



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

Daiane dos Santos da Silva Godinho

**Estudo da influência do tipo de ativador alcalino e da relação Si/Al no comportamento
de pastas geopoliméricas sujeitas a altas temperaturas**

Florianópolis

2022

Daiane dos Santos da Silva Godinho

Estudo da influência do tipo de ativador alcalino e da relação Si/Al no comportamento de pastas geopoliméricas sujeitas a altas temperaturas

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Pelisser

Florianópolis

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Godinho, Daiane dos Santos da Silva

Estudo da influência do tipo de ativador alcalino e da relação Si/Al no comportamento de pastas geopoliméricas sujeitas a altas temperaturas / Daiane dos Santos da Silva Godinho ; orientador, Fernando Pelisser, 2022.
132 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Geopolímeros. 3. Resistência a altas temperaturas. 4. Resistência à compressão. I. Pelisser, Fernando. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Daiane dos Santos da Silva Godinho

Estudo da influência do tipo de ativador alcalino e da relação Si/Al no comportamento de pastas geopoliméricas sujeitas a altas temperaturas

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Adriano Michael Bernardin, Dr.
Universidade do Extremo Sul Catarinense (Unesc)

Prof^a Caroline Angulski da Luz, Dr^a
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Prof. Philippe Jean Paul Gleize, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof. Ronaldo A. Medeiros Junior, Dr.
Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Janaíde Cavallante Rocha, Dr^a
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof. Fernando Pelisser, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Dr. Fernando Pelisser
Orientador

Florianópolis, 2022

Dedico este trabalho à minha família, que muito me apoiou e me incentivou a realizá-lo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a DEUS, por ter me proporcionado chegar até aqui, pois, sem Ele, nada seria possível. Por permitir que este momento se tornasse realidade e por me fortalecer o coração na perseverança e na fé, fazendo-me acreditar que era possível chegar com sucesso ao fim da jornada.

Aos meus pais, por terem colocado, com muito amor, os estudos como prioridade em nossa casa. Agradeço pelos bons exemplos, pelas orientações diante de decisões difíceis, pelo amor incondicional e por nunca terem me deixado esquecer e sentir que somos uma família.

À minha família, esposo e filhos, por todo amor, dedicação, apoio, incentivo e paciência, que contribuíram de maneira a tornar a caminhada até aqui mais prazerosa, leve e, ao mesmo tempo, intensa.

Ao meu orientador, pela oportunidade de realizar este sonho. Agradeço imensamente por tantos aprendizados desde meu primeiro projeto de iniciação científica, ainda no início da graduação, até esta tese de doutorado.

Ao professor Adriano Michael Bernardin, por todo ensinamento, paciência e dedicação a este trabalho. Minha eterna gratidão!

Aos amigos de ontem, de hoje e de sempre. Amigos que me impulsionaram a finalizar esta tese, amigos que seguraram minha mão e me encorajaram a seguir em frente. A todos vocês, meu muito obrigada!

Ao Curso de Engenharia Civil da Unesc, que me incentivou a cursar o doutorado e disponibilizou sua estrutura física, laboratórios e equipamentos do Iparque para que eu pudesse desenvolver meu programa experimental.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFSC, por me acolher e me permitir concluir esta etapa. Agradeço a todos os funcionários desta instituição que, de alguma forma, com a sua prestação de serviço, auxiliaram em meu desenvolvimento ao longo dos anos, em especial a secretária Priscila.

Agradeço aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FAPESC.

“Mas os que esperam no SENHOR renovarão as forças, subirão com asas como águias; correrão, e não se cansarão; caminharão, e não se fatigarão.”

(Isaías 40:31)

RESUMO

Materiais ligantes que apresentam estabilidade térmica devem suportar alterações volumétricas e fissuração e devem manter a sua resistência a altas temperaturas durante a sua utilização. Como exemplo, os cimentos geopoliméricos são considerados termicamente estáveis quando seu volume, resistência e composição química não mudam após o tratamento térmico. A estabilidade térmica deve-se à correta seleção das matérias-primas, bem como às relações molares adequadas dos aluminossilicatos e da solução alcalina. No entanto, não há muitas pesquisas sobre o efeito da relação Si/Al e do tipo de ativador alcalino no comportamento de geopolímeros em altas temperaturas (acima de 500 °C). Portanto, neste estudo, foi avaliada a influência da relação Si/Al (1,01, 1,31 e 1,78) e do ativador alcalino (hidróxido de sódio com silicato de sódio e hidróxido de potássio com silicato de potássio), bem como a temperatura limite (23, 500, 700, 900, 1.100 e 1.200 °C), em geopolímeros produzidos com metacaulim, nas escalas micro, meso e macroestruturais. As amostras geopoliméricas foram caracterizadas pelas técnicas de DRX, FTIR, DSC/TG, MEV, condutividade térmica, além do ensaio de resistência à compressão. Os resultados mostraram que os geopolímeros apresentam estabilidade química em nível de microescala (fases) após exposição térmica, mantendo uma estrutura amorfa até 900 °C, formando a fase refratária da leucita (KAlSi_2O_6) a partir de 1.100 °C para aquelas amostras ativadas com potássio, e a fase nefelina (NaAlSiO_4) para os ativados com sódio. As ligações químicas não foram significativamente influenciadas pela temperatura, uma vez que as cadeias moleculares mais fortes não foram alteradas após o tratamento térmico. A diminuição da resistência das amostras de geopolímero após o aquecimento depende da relação Si/Al e das mudanças volumétricas que ocorrem devido à perda de água das amostras. Houve um aumento significativo na resistência para menor relação Si/Al (1,01) nas composições ativadas com potássio, após aquecimento a 1.200 °C. Os resultados mostram o potencial dos cimentos geopoliméricos para estruturas mais eficientes submetidas a altas temperaturas.

