração, diferentemente do observado com os corpos expostos ao ambiente, provavelmente pela elevada umidade relativa (de ambiente costeiro) presente na área onde os materiais foram curados que dificultou a formação de subeflorescências.

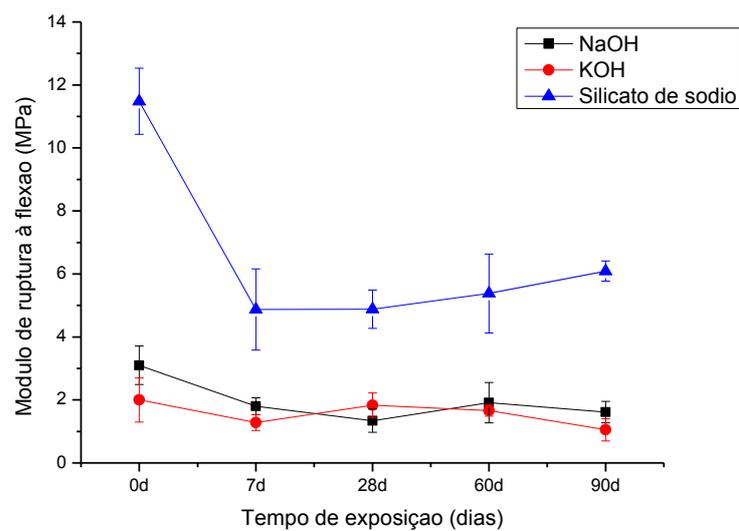
Para as amostras ativadas com silicato, observou-se aos 90 dias aumento considerável na resistência mecânica, que pode estar relacionado a continuação das reações de geopolimerização. O aumento pode ter ocorrido nos últimos 30 dias em virtude de variações de umidade ambiente, aumentando e favorecendo reações de dissolução e condensação.

Na Figura 25 observa-se os resultados do módulo de ruptura à flexão dos corpos de prova das condições ótimas (B, D e E) ativados com NaOH, KOH e silicato de sódio expostos (imersão) a solução ácido de ácido clorídrico (Figura 25(a)) e ácido sulfúrico (Figura 25(b)) durante 7, 28, 60 e 90 dias. Analisando a Figura 25(a), observa-se para as amostras ativadas com NaOH diminuição da resistência do tempo 0 até 28 dias e pequeno acréscimo aos 60 e 90 dias. Para o KOH verifica-se de 0 a 7 dias, diminuição na resistência, dos 7 aos 28 dias sútil aumento e posteriormente diminuição com o decorrer do período de cura. Para o silicato, verifica-se decréscimo considerável da resistência do tempo 0 até os 7 dias e posteriormente ocorreu acréscimo na resistência apesar do desvio padrão.

Para o ácido sulfúrico, Figura 25(b), observa-se comportamento similar das amostras ativadas com NaOH e KOH com o das mesmas amostras imersas em ácido clorídrico.



(a)



(b)

Figura 25 – Módulo de ruptura à flexão dos corpos submetidos à exposição (imersão) em: (a) ácido clorídrico, (b) ácido clorídrico determinado em 7, 28, 60 e 90 dias

Para o silicato observa-se aumento com o decorrer do período de cura. Por terem comportamento semelhante, as amostras imersas em ácido clorídrico e em ácido sulfúrico, pode-se dizer que o aumento da resistência

mecânica dos corpos imersos em meio ácido é decorrente do processo de reação geopolimérica que ainda continua ocorrendo, diminuindo a porosidade através do endurecimento das partículas que reagiram. O melhor comportamento para as amostras ativadas com silicato de sódio pode estar associado a uma estrutura mais estável.

No caso da diminuição da resistência mecânica, Palomo et al. (1999), ao estudar a imersão em ácido sulfúrico de geopolímeros à base de metacaulim, afirmam que a diminuição na resistência mecânica é decorrente da permanência de partículas dos cátions de compensação (Na^+ ou K^+) em uma condição solúvel na estrutura do material endurecido, sendo então lixiviadas quando entram em contato com a solução, ocasionando desta forma o aumento da porosidade.

De acordo com Bakharev (2005), o pior comportamento dos produtos ativados com KOH em ácido sulfúrico, pode ser devido à criação de regiões ativas que causam susceptibilidade a reação e a rápida deterioração do material neste meio.

Após análise do comportamento mecânico, foram definidas as amostras a serem caracterizadas física e microestruturalmente. As amostras submetidas ao processo de caracterização, após ensaios de envelhecimento e durabilidade estão contidas na Tabela 21.

Tabela 21 – Amostras caracterizadas após ensaios de envelhecimento e durabilidade

Condição	Tempo de cura (dias)	Ativador		
		NaOH	KOH	Silicato de sódio
Nomenclatura Utilizada Nesta Etapa				
Exposição ao Ambiente	28	CN_N_28	CN_K_28	CN_Si_28
	90	CN_N_90	CN_K_90	CN_Si_90
Névoa salina	28	NS_N_28	NS_K_28	NS_Si_28
	90	NS_N_90	NS_K_90	NS_Si_90
Ácido clorídrico	7	AC_N_7	AC_K_7	AC_Si_7
	90	AC_N_90	AC_K_90	AC_Si_90
Ácido sulfúrico	7	AS_N_7	AS_K_7	AS_Si_7

	90	AS_N_90	AS_K_90	AS_Si_90
	2CC	2CC_N	2CC_K	2CC_Si
Chuva dirigida	12CC	12CC_N	12CC_K	12CC_Si
	24CC	24CC_N	24CC_K	24CC_Si

Da Figura 26 a 30 pode-se observar os difratogramas de raios X das amostras submetidas a exposição natural, chuva dirigida, névoa salina, imersão em ácido clorídrico e em ácido sulfúrico respectivamente. A análise teve por objetivo analisar o desenvolvimento de fases cristalinas durante os processos, tais como carbonatação ou formação de hidróxidos ou cloretos cristalinos.