Palavras-chave: geopolímeros; resistência a altas temperaturas; resistência à compressão.

ABSTRACT

Bonding materials with thermal stability during their used should withstand volumetric changes and cracking and should retain their strength at high temperatures. As an example, geopolymeric cements are considered thermally stable when their volume, strength and chemical composition do not change after heat treatment. The thermal stability is due to the correct selection of the raw materials as well as adequate molar ratios of the aluminosilicates and alkaline solution. However, there is not much research on the effect of the Si/Al ratio and type of alkaline activator on the geopolymer behavior under high temperatures (over 500 °C). Therefore, in this study, the influence of the Si/Al ratio (1.01, 1.31 and 1.78) and the alkaline activator (sodium hydroxide + sodium silicate and potassium hydroxide + potassium silicate) was evaluated, as well as the limit temperature (23, 500, 700, 900, 1100 and 1200 °C), on geopolymers produced with metakaolin at the micro, meso and macro scale. The geopolymeric samples were characterized by the XRD, FTIR, DSC / TG, SEM, thermal conductivity, in addition to the compressive strength test. As a result, the geopolymers show chemical stability at the microscale level (phases) after heat treatment, keeping an amorphous structure up to 900 °C, forming the leucite refractory phase (KAlSi_2O_6) beginning at 1,100 °C for those samples activated with potassium, and the nepheline phase (NaAlSiO_4) for those activated with sodium. The chemical bonds were not significantly influenced by temperature since the strongest molecular chains were not changed after heat treatment. The decrease in strength of the geopolymer samples after heating depends on the Si/Al ratio and on the volumetric changes that occur due to the loss of water of the specimens. There was a significant increase in strength at lower Si/Al ratio (1.01) for samples activated with potassium after heating to 1,200 °C. The results show the potential of geopolymeric cements for more efficient structures under fire.

Keywords: geopolymers; high temperature resistance; compressive strength.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura formada por $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3$	23
Figura 2 – Esquema de formação estrutural de geopolímeros.....	24
Figura 3 – Modelo conceitual de geopolimerização, indicando as várias etapas	25
Figura 4 – Modelo conceitual de geopolimerização.....	26
Figura 5 – Lâminas formadas na caulinita de acordo com a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	31
Figura 6 – Folhas de montmorilonita	31
Figura 7 – Esquema estrutural do caulim	32
Figura 8 – Modelo estrutural do metacaulim.....	32
Figura 9 – Redução da resistência à compressão em função da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e da temperatura de exposição	41
Figura 10 – DRX de pastas geopoliméricas com relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6, 2.8$ e 3.0 expostas a diferentes temperaturas	41
Figura 11 – Resultados de FTIR.....	42
Figura 12 – Micrografia nas pastas geopoliméricas com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6$ em diferentes temperaturas de exposição.....	42
Figura 13 – Micrografia nas pastas geopoliméricas com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.8$ em diferentes temperaturas de exposição.....	43
Figura 14 – Micrografia nas pastas geopoliméricas com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,0$ em diferentes temperaturas de exposição.....	43
Figura 15 – Resistência à compressão de pastas geopoliméricas produzidas com metacaulim e adição de nano sílica antes e depois de exposição a temperaturas extremas.....	46
Figura 16 – Resultados de resistências residuais a compressão de pastas geopoliméricas após exposição a altas temperaturas obtidos por Villaquirán-Caicedo e Gutiérrez.....	49
Figura 17 – Perda de massa (%) por ensaio TG e curva diferencial da TG de argamassas geopoliméricas.....	50
Figura 18 – Curvas DTA das argamassas geopoliméricas	51
Figura 19 – Difratoograma do caulim	59
Figura 20 – Difratoograma do metacaulim.....	59
Figura 21 – Difratoograma do hidróxido de alumínio.....	62
Figura 22 – Fluxograma com as variáveis de estudo do projeto experimental	63
Figura 23 – Fluxograma com as etapas do projeto experimental	64
Figura 24 – Análise DSC das formulações.....	65

Figura 25 – Modelo de vibração das moléculas de CH ₂	68
Figura 26 – Esquema do processo de FTIR.....	69
Figura 27 – Resultados de difração de raios X para as amostras ativadas com potássio e submetidas às temperaturas de 23, 500 e 700 °C.....	73
Figura 28 – Resultados de difração de raios X para as amostras ativadas com potássio e submetidas às temperaturas de 900, 1100 e 1200 °C.....	74
Figura 29 – Resultados de difração de raios X para as amostras ativadas com sódio e submetidas às temperaturas de 23, 500 e 700 °C.....	74
Figura 30 – Resultados de difração de raios X para as amostras ativadas com sódio e submetidas às temperaturas de 900, 1100 e 1200 °C.....	75
Figura 31 – FTIR das amostras geopoliméricas ativadas com potássio e submetidas às temperaturas de 23, 500 e 700 °C.....	80
Figura 32 – FTIR das amostras geopoliméricas ativadas com potássio e submetidas às temperaturas de 900, 1100 e 1200 °C.....	80
Figura 33 – FTIR das amostras geopoliméricas ativadas com sódio e submetidas às temperaturas de 23, 500 e 700 °C.....	81
Figura 34 – FTIR das amostras geopoliméricas ativadas com sódio e submetidas às temperaturas de 900, 1100 e 1200 °C.....	81
Figura 35 – Termogravimetria da formulação F1 (Si/Al 1,01) ativadas com potássio.....	84
Figura 36 – Termogravimetria da formulação F1 (Si/Al 1,01) ativadas com sódio.....	84
Figura 37 – Termogravimetria da formulação F2 (Si/Al 1,31) ativadas com potássio.....	85
Figura 38 – Termogravimetria da formulação F2 (Si/Al 1,31) ativadas com sódio.....	85
Figura 39 – Termogravimetria da formulação F3 (Si/Al 1,78), sendo a) ativadas com potássio.....	86
Figura 40 – Termogravimetria da formulação F3 (Si/Al 1,78), sendo ativadas com sódio.....	86
Figura 41 - Derivada da Termogravimetria (DTG) da formulação F1 (Si/Al 1,01) ativadas com potássio.....	89
Figura 42 – Derivada da ermogravimetria (DTG) da formulação F1 (Si/Al 1,01) ativadas com sódio.....	90
Figura 43 – Derivada da Termogravimetria (DTG) da formulação F2 (Si/Al 1,31) ativadas com potássio.....	90
Figura 44 – Derivada da Termogravimetria (DTG) da formulação F2 (Si/Al 1,31) ativadas com sódio.....	91
Figura 45 – Derivada da Termogravimetria (DTG) da formulação F3 (Si/Al 1,79) ativadas com potássio.....	91

Figura 46 – Derivada da Termogravimetria (DTG) da formulação F3 (Si/Al 1,79) ativadas com sódio	92
Figura 47 – Calorimetria da formulação F1 (Si/Al 1,01) ativadas com potássio	95
Figura 48 – Calorimetria da formulação F1 (Si/Al 1,01) ativadas com sódio	95
Figura 49 – Calorimetria da formulação F2 (Si/Al 1,31) ativadas com potássio	96
Figura 50 – Calorimetria da formulação F2 (Si/Al 1,31) ativadas com sódio	96
Figura 51 – Calorimetria da formulação F3 (Si/Al 1,78) ativadas com potássio	97
Figura 52 – Calorimetria da formulação F3 (Si/Al 1,78) ativadas com sódio	97
Figura 53 – MEV da formulação F1K para diferentes temperaturas	98
Figura 54 – MEV da formulação F1S para diferentes temperaturas	99
Figura 55 – MEV da formulação F2K para diferentes temperaturas	100
Figura 56 – MEV da formulação F2S para diferentes temperaturas	100
Figura 57 – MEV da formulação F3K para diferentes temperaturas	101
Figura 58 – MEV da formulação F3S para diferentes temperaturas	102
Figura 59 – Deformação térmica (% obtido por diferença de volume) das amostras aquecidas a 500, 700 e 900 °C	104
Figura 60 – Aspecto visual das amostras	108
Figura 61 – Condutividade térmica das composições geopoliméricas.....	109
Figura 62 – Resultados de resistência à compressão axial das amostras geopoliméricas ativadas com potássio e com sódio para diferentes relações si/al (1.01, 1.31 e 1.79).....	112
Figura 63 – Redução da resistência à compressão em função da temperatura para diferentes relações Si/Al considerando a média entre os ativadores alcalinos.....	114
Figura 64 – Redução da resistência à compressão em função da relação Si/Al considerando a média entre os ativadores alcalinos para todas as temperaturas estudadas	115
Figura 65 – Redução da resistência à compressão axial em função da temperatura para diferentes ativadores alcalinos considerando a média das relações Si/Al.....	116
Figura 66 – Redução da resistência à compressão em função da temperatura considerando a média dos ativadores alcalinos e a média das relações molares.....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Aplicações para geopolímeros em função da sua estrutura molecular e relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	27
Tabela 2 – Resultados de resistência à compressão após exposição térmica nas amostras geopoliméricas.....	36
Tabela 3 – Resumo dos principais estudos realizados em geopolímeros voltados para a análise das propriedades térmicas.....	56
Tabela 4 – Composição química do metacaulim.....	60
Tabela 5 – Especificações do NaOH.....	60
Tabela 6 – Dados técnicos do silicato de sódio.....	60
Tabela 7 – Especificações do KOH.....	61
Tabela 8 – Dados técnicos do silicato de potássio.....	61
Tabela 9 – Especificações do hidróxido de alumínio C-30.....	61
Tabela 10 – Identificação dos compostos químicos realizado por DRX.....	73
Tabela 11 – Resumo dos resultados de termogravimetria (sinal - indica redução de massa e o sinal + indica aumento de massa).....	83
Tabela 12 – Resumo da análise estatística de variância Anova.....	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise Estatística de Variância
ATG	Análise Termogravimétrica
COP26	26ª Conferência das Partes sobre Mudanças Climáticas
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Derivada da Termogravimetria
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
KOH	Hidróxido de Potássio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MK	Metacaulim
MTPS	Fonte de Plano Transitório Modificado
NBR	Norma Brasileira
ONU	Organização das Nações Unidas
PS	Polissialato
PSDS	Polissialatodissiloxo
PSS	Polissialatossiloxo
RHA	Cinza da Casca de Arroz
SF	Sílica Ativa
TESC	Test Script
TGA	Termogravimetria
TRRF	Tempo Mínimo Requerido de Resistência ao Fogo
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	JUSTIFICATIVA	19
1.2	OBJETIVOS.....	21
1.2.1	Objetivo geral	21
1.2.2	Objetivos específicos	21
2	GEOPOLÍMEROS	22
2.1	CONCEITO GERAL	22
2.2	MECANISMOS DE GEOPOLIMERIZAÇÃO	23
2.3	CLASSIFICAÇÃO.....	27
2.3.1	Quanto à proporção $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	27
2.3.2	Quanto ao tipo de ativador	28
2.3.3	Quanto à fonte de aluminossilicatos: metacaulim	30
2.4	COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS GEOPOLÍMEROS.....	34
2.4.1	Influência da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	37
2.4.2	Influência do tipo de ativador	48
2.5	SÍNTESE DE REVISÃO	54
3	PROGRAMA EXPERIMENTAL	58
3.1	MATERIAIS	59
3.2	MÉTODOS.....	62
3.2.1	Produção das pastas geopoliméricas	65
3.2.2	Ensaio laboratoriais	66
3.2.2.1	<i>Difração de raios X</i>	66
3.2.2.2	<i>Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	67
3.2.2.3	<i>Análise térmica</i>	70
3.2.2.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	70
3.2.2.5	<i>Deformação térmica</i>	71
3.2.2.6	<i>Condutividade térmica</i>	71
3.2.2.7	<i>Resistência à compressão axial</i>	72
3.2.3	Análise estatística dos dados	72
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)	73
4.2	ESPECTROSCOPIA AO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	78