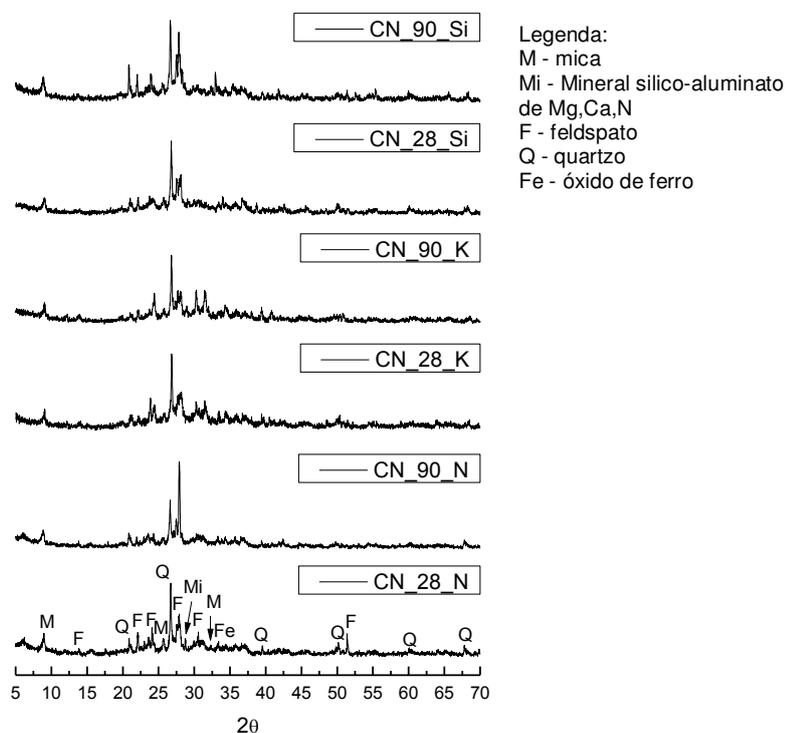


Figura 26 – DRX das amostras submetidas a cura natural

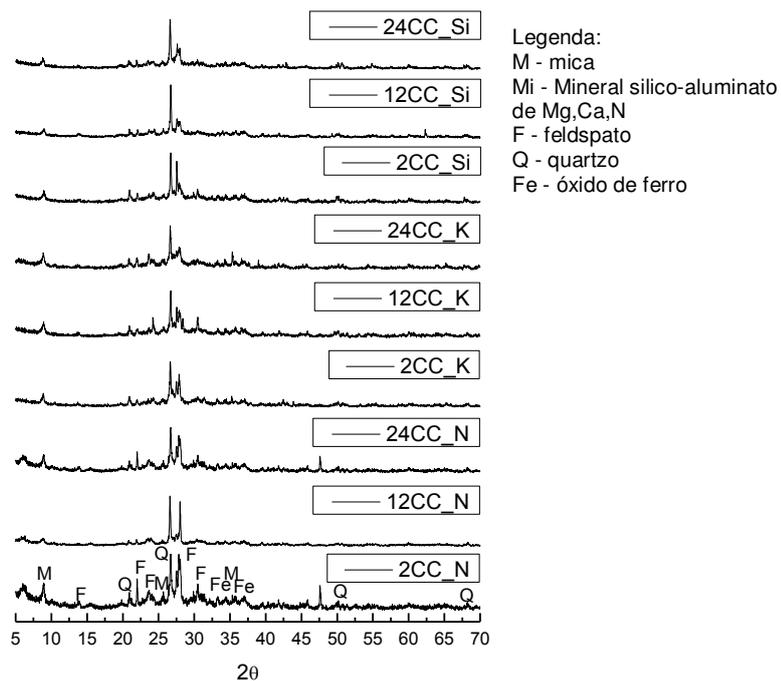


Figura 27 – DRX das amostras submetidas a chuva dirigida

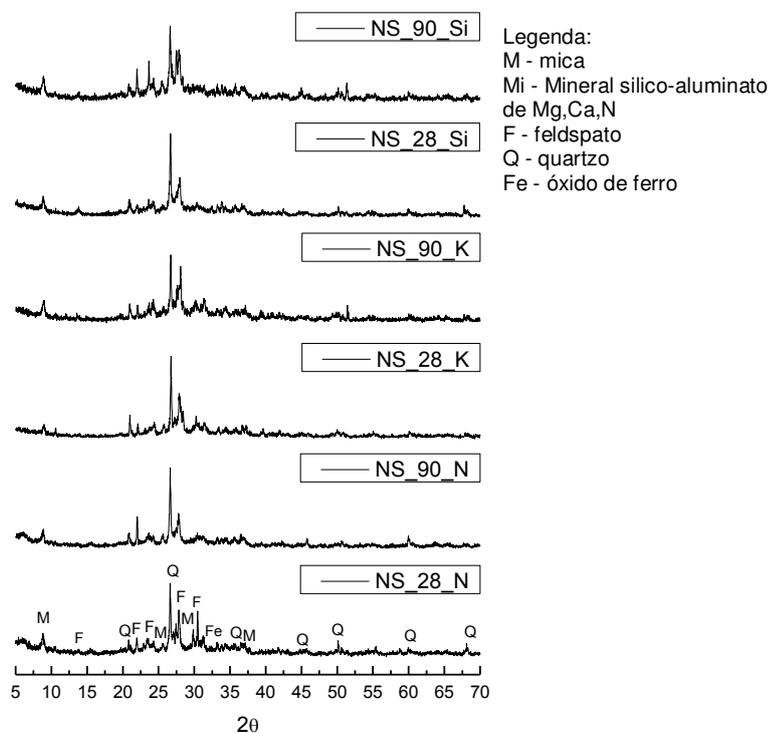


Figura 28 – DRX das amostras submetidas névoa salina

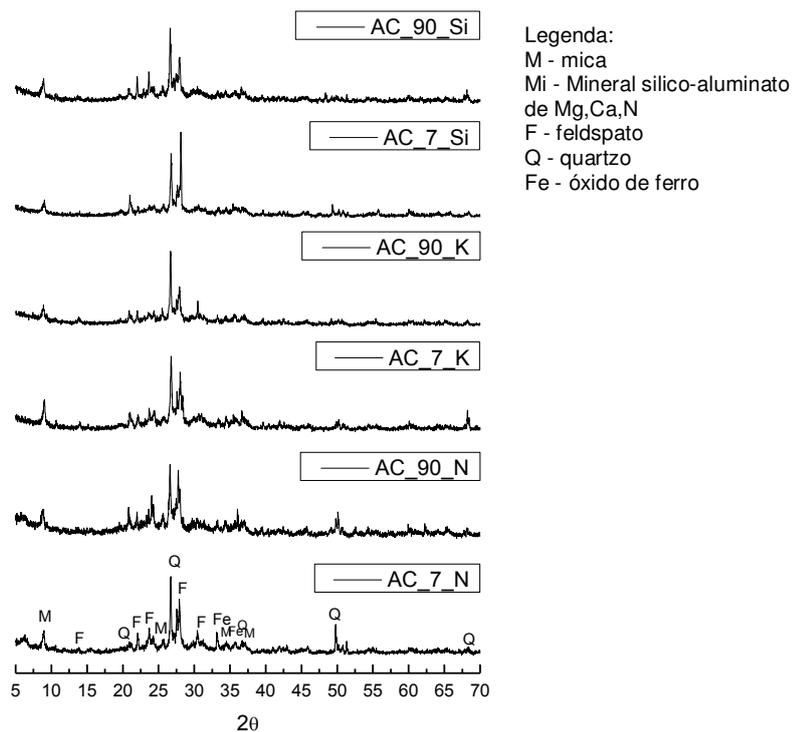


Figura 29 – DRX das amostras imersas em ácido clorídrico

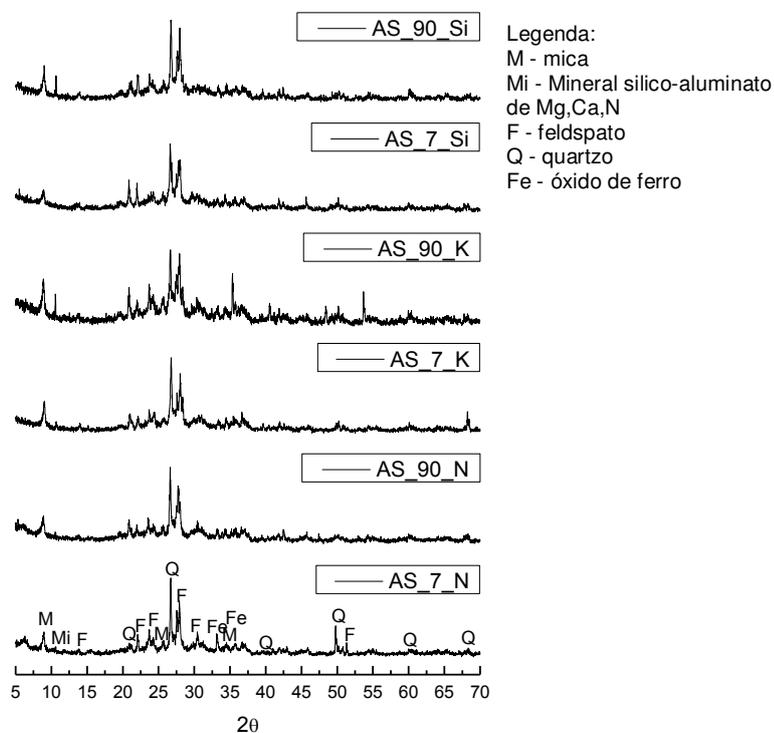


Figura 30 – DRX das amostras imersas em ácido sulfúrico

Analisando os difratogramas das Figuras 26, 27, 28, 29 e 30, pode-se observar que apresentaram as mesmas fases mineralógicas do material precursor que são a mica (M), mineral sílico-aluminato de magnésio, cálcio e sódio (Mi) cujo número da ficha é 23-1405, feldspato (F), quartzo (Q) e óxido de ferro (Fe). No caso da amostra CN_90_K (nomenclatura da Tabela 21), que corresponde a amostra ativada com potássio, submetida a cura natural aos 90 dias, esperava-se observar algum pico referente a alguma nova fase ou até mesmo referente a carbonatação, devido o seu comportamento ao final do período de cura por terem deteriorado quase que por completo, no entanto, assim como para as demais amostras nenhuma fase cristalina diferente das fases componentes do resíduo da cerâmica vermelha foram observadas.

Para avaliar o comportamento térmico das amostras definidas na Tabela 22, da Figura 31 a 35 podem ser observadas as curvas TG e DTA das amostras submetidas à exposição natural, chuva dirigida, névoa salina, imersão em ácido clorídrico e em ácido sulfúrico respectivamente. Na Tabela 22 consta um resumo das perdas de massas, obtidas por análise termogravimétrica, de todas as amostras ensaiadas.

Tabela 22 – Valores das perdas de massas de todas as amostras analisadas

Cura	Tempo de cura (dias)	Perda de massa (%)		
		NaOH	KOH	Silicato de sódio
Cura Natural	28	12,45	12,93	4,47
	90	10,03	15,19	12,25
Névoa salina	28	10,69	9,44	6,83
	90	9,62	15,46	12,49
Ácido clorídrico	7	5,16	6,54	8,12
	90	9,02	8,55	11,42
Ácido sulfúrico	7	5,16	6,54	10,56
	90	9,83	8,55	9,28
Chuva dirigida	2CC	9,39	7,49	11,63
	12CC	8,58	6,64	11,76
	24CC	8,40	6,47	11,48

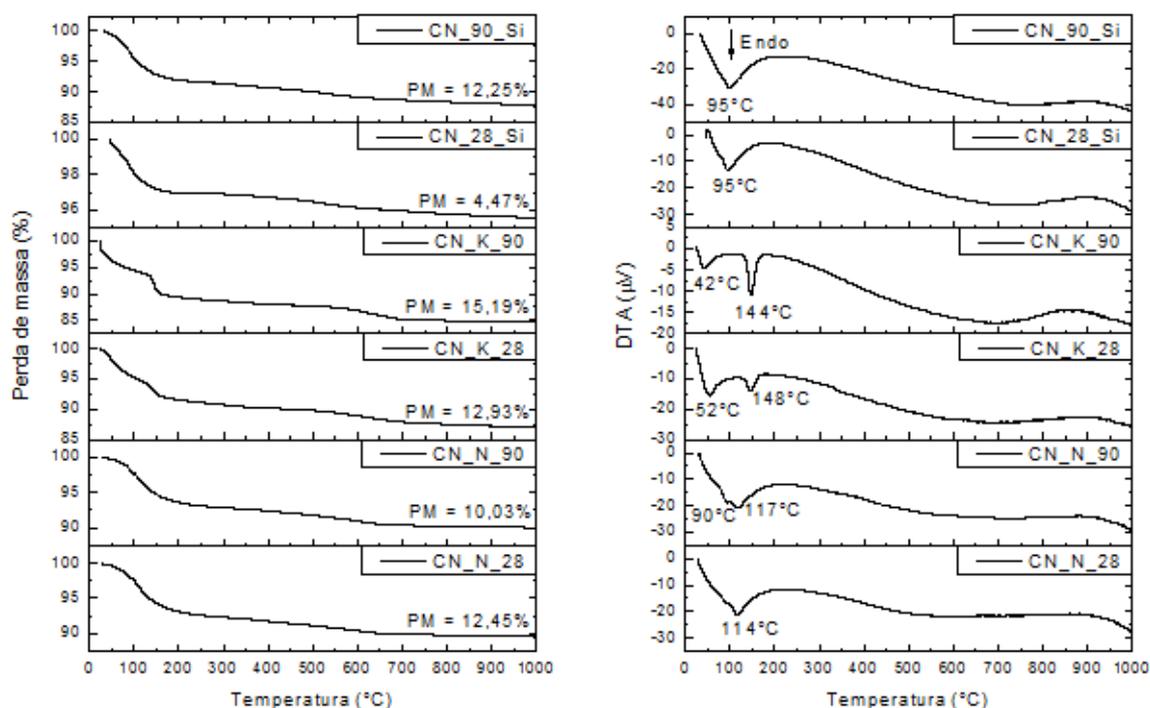


Figura 31 – Curvas de análises térmicas das amostras submetidas a cura natural

Analisando as curvas TG da Figura 31 é possível observar que as perdas de massa foram aumentando com o decorrer do tempo de exposição, indicando neste caso que uma maior quantidade de fase gel foi formada ao longo do tempo, ou seja, que as reações de geopolimerização continuaram ocorrendo. Nas curvas DTA pode-se observar para as amostras ativadas com NaOH a presença de pico em torno de 115°C e para amostra com silicato pico endotérmico em 95°C, que pode estar relacionado a perda de água livre ou a condensação das hidroxilas (Duxson et al, 2006).