4.3	TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	82
4.4	CALORIMETRIA (DSC)	94
4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV	98
4.6	DEFORMAÇÃO TÉRMICA OU ESTABILIDADE DIMENSIONAL TÉRMICA .	103
4.7	ASPECTO VISUAL.....	107
4.8	CONDUTIVIDADE TÉRMICA.....	108
4.9	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	111
5	CONCLUSÕES	120
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	121
	REFERÊNCIAS	122

1 INTRODUÇÃO

As propriedades térmicas dos materiais são de extrema importância para avaliar o comportamento de uma estrutura frente a altas temperaturas. Devido à frequência com a qual os incêndios em edificações vêm ocorrendo nos últimos tempos, surge a necessidade de se executarem edificações com maior capacidade de resistência térmica e com garantia de segurança, principalmente do ponto de vista estrutural. Para isso, torna-se necessário o conhecimento das propriedades termomecânicas dos materiais que compõem a estrutura, além da necessidade de novos materiais com propriedades ligantes e termomecânicas condizentes com os requisitos da edificação.

Na última década, no Brasil, ocorreram alguns incêndios catastróficos de grandes proporções, que se tornaram destaques nacionais e internacionais, tais como o da Boate Kiss, em Santa Maria, no Rio Grande do Sul, Creche Gente Inocente, em Janaúba, Minas Gerais, Museu Nacional instalado na Quinta da Boa Vista, no Rio de Janeiro, além do Centro de treinamento do Flamengo, na zona Oeste do Rio de Janeiro. Após a ocorrência do incêndio, é necessário decidir por recuperar ou demolir a estrutura. Esta é uma questão que se relaciona indubitavelmente às propriedades térmicas dos materiais que a compõem. Este comportamento térmico determinará sua capacidade de carga, bem como o nível de degradação.

Por propriedade térmica deve-se entender como a resposta ou reação do material à aplicação de calor. As propriedades térmicas estão associadas à expansão térmica ou dilatação térmica, à condutividade térmica, ao calor específico e à resistência ao choque térmico, que, por sua vez, podem refletir nas demais características, tais como as propriedades mecânicas.

Algumas pesquisas têm mostrado que os geopolímeros são resistentes a altas temperaturas, retendo sua forma física e identidade química (VILLAQUIRÁN-CAICEDO; GUTIÉRREZ, 2018; SHAIKH, HAQUE, 2018; ELIMBI *et al.*, 2014). Definidos como materiais inorgânicos, de alta resistência inicial, estáveis a temperaturas de até 1250 °C, além de não serem inflamáveis, e podendo serem utilizados como isolantes térmicos, geopolímeros resultam em uma rede tridimensional de aluminossilicato, amorfo e com estrutura semicristalina, e sua fórmula empírica pode ser descrita por: $Mn[-(SiO_2)_z-AlO_2]_n \cdot wH_2O$, onde z é 1, 2 ou 3, M é o cátion de metal alcalino e n é o grau de policondensação (DAVIDOVITS, 1991). Suas propriedades mecânicas e de durabilidade superiores em altas temperaturas colocaram o geopolímero em patamar de competição ao cimento Portland, comum nas indústrias de construção e infraestrutura (AMRAN *et al.*, 2022).

O comportamento térmico dos geopolímeros tem impulsionado muitas pesquisas, contudo ainda existem muitas lacunas na bibliografia atual com relação a este tema. Como exemplo, pode-se citar a influência da relação Si/Al e o tipo de ativador alcalino. Outro fator importante está relacionado às modificações que ocorrem na microestrutura do material após exposição a diferentes temperaturas.

Ainda não existem muitos estudos que caracterizem e descrevam os fenômenos físicos, químicos e mecânicos que o calor pode ocasionar nos geopolímeros submetidos a altas temperaturas. A redução de resistência dos geopolímeros em altas temperaturas depende da relação Si/Al (BURCIAGA-DÍAZ; ESCALANTE-GARCIA; MAGALLANES-RIVERA, 2015), tendo em vista que a relação Si/Al pode gerar um aumento na retração do material quando aquecido (DUXSON; LUKEY; VAN DEVENTER, 2006).

O tipo de ativador é outro fator importante quando se analisa o comportamento dos geopolímeros em altas temperaturas. Os diferentes coeficientes de condutividade e difusividade térmica do sódio e do potássio podem resultar em diferentes temperaturas de fusão do geopolímero formado (BAKHAREV, 2006 *apud* ROCHA *et al.*, 2018; SAKKAS *et al.*, 2014). Os geopolímeros ativados com potássio apresentam microestrutura mais densa e com pouca porosidade, já os ativados com sódio apresentam microestrutura heterogênea e com grande número de poros (ROCHA *et al.*, 2018). O desempenho mecânico dos geopolímeros em altas temperaturas depende diretamente do tipo de solução ativadora utilizada (SOARES; AZEVEDO; DIAS, 2022).

O processo de dosagem de um geopolímero resistente a altas temperaturas não é simples. Para se obter um material resistente às altas temperaturas, faz-se necessário o conhecimento das transformações que ocorrem na matriz geopolimérica, em cada temperatura de aquecimento. Somente após se compreender o efeito das principais variáveis envolvidas sobre o comportamento térmico do material é que formulações com razões molares adequadas dos materiais podem ser obtidas.