Para as amostras ativadas com KOH pode-se observar a presença de dois picos endotérmicos, sendo o primeiro a 52°C para a amostra ensaiada aos 28 dias e 42°C para a amostra de 90 dias associado à perda de água livre e água presente nos grandes poros da estrutura gel e o segundo pico apresentado a 144°C aos 28 dias e 148°C aos 90 dias, pode ser decorrente da perda de massa de outras fases formadas durante as reações apresentadas na síntese destes materiais (Bernal et al., 2011), como também pode está associada a destruição da fase gel formada.

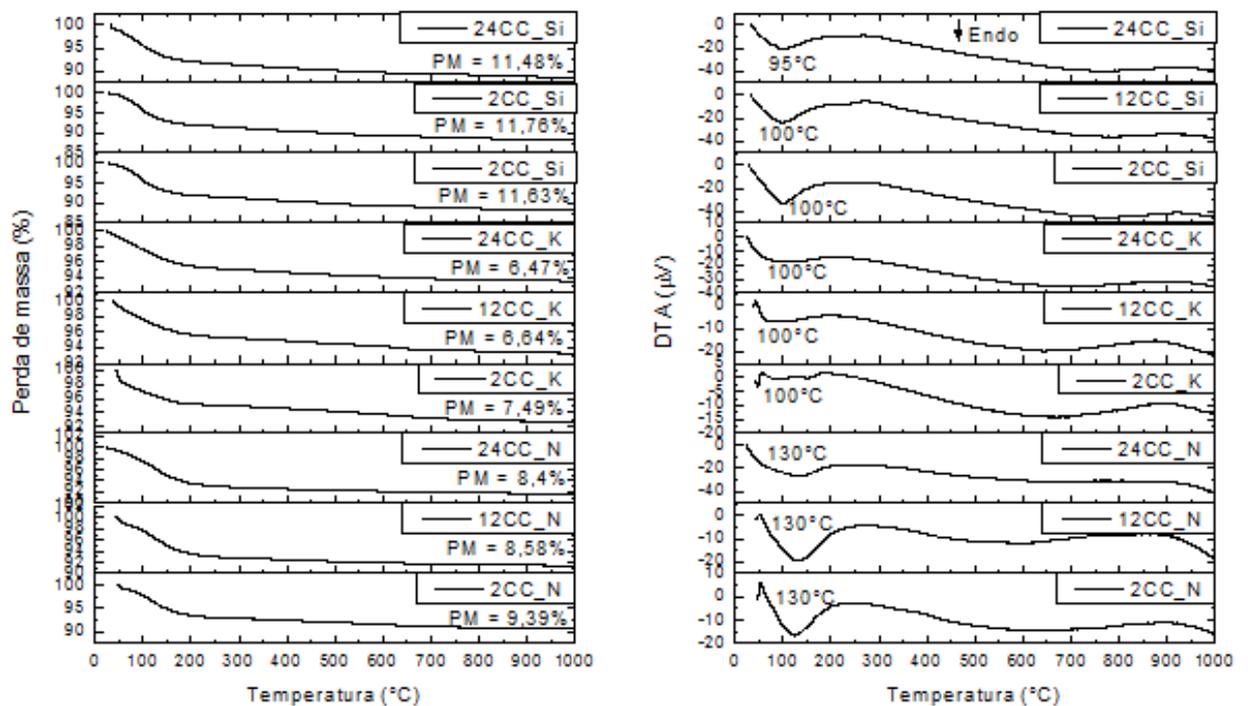


Figura 32 – Curvas de análises térmicas das amostras submetidas a chuva dirigida

Para chuva dirigida, Figura 32, observou-se que as amostras apresentaram um único pico endotérmico que ocorreram 130°C para amostras com NaOH, a 100°C para as com KOH e a 95°C para as amostras com silicato, indicando que a perda de massa está relacionada a perda de água livre e água presente nos grandes poros da estrutura gel. Neste caso observou-se que para as amostras com NaOH e KOH foi necessário uma temperatura maior para que esta perda ocorresse. Esse comportamento pode estar diretamente relacionado ao processo de deterioração aos quais essas amostras foram submetidas.