Considerando o exposto, este trabalho tem por objetivo estudar o comportamento termomecânico de pastas geopoliméricas aquecidas, considerando o tipo de ativador alcalino e a razão Si/Al em função da temperatura de exposição.

A bibliografia atual apresenta divergências nos resultados de pesquisas referentes ao comportamento termomecânico dos geopolímeros, visto que, em algumas pesquisas, obteve-se aumento de resistência após exposição a temperatura e, em outras, obteve-se redução. Nos resultados da pesquisa realizada por Villaquirán-Caicedo e Gutiérrez (2018), foi observada

redução da resistência a 900 °C e aumento significativo de resistência em 1200 °C para geopolímeros produzidos com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,5. Burciaga-Díaz, Escalante-Garcia e Magallanes-Rivera (2015) relataram deterioração das amostras geopoliméricas expostas a temperaturas entre 200 °C e 800 °C para relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2.6, 2.8 e 3.0. Surge, então, a necessidade de estudos detalhados das modificações que ocorrem na microestrutura dos geopolímeros nos diferentes patamares de temperatura, bem como a influência de suas composições nas propriedades termomecânicas.

1.1 JUSTIFICATIVA

De acordo com Salih *et al.* (2022), os geopolímeros são alternativas essenciais ao cimento Portland comum na indústria de produção sustentável de concreto. O desenvolvimento mundial no setor de infraestrutura tem testemunhado um aumento na exigência e demanda por cimento Portland comum e produção de concreto tradicional. Uma grande conscientização de sustentabilidade para tornar a terra mais segura foi anunciada globalmente para introduzir soluções em todas as indústrias que contribuem para emissões ineficazes de CO_2 . O Reino Unido recebeu, recentemente, cerca de 200 países na 26ª Conferência das Partes sobre Mudanças Climáticas (COP26) em Glasgow, que teve o objetivo de acelerar as ações em direção aos objetivos do acordo de Paris e da convenção-quadro da Organização das Nações Unidas (ONU) sobre mudanças climáticas. Os principais objetivos foram descarbonizar a economia mais rapidamente e legalizar os esforços e ações para atingir emissões líquidas de carbono zero até 2050. Neste sentido, pesquisadores do mundo todo têm buscado alternativas viáveis de redução dos impactos ambientais causados pelo consumo do cimento Portland. Neste contexto, o geopolímero vem se apresentando como uma alternativa atraente.

Citados por possuírem diversas vantagens de utilização, os geopolímeros destacam-se por apresentarem bom comportamento térmico. No entanto, diversos fatores influenciam a resposta do material frente ao calor, tais como a relação Si/Al e o tipo de ativador alcalino.

A relação Si/Al afeta a microestrutura dos geopolímeros e, por conseguinte, suas propriedades, tendo grande impacto na síntese destes materiais (SANTOS, 2017), afetando seu comportamento térmico (DUXSON; LUKEY; VAN DEVENTER, 2006; KONG; SANJAYAN; SAGOE-CRENTSIL, 2008; BURCIAGA-DÍAZ; ESCALANTE-GARCIA; MAGALLANES-RIVERA, 2015). Propriedades como porosidade, retração e resistência à compressão estão diretamente relacionadas às proporções Si/Al da mistura, que, por sua vez,

relacionam-se às propriedades térmicas do material. O desempenho térmico do geopolímero está associado à estabilidade estrutural dos produtos de reação formados, sendo eles dependentes das relações Si/Al (BURCIAGA-DÍAZ; ESCALANTE-GARCIA; MAGALLANES-RIVERA, 2015).

Mudanças no tipo de ativador podem resultar em geopolímeros mais resistentes à temperatura, com maior temperatura de fusão (BAKHAREV, 2006 *apud* ROCHA *et al.*, 2018). O tipo de ativador também afeta a porosidade do material, e a porosidade está diretamente relacionada ao coeficiente de condutividade térmica dos geopolímeros formados (BAKHAREV, 2006 *apud* ROCHA *et al.*, 2018).

Por último, percebe-se que o comportamento térmico dos geopolímeros depende fortemente da temperatura limite a que este material foi exposto (VILLAQUIRÁN-CAICEDO; GUTIÉRREZ, 2018). É possível perceber uma tendência de redução das propriedades mecânicas em temperaturas de até 900 °C, sendo que, em maiores temperaturas, observa-se um aumento da resistência mecânica (VILLAQUIRÁN-CAICEDO; GUTIÉRREZ, 2018).

À medida que a temperatura é elevada, ocorre a perda de água em forma de vapor, sendo que o vapor produzido tem um volume maior que aquele que ocuparia a mesma quantidade de água no estado líquido, criando pressões internas que geram forças expansivas dentro da estrutura do geopolímero. A liberação de água ocorre em função da temperatura e da taxa de aquecimento que, por sua vez, causam uma forte contração linear (BURCIAGA-DÍAZ; ESCALANTE-GARCIA; MAGALLANES-RIVERA, 2015).

A contração que ocorre durante o processo de desidroxilação provoca a formação de fissuras, enfraquecendo a estrutura do geopolímero (DUXSON, 2006 *apud* BURCIAGA-DÍAZ; ESCALANTE-GARCIA; MAGALLANES-RIVERA, 2015). Vários autores atribuem a redução de resistência dos geopolímeros à perda de água que, por sua vez, gera expansão e fissuração. A 1200 °C os geopolímeros tendem a ter sua resistência aumentada devido à ocorrência de uma reorganização do gel e à formação de novas fases cristalinas. Nesta faixa de temperatura, ocorre a densificação e cristalização do gel geopolimérico (VILLAQUIRÁN-CAICEDO; GUTIÉRREZ, 2018).