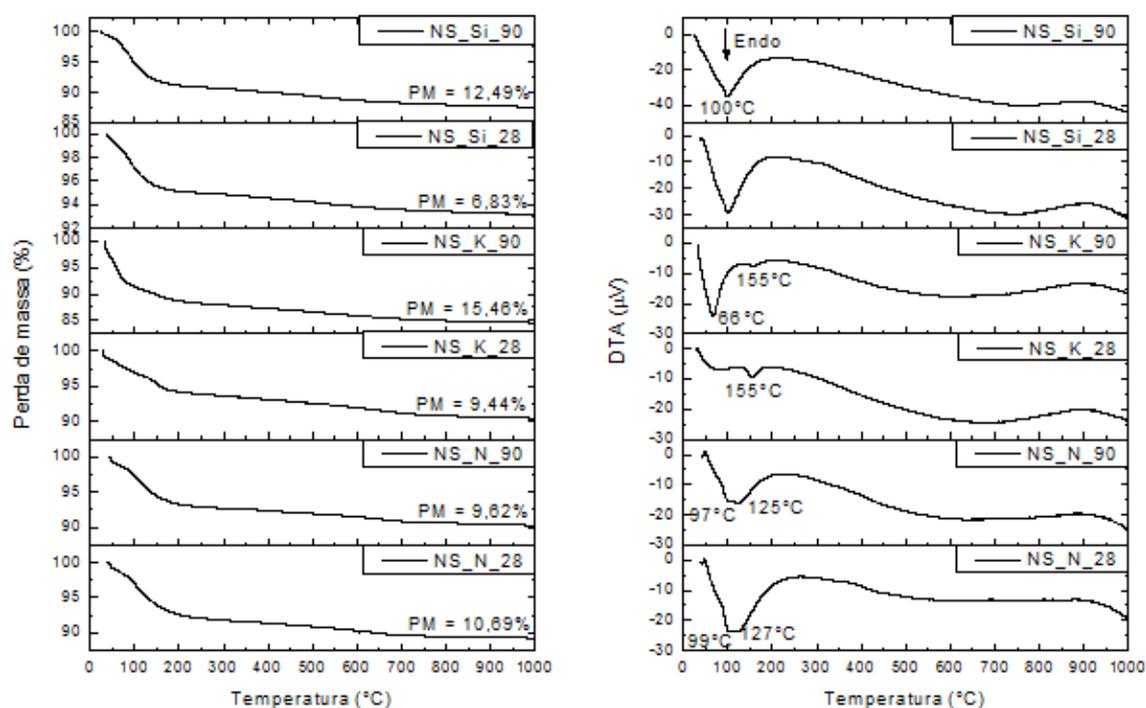


Figura 33 – Curvas de análises térmicas das amostras submetidas a névoa salina

Para as amostras submetidas a névoa salina, Figura 33, pode-se observar a presença de dois picos endotérmicos nas amostras ativadas com NaOH e KOH associados como nas amostras de KOH em expostas ambiente natural, onde o primeiro pico pode ser decorrente da perda de água livre e água presente nos grandes poros da estrutura gel e o segundo pico associado a perda de massa de outras fases formadas durante as reações apresentadas na síntese destes materiais ou associado a destruição da fase gel formada.

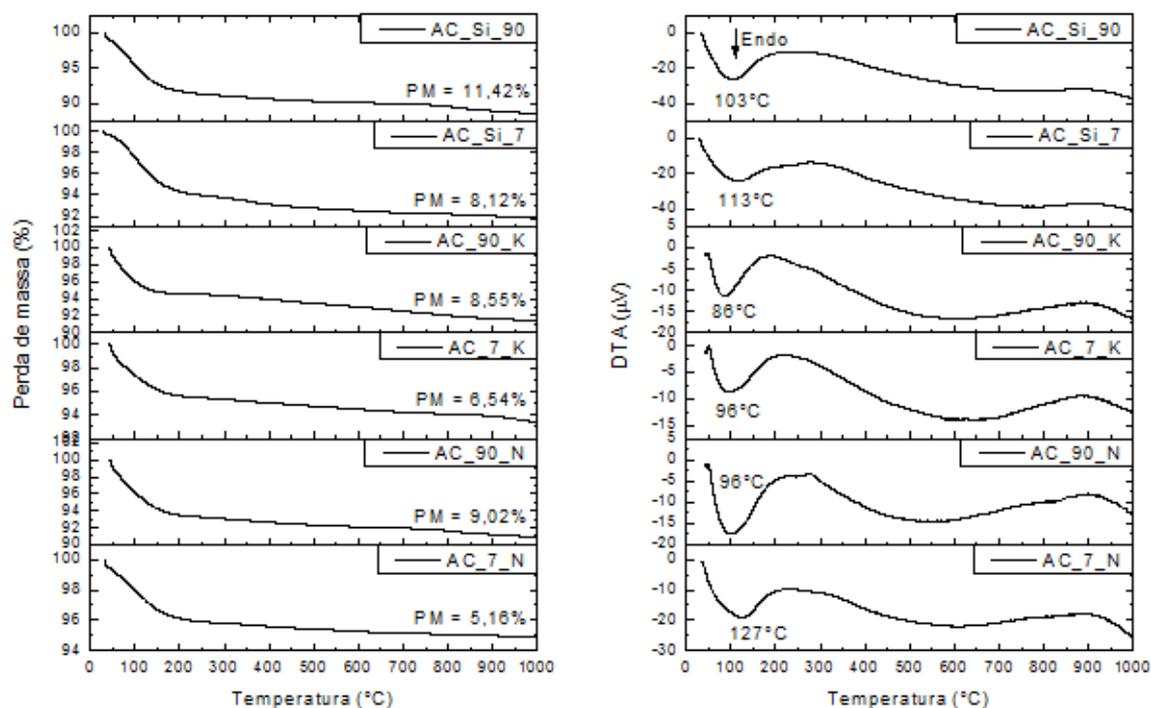


Figura 34 – Curvas de análises térmicas das amostras imersas em ácido clorídrico

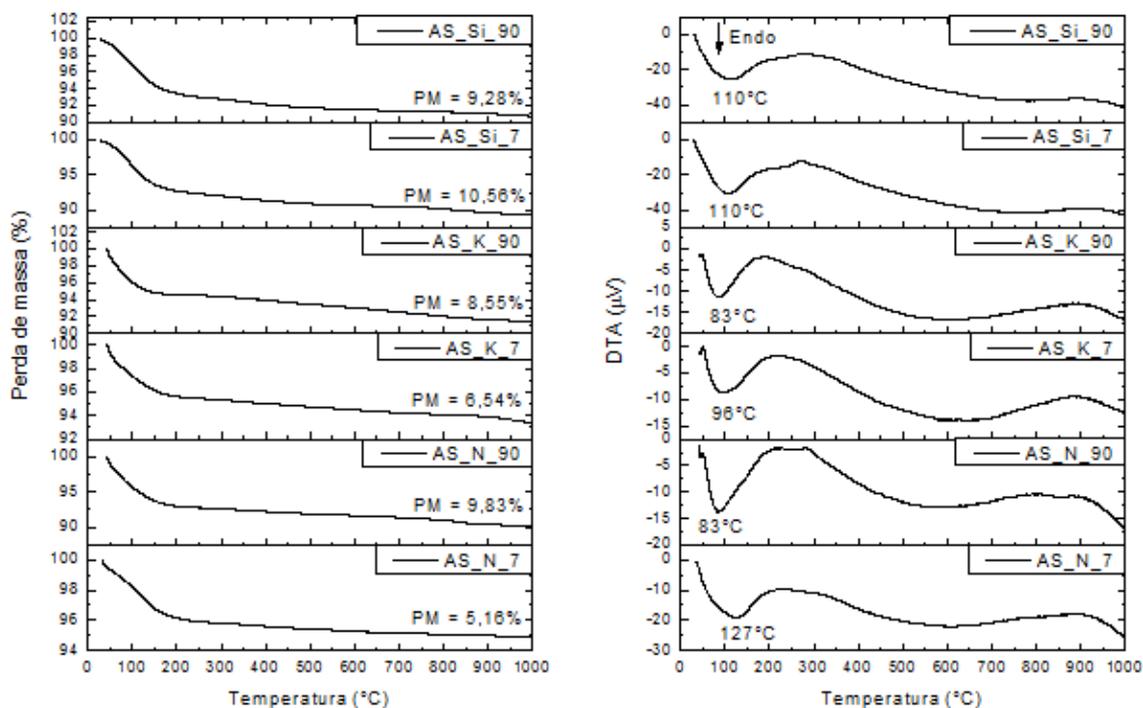


Figura 35 – Curvas de análises térmicas das amostras imersas em ácido sulfúrico

Analisando as amostras das Figuras 34 e 35, imersas em ácido clorídrico e sulfúrico, respectivamente, pode-se observar o mesmo

comportamento observado para as amostras submetidas à ação da chuva dirigida que também apresentaram apenas um pico endotérmico que é referente à perda de água livre e a perda de água presente nos grandes poros da estrutura gel. O comportamento dessas amostras pode indicar que para condições de exposição mais agressivas, chuva dirigida e os meios ácidos, que apresentaram menor resistência mecânica, decorrente da lixiviação pode estar relacionado a menor quantidade de fase gel presente na amostra ou até mesmo a necessidade de temperaturas mais elevadas para que seja possível detectar a perda de massa referente a destruição da fase gel, como também perda de maior quantidade desta fase.