Em busca na base de dados Scopus, até o presente momento, não foi encontrado qualquer resultado sobre os efeitos da exposição à alta temperatura de matrizes geopoliméricas com diferentes relações Si/Al e diferentes ativadores alcalinos. Dessa forma, é válido citar que a proposta deste trabalho possui caráter inovador e pode contribuir para a pesquisa na área.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Estudar o comportamento termomecânico de pastas geopoliméricas aquecidas, considerando o tipo de ativador alcalino e relação Si/Al em diferentes níveis de temperatura de exposição.

1.2.2 Objetivos específicos

- a) Melhorar a resistência térmica de geopolímeros, verificando o efeito da alteração da relação Si/Al e variando o tipo de ativador alcalino;
- b) Identificar os valores de relações Si/Al capazes de tornar o geopolímero mais resistente à ação da temperatura;
- c) Entender as alterações micro e macroestruturais ocorridas nos geopolímeros após tratamento térmico.

2 GEOPOLÍMEROS

2.1 CONCEITO GERAL

O termo “geopolímero” descreve uma nova classe de materiais inorgânicos de base polimérica e com propriedades cimentícias de grande potencial tecnológico. Classificado como um material de estrutura amorfa à semicristalina, o geopolímero possui em sua cadeia molecular silício, alumínio e oxigênio (Si-O-Al). A matéria-prima para sua produção deve ser amorfa e possuir fácil liberação do alumínio em sua cadeia (DAVIDOVITS, 1979).

Metacaulim, cinzas volantes e escórias de alto forno são citados por Hardjito, Cheak e Ing (2008) como fontes-destaque de aluminossilicatos utilizados para o processo da geopolimerização. Dentre estes, o metacaulim sobressai-se devido à facilidade na obtenção deste material em maiores proporções e com propriedades homogêneas; além disso, sua preparação depende apenas do processo de calcinação, o qual pode ser definido como um processo de aquecimento para romper as fases cristalinas do caulim e torná-lo mais reativo (amorfo), deixando-o apto a sofrer a ativação alcalina (VASSALO, 2013). Este processo emite de 80 % a 90 % menos gás carbônico (CO₂) que o cimento Portland (DAVIDOVITS, 2013).

A geopolimerização é um processo onde ocorre a dissolução da sílica e da alumina do mineral por um meio alcalino, que tem por função quebrar as ligações originais da matéria-prima utilizada. A partir disto, os átomos de silício e de alumínio alternam-se em coordenação tetraédrica e compartilham os oxigênios, formando um arranjo tridimensional. Os ativadores mais utilizados para a fabricação deste material são o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio (DAVIDOVITS, 1991), podendo ainda serem aliados ao silicato de sódio ou silicato de potássio.

Em geral, os geopolímeros apresentam alta resistência mecânica, estabilidade química em condições variadas, baixa retração, resistência a ácidos, alta durabilidade, baixa condutividade térmica e excelente comportamento ao fogo (DUXSON; LUKEY; VAN DEVENTER, 2007). Sua aplicabilidade na construção civil é ampla, podendo serem utilizados para a construção de pontes, pavimentação, tratamento de resíduos, entre outros (YUNSHENG, 2004). Além disso, é possível produzir produtos como argamassa, espuma geopolimérica, tijolo e blocos sólidos, sendo que, para cada produto, deve-se adequar as formulações, o tempo de cura e as relações de sólido/líquido na mistura (SINGH *et al.*, 2015).

2.2 MECANISMOS DE GEOPOLIMERIZAÇÃO

No início do desenvolvimento dos estudos voltados à compreensão da microestrutura dos geopolímeros, Davidovits utilizou, essencialmente, os aluminossilicatos como matéria-prima. Na década de 1970, Davidovits introduziu o termo polissialato para caracterizar a matriz química dos geopolímeros (PINTO, 2006), sendo o termo sialato uma abreviação de silício-oxo-aluminato (Si-O-Al) (DAVIDOVITS, 1994a).

A estrutura dos geopolímeros é formada por uma rede constituída de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados de forma alternada, compartilhando todos os oxigênios (DAVIDOVITS, 1994a). Para completar a estrutura, é necessária a presença dos íons positivos Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ nas cavidades da estrutura, para que ocorra o balanceamento das cargas negativas do Al_3^+ em coordenação com o oxigênio, assim fazendo com que a estrutura apresente caráter eletricamente neutro (DAVIDOVITS, 1994a; PINTO, 2006).

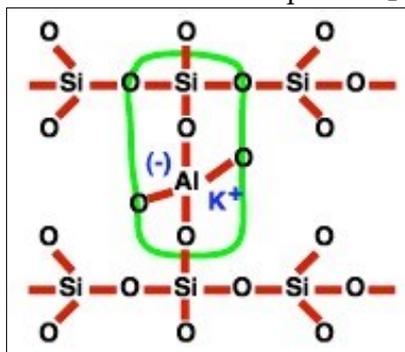
Poli (sialatos) são polímeros formados por cadeias e anéis através de moléculas de Si_4^+ e Al_3^+ que podem apresentar estruturas variando de amorfa a semicristalina (DAVIDOVITS, 1994a).

Através da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ presente nas matérias-primas utilizadas é que são definidas as ordens dos tetraedros na estrutura molecular (BOSCHI; LOT; MELCHIADES, 2016) apresentando influência de forma direta no tipo de microestrutura formada nos diferentes tipos de geopolímeros (COSTA *et al.*, 2013). De acordo com Davidovits (1994a), as estruturas formadas através das ligações entre moléculas de SiO_2 e Al_2O_3 são classificadas como:

- PS – Polissialato (- Si – O – Al – O -);
- PSS – Polissialatossiloxo (- Si – O – Al – O – Si – O -);
- PSDS – Polissialatodissiloxo (- Si – O – Al – O – Si – O – Si – O -).

A representação da estrutura formada para relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ maiores que 3 é ilustrada na Figura 1.

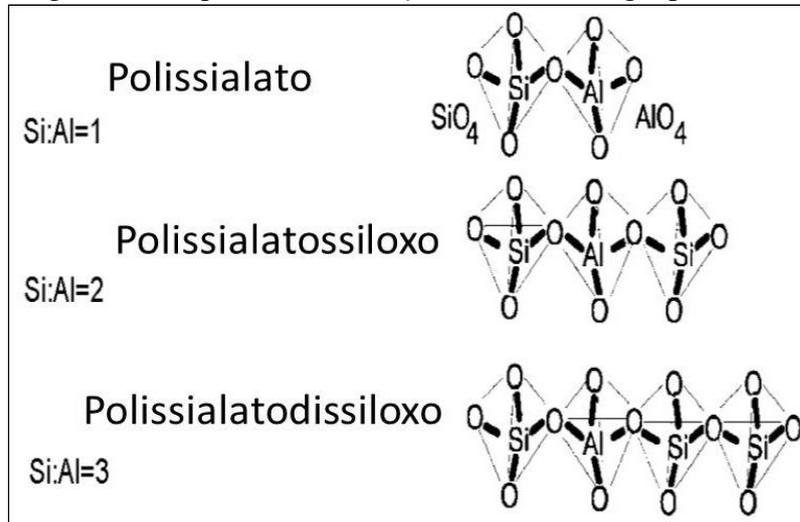
Figura 1 – Estrutura formada por $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3$



Fonte: Davidovits (2002)

A Figura 2 mostra a formação da estrutura dos geopolímeros de acordo com a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Figura 2 – Esquema de formação estrutural de geopolímeros



Fonte: Davidovits (2002)

O mecanismo de geopolymerização é considerado um processo complexo. Como exemplo, cita-se a geopolymerização à base de metacaulim e NaOH, que pode ser dividida em 7 etapas (GEOPOLYMER INSTITUTE, 2006; DAVIDOVITS, 2015):

- etapa 1: alcalinação e formação de Al tetravalente no grupo lateral sialato $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-(\text{OH})_3-\text{Na}^+$;
- etapa 2: a dissolução alcalina começa com a ligação da base OH^- ao átomo de silício, que é assim capaz de estender a sua esfera de valência para o estado pentavalente;
- etapa 3: o curso subsequente da reação pode ser explicado pela separação do oxigênio de siloxano em $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ através da transferência do elétron de Si para O. Há a formação de silanol intermediário $\text{Si}-\text{OH}$, por um lado, e siloxo $\text{Si}-\text{O}^-$ básico por outro lado;
- etapa 4: formação adicional de grupos silanol $\text{Si}-\text{OH}$ e isolamento da molécula de ortossilato à unidade primária em geopolymerização;
- etapa 5: reação do siloxo básico $\text{Si}-\text{O}^-$ com o cátion de sódio Na^+ e formação de ligação terminal $\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$;
- etapa 6a: condensação entre moléculas de ortossilato, grupos reativos $\text{Si}-\text{Na}$ e alumínio hidroxila $\text{OH}-\text{Al}$, com produção de NaOH. Criação de estrutura de ciclotrissialato, que libera NaOH alcalino e reage novamente e posterior policondensação em Na-poli (sialato) nefelina;

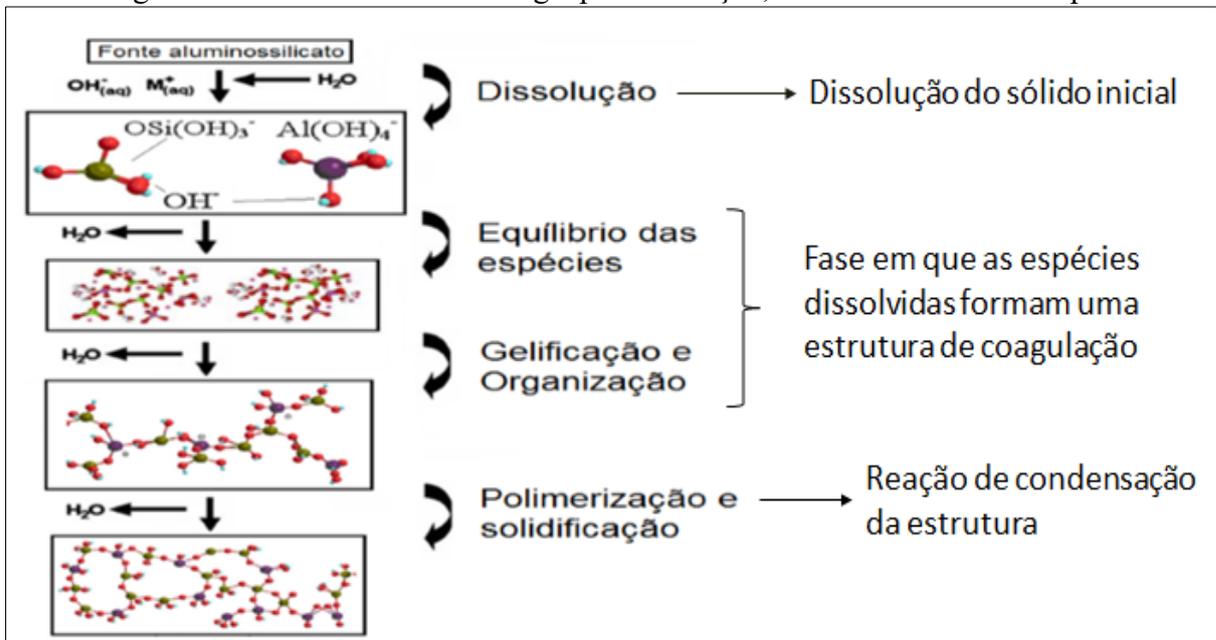
- g) etapa 6b: na presença de silicato de sódio (Na-polissiloxonato solúvel), obtém-se a condensação entre as moléculas de dissiloxonato Q_1 e ortossialato, grupos reativos $Si-ONa$, $Si-OH$ e alumínio hidroxila $OH-Al-$. Criação de ortossialato-dissiloxo cíclico, que libera $NaOH$ alcalino e reage novamente;
- h) etapa 7: policondensação adicional em estrutura de Na-poli(sialato-dissiloxo) albita com a sua estrutura típica da cadeia de feldspato.