Para maioria das amostras, a perda de massa aumentou com o decorrer do tempo, mesmo para aquelas que ficaram imersas em meio ácido, provavelmente pela continuação das reações geopoliméricas promovendo a diminuição da porosidade da estrutura e conseqüentemente aumento da resistência mecânica conforma analisado anteriormente. Para as amostras submetidas à ação da chuva, observa-se que com o aumento da quantidade de ciclos ocorreu à diminuição da perda de massa proveniente dos processos de lixiviação. Nas amostras submetidas a meio ácido, a influência do meio não foi tão intensa quanto para a chuva dirigida provavelmente por se tratar de um ensaio estático, onde as amostras não eram submetidas a ciclos de molhagem e secagem, como realizado na chuva dirigida.

5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que:

- o resíduo da cerâmica vermelha utilizado apresentou teores de sílica e alumina adequados para produção de corpos geopoliméricos;
- os teores das frações utilizadas influenciaram sobremaneira no proporcionamento da mistura para obtenção de misturas com trabalhabilidade utilizando menor teor de água;
- a otimização da mistura realizada apresentou resultados significativos e pode ser utilizado na reprodutibilidade dos ensaios;
- a concentração de hidróxido de sódio e hidróxido de potássio influenciou positivamente a resistência mecânica juntamente com o efeito positivo da temperatura. No caso do silicato de sódio para obtenção de maiores resistências mecânicas é necessário um equilíbrio entre a concentração do ativador e a temperatura de cura.
- as curas mais adequadas para o material estudado foram com maior tempo de cura;
- a temperatura a que são submetidas as massas álcali-ativadas influenciam sobremaneira no comportamento do material.
- nos estudos de durabilidade houve diminuição da resistência mecânica com o aumento de ciclos de exposição a condições agressivas e para condições em meio ambiente a resistência mecânica aumentou com o decorrer do tempo de exposição.

Portanto, diante dos resultados obtidos pode-se concluir que o resíduo utilizado apresenta potencial para ser utilizado na técnica de ativação alcalina e que as condições de cura, temperatura e tempo, e a concentração do ativador alcalino estão diretamente relacionadas ao desenvolvimento de propriedades mecânicas satisfatórias para uso na construção civil. No entanto, quando expostos à condições agressivas o módulo de ruptura à flexão diminuiu.

6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Avaliar influência de temperaturas mais elevadas quando da utilização do NaOH e KOH sobre as propriedades mecânicas utilizado o resíduo da cerâmica vermelha;
- Estudar o efeito da combinação dos ativadores estudados sobre o comportamento mecânico dos materiais álcali-ativados a base do resíduo cerâmico;
- Estudar sistematicamente o efeito do KOH nas misturas ativadas alcalinamente para baixas temperaturas;
- Investigar a influência do teor de ferro presente no resíduo cerâmico nas propriedades mecânicas;
- Produzir blocos cerâmicos a partir das composições definidas neste trabalho com características similares as dos produtos comerciais;
- Produzir peças cerâmicas com formas e tamanhos diferentes do convencional.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Brasileira de Normas técnica – ABNT – NBR 13276: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo da mistura e determinação de consistência. Rio de Janeiro, 2005.

Bakharev, T.; Sanjayan, J.; Cheny, Y. B. Alkali-activation of Australian slag cements. *Cement Concrete Research* 29, 113–120p., 1999.

Bakharev, T. Geopolymeric materials prepared using class F fly ash and elevated temperature curing, *Cement and Concrete Research* 35, 1224–1232p., 2005.

Barbosa, V. F. F.; Mackenzie, K. J. D., Thaumaturgo, C. Synthesis and characterization of sodium polysialate inorganic polymer based on alumina and silica. In: Davidovits, J., Davidovits, R., James, C. (Eds.), *Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99*, Saint Quentin, France, June 30–July 2, 65–78p., 1999.

Barbosa, V. F. F.; Mackenzie, K. J. D.; Thaumaturgo, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials* 2, 309–317p., 2000.

Barbosa, V. F. F.; Mackenzie, K. J. D. Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers. *Materials Letters* 57, 1477–1482p., 2003a.

Barbosa, V. F. F.; Mackenzie, K. J. D. Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. *Materials Research Bulletin* 38, 319–331p., 2003b.

Bastos, G. D. A.; Cerri, J. A. Avaliação do desempenho de argamassas de assentamento e revestimento produzidas com resíduos de construção. In: congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, 2004. 48° CBC. São Paulo: ABC, 2004. Ref. 19–15. 10p. 1 CD-ROM.

Bernal, S. A.; Rodriguez, E. D.; De 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, 5477–5486p., 2011.

Bernal, S. A.; Rodriguez, E. D.; De Gutierrez, R. M.; Gordillo, 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, 99–108p., 2012.

Bernardin, A. M.; Silva, M. J.; Riella D. S. Characterization of cellular ceramics made by porcelain tile residues. *Materials Science and Engineering A* 437, 222–225p., 2006.

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.

Cheng, T. W.; Chiu, J. P. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Minerals Engineering* 16, 205–210p., 2003.

Cioffi, R.; Maffucci, L.; Santoro, L. Optimization of geopolymers synthesis by calcinations and polycondensation of a kaolinitic residue. *Resources Conservation and Recycling* 40, 27–38p., 2003.

Criado, M.; Palomo, A.; Fernández-Jiménez, A. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel* 84, 2048–2054p., 2005.

Dallacort, R.; Lima Júnior, H. C.; Willrich, F. L.; Barbosa, N. P. Resistência à compressão do solo-cimento com substituição parcial do cimento Portland por resíduo cerâmico moído. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 6, 511–518 p., 2002.

Davidovits, J. Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process. US Patent 4,472,199, 1984.

Davidovits, J. Ancient and modern concretes: What is the real difference? *Concrete International* 9, 23–35p., 1987.

Davidovits, J. Soft Mineralurgy and Geopolymers. In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, vol. 1, Compiègne, France, 1–3 June, 19–23p., 1988a.

Davidovits J. Geopolymer chemistry and properties. Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, vol. 1, Compiègne, France, 1–3 June, 25–48p., 1988b.

Davidovits, J. Long term durability of hazardous toxic and nuclear waste disposals. In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, vol. 1, Compiègne, France, 1–3 June, 125–134p., 1988c.

Davidovits, J., Comrie, D. C., Paterson, J. H., Ritcey, D. J. Geopolymeric concretes for environmental protection. ACI Concrete International, vol. 12, 30 – 40p., 1990.

Davidovits, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. Journal of Thermal Analysis 37, 1633–1656p., 1991.

Davidovits, J. Properties of geopolymer cements. In: Proceedings. 1th International Conference on Alkaline Cements and Concretes. Kiev, Ukraine, 131–149p., 1994.

Davidovits, J. Geopolymer chemistry and sustainable development. The poly(sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry. In: Proceedings of 2005 Geopolymer Conference, vol. 1; 9–15p., 2005.

De Silva, P.; Sagoe-Crenstil, K.; Sirivivatnanon, V. Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2 . Cement and Concrete Research 37, 512–518p., 2007.

Drever, J. I. The geochemistry of natural waters. Surface and Ground Water Environments. 3 rd ed. Prentice Hall Ltd. 420-421p., 1997.

Duxson, P.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Mallicoat, S. W.; Kriven, W. M.; Van Deventer, J. S. J. Understanding the relationship between geopolymer

composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects* 269, 47–58p., 2005.

Duxson P, Lukey GC, van Deventer JSJ. Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution. *Journal Non-Crystalline Solids* 352, 5541–5555p., 2006.

Duxson, P.; Fernández-Jiménez, A.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Palomo, A.; Van Deventer, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. *J Mater Sci* 42, 2917–2933p., 2007a.

Duxson, P.; Mallicoat, S. W.; Lukey, G. C.; Kriven, W. M.; Van Deventer, J. S. J. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 292, 8–20p., 2007b.

El-Didamony, H., Amer, A. A., Ela-ziz, H. A. Properties and durability of alkali-activated slag pastes immersed in sea water. *Ceramics International* 38, 3773–3780p., 2012.

Farias Filho, J.; Rolim, J. S.; Toledo Filho, R. D. Potencialidades da metacaolinita e do tijolo queimado moído como substitutos parciais do cimento Portland. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 4, 437–444p., 2000.

Fernández-Jiménez, A.; Palomo, J.; Puertas, F. Alkali activated slag mortars. Mechanical strength behaviour. *Cement Concrete Research* 29, 1313–1321p., 1999.

Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Criado, M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and Concrete Research* 35, 1204–1209p., 2005.

Fernandez-Jimenez, A., Garcia-Lodeiro, I., Palomo, A. Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. *Journal Material Science* 42, 3055 – 3065p., 2007.

Fletcher, R. A.; Mackenzie, K. J. D; Nicholson, C. L.; Shimada, S. The composition range of aluminosilicate geopolymers. *Journal of the European Ceramic Society* 25, 1471–1477p., 2005.

Glukhovskiy, 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, 164–171p., 1980.

Gonçalves, J. P. Utilização do resíduo da indústria cerâmica para produção de concretos. *REM: Revista Escola de Minas* 60, 639–344p., 2007.

Granizo, M. L. Activation alcalina de metacaolin: desarrollo de nuevos materiales cementantes. University Autonoma of Madrid, 1998. PhD thesis [only in Spanish].

Heah, C. Y.; Kamarudin, H.; Mustafa Al 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, 305–311p., 2011.

Ivanova, I.; Aiello, R.; Nagy, J. B.; Crea, F.; Derouane, E. G.; Dumont, N.; Nastro, A.; Subotic, B.; Testa, F. Influence of cations on the physicochemical and structural properties of aluminosilicate gel precursors:II. Multinuclear magnetic resonance characterization. *Microporous Materials* 3, 245–257p., 1994.

Kani, E. N.; Allahverdi, A. Effects of curing time and temperature on strength development of inorganic polymeric binder based on natural pozzolan. *J Mater Sci* 44, 3088–3097p., 2009.

Kani, E., Allahverdi, A., Provis, J. Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan. *Cement Concrete Composites* 34, 25 – 33p., 2011.

Khale, D.; Chaudhary, R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. *J Mater Sci* 42, 729–746p., 2007.

Khalil, M. Y.; Merz, E. Immobilisation of intermediate-level wastes in geopolymers. *Journal of Nuclear Materials* 211, 141–148p., 1994.

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

Kong, D.L. Y.; Sanjayan, J.G.; Sagoe-Crentsil, K. Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures. *Cement and Concrete Research* 37, 1583–1589p., 2007.

Lee, W. K. Solid–gel interactions in geopolymers. Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia, 2002. PhD Thesis.

Luz Granizo, M.; Blanco-Varela, M. t.; Martínez-Ramírez, S. Alkali activation of metakaolins: parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties. *Journal of Materials Science* 42, 2934–2943p., 2007.

Medri, V.; Fabbri, S.; Dedecek, J.; Sobalik, Z.; Tvaruzkova, Z.; Vaccari, A. Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization *Applied Clay Science* 50, 538–545p., 2010.

Menezes, R. R.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 6, 303-313p., 2002.

Menezes, R. R.; Almeida, R. R.; Santana, L. N. L.; Ferreira, H. S.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C. Utilização do Resíduo do Beneficiamento do Caulim na Produção de Blocos e Telhas Cerâmicos. *Revista Matéria* 12, 226–236p., 2007.

Miller, N. A.; Stirling, C. D.; Nicholson, C. L. The relationship between cure conditions and flexural properties in flyash-based geopolymers. In: Davidovits, J. (Ed.), *Proceedings of the World Congress Geopolymer*, Saint Quentin, France, 28 June–1 July, 121–122p., 2005.

Mustafa Al Bakri, A. M.; Kamarudin, H.; BinHussain, M.; Khairul Nizar, I.; Zarina, Y.; Rafiz, A. R. The Effect of Curing Temperature on Physical and Chemical Properties of Geopolymers *Physics Procedia* 22, 286–291p., 2011.

Olivia, M., Nikraz, H. Properties of fly ash geopolymer concrete designed by Taguchi method. *Materials and Design* 36, 191–198p., 2012.

Pacheco-Torgal, F.; Castro-Gomes, J.; Jalali, S. Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture. *Construction and Building Materials* 22, 1315–1322p., 2008.

Pacheco-Torgal, F., Jalali, S. Influence of sodium carbonate addition on the thermal reactivity of tungsten mine waste mud based binders. *Construction and Building Materials* 24, 56–60p., 2010.

Pacheco-Torgal, F., Abdollahnejad, Z., Camões, A. F., Jamshidi, M., Ding, Y. Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue? *Construction and Building Materials* 30, 400–405p., 2012.

Palomo, A.; Glasser, F. P. Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin. *British Ceramic Transactions and Journal* 91, 107–112p., 1992.

Palomo, A., Blanco-Varela, M. T., Granizo, M. L., Puertas, F., Vasquez, T., Grutzeck, M. W. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cement Concrete Research* 29, 997–1004p., 1999.

Palomo, A.; De La Fuente, J. I. L. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes – Part I. Stabilisation of boron. *Cement and Concrete Research* 33, 281–288p., 2003.

Panagiotopoulou, Ch.; Kontori, E.; Perraki, Th.; Kakali, G. Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media. *Journal of Materials Science* 42, 2967–2973p., 2007.

Perera, D. S.; Uchida, O.; Vance, E. R.; Finnie, K. S. Influence of curing schedule on the integrity of geopolymers. *Journal of Materials Science* 42, 3099–3106p., 2007.

Phair, J. W.; Van Deventer, J. S. J.; Smith, J. D. Mechanism of polysialation in the incorporation of zirconia into fly ash-based geopolymers. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 39, 2925–2934p., 2000.

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

Phair, J. W.; Van Deventer, J. S. J. Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers. *International Journal of Mineral Processing* 66, 121–143p., 2002.

Pinto, A. T. Sistemas ligantes obtidos por ativação alcalina de metacaulino. Universidade do Minho, 2004. Tese de doutorado

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

Provis, J. L.; Van Deventer, J. S. J. Direct measurement of the kinetics of geopolymerisation by in-situ energy dispersive X-ray diffractometry. *Journal of Materials Science* 42, 2974–2981p., 2007b.

Rovnanik, P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer *Construction and Building Materials* 24, 1176–1183p., 2010.

Rowles, M.; O’connor, B. Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite *Journal of Materials Chemistry* 13, 1161–1165p., 2003.

Roy, D. Alkali-activated cements opportunities and challenges. *Cement and Concrete Research* 29, 249–254p., 1999.

Sagoe-Cretnsil, K.; Weng, L. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems. *Journal of Materials Science* 42, 3007–3014p., 2007.

Silva, K. C. G. Potencial de Ativação Alcalina de Materiais Residuais Aluminosilicosos no Desenvolvimento de Matrizes Cimentícias. UFPB, João Pessoa, 123p., 2008. Dissertação de Mestrado

Singh, P. S.; Bastow, T.; Trigg, M. Structural studies of geopolymers by ^{29}Si and ^{27}Al AS-NMR. *Journal of Materials Science* 40, 3951–3961p., 2005.

Skvara, F.; Kopecky, L.; Smilauer, V.; Alberovska, L.; Bittner, Z. Material and structural characterization of alkali activated low-calcium brown coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 168, 711–720p., 2008.

Skvara, F.; Kopecky, L.; Smilauer, V.; Alberovska, L.; Vinsova, L. Aluminosilicate polymers – influence of elevated temperatures, efflorescence. *Ceramics-Silikaty* 53, 276–282p., 2009.

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

Swaddle, T. W. Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems. *Coordination Chemistry Reviews* 219-221, 665–686p., 2001.

Swanepoel, J. C.; Strydom, C. A.; Smit, J. P. Safe disposal of brine water in fly-ash geopolymeric material. In: Davidovits, J., Davidovits, R., James, C. (Eds.), *Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99*, Saint Quentin, France, June 30–July 2, 253–267p., 1999.

Teixeira-Pinto, A.; Fernandes, P.; Jalali, S. Geopolymer manufacture and application – main problems when using concrete technology. In: Lukey, G.C. (Ed.), *Proceedings of the International Conference on Geopolymers*, 28–29 October, Melbourne, Australia, 2002.

Temuujin, J., Van Riessen, A. Williams, R. Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. *Journal of Hazardous Materials* 167, 82–88p., 2009.

Temuujin, J.; Rickard, W.; Lee, M.; Van Riessen, A. Preparation and thermal properties of fire resistant metakaolin-based geopolymer-type coatings. *Journal Non-Crystalline Solids* 357, 1399–1404p., 2011.

Tulyaganov, D. U.; Olhero, S. M. H.; Ribeiro, M. J.; Ferreira, J. M. F.; Labrincha, J. A. Mullite-alumina refractory ceramics obtained from mixtures of natural common materials and recycled Al-rich anodizing sludge. *Journal of Materials Syntheses and Processing* 10, 311–318p., 2002.

Van Deventer, J. S. J. The conversion of mineral waste to modern materials using geopolymerisation. In: Griffiths, P., Spry, A. (Eds.), *Proceedings of the MINPREX 2000 International Congress on Mineral and Processing and Extractive Metallurgy*, The Australian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, Australia, 11–13 September, 33–41p., 2000.

Van Jaarsveld, J. G. S.; Van Deventer, J. S. J.; Lorenzen, L. Factors affecting the immobilization of metal in geopolymerized fly ash. *Metallurgical and Materials Transactions B. Process Metallurgy and Materials Processing Science* 29, 283–291p., 1998.

Van Jaarsveld, J. G. S.; Van Deventer, J. The effect of the alkali metal activator on the properties of fly-ash based geopolymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38, 3932–3941p., 1999.

Van Jaarsveld, J. G. S.; Van Deventer, J. S. J.; Lukey, G. C. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. *Chemical Engineering Journal* 89, 63–73p., 2002.

Vieira, A. A. P. Estudo do aproveitamento de resíduos de cerâmica vermelha como substituição pozolânica em argamassas e concretos. Universidade Federal da Paraíba-UFPB, João Pessoa. 107p. 2005. Dissertação Mestrado

Wang, H.; Li, H.; Yan, F. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 268, 1–6p., 2005.

Weng, L.; Sagoe-Crentsil, K. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I – High Si/Al ratio systems. *Journal of Materials Science* 42, 2997–3006p., 2007.

Xu, H.; Van Deventer, J. S. J. The geopolymerisation of natural aluminosilicates. In: Davidovits, J., Davidovits, R., James, C. (Eds.), *Proceedings of the*

2nd International Conference on Geopolymer '99, Saint Quentin, France, June 30–July 2, 43–64p, 1999.

Xu, H.; Van Deventer, J. S. J. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International Journal of Mineral Processing* 59, 247–266p., 2000.

Xu, H.; Van Deventer, J. S. J. Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals Engineering* 15, 1131–1139p., 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, 1705–1716p., 2002b.

Xu, H.; Van Deventer, J.S.J. The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspar. *Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects* 216, 27–44p., 2003.

Yip, C. K.; Lukey, G. C.; Van Deventer, J. S. J. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cement and Concrete Research* 35, 1688–1697p., 2005.