Segundo Davidovits (2015), o processo de geopolimerização pode então ser resumido em apenas 3 etapas fundamentais:

- despolimerização alcalina da camada de poli(siloxo) da caulinita (dissolução da estrutura do material e aumento da concentração de íons em solução);
- formação da molécula de ortossialato $(OH)_3-Si-O-Al-(OH)_3$ (início da formação das moléculas);
- polimerização (policondensação) em oligômeros e polímeros superiores.

A Figura 3 mostra um esquema do processo de geopolimerização muito próximo do que é definido por Provis e Van Deventer (2009), porém sem a ocorrência da formação de gel.

Figura 3 – Modelo conceitual de geopolimerização, indicando as várias etapas



Fonte: Duxson *et al.* (2007) e Yao *et al.* (2009)

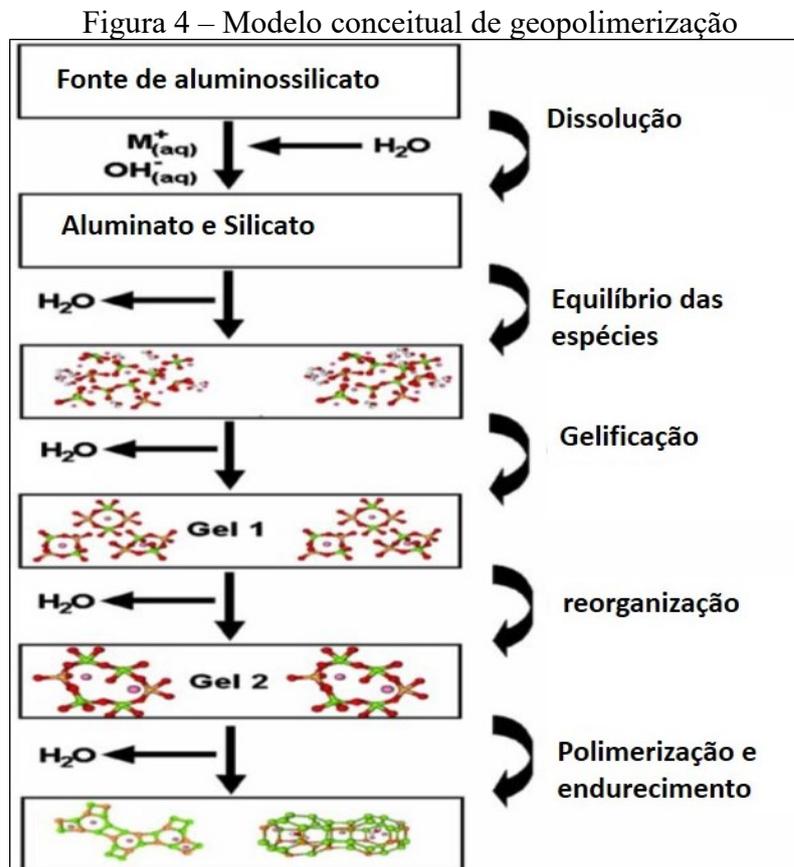
Para Provis e Van Deventer (2009) e Duxson, Lukey e Van Deventer (2006), o processo de geopolimerização inicia-se pelo ataque alcalino proveniente da solução na estrutura do metacaulim, tendo como resultado a liberação de silicato e espécies de aluminato em

solução, em coordenação 5 e 6 para o Al, sendo convertido em coordenação 4 após a dissolução. A dissolução do aluminossilicato é muito rápida em PH alto, criando rapidamente uma solução de aluminossilicato supersaturada. Após o início da dissolução, têm-se as moléculas em solução aquosa e contendo o silicato presente na solução ativadora iniciam-se as interações entre as pequenas moléculas dissolvidas, levando à formação de oligômeros de aluminossilicato que formam grandes redes por condensação. Este processo libera a água que foi nominalmente consumida durante a dissolução.

A dissolução da estrutura da matéria-prima continua até o momento que a concentração do aluminato é suficientemente alta para desestabilizar a solução de silicato e fazer com que ocorra a precipitação das moléculas dissolvidas, dando início então à formação do gel (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009).

O gel de geopolímero cresce até o ponto em que começa a se solidificar (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009). Após a formação do gel, o sistema ainda permanece se reorganizando diversas vezes e acaba formando uma rede tridimensional de aluminossilicatos (DUXSON; LUKEY; VAN DEVENTER, 2006).

A Figura 4 apresenta o esquema de geopolimerização.



Fonte: Duxson *et al.* (2007) e Yao *et al.* (2009)

2.3 CLASSIFICAÇÃO

Os geopolímeros podem ser classificados de acordo com a estrutura molecular e pelo tipo de síntese de formação.

2.3.1 Quanto à proporção $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Davidovits (2011) relata que a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ depende da composição química do material que é fonte de aluminossilicatos, visto que a quantidade de Al_2O_3 presente no material-fonte governa a formação da estrutura química e o tipo de rede formada. A estrutura química e o tipo de rede dependem da quantidade de Al_2O_3 presente no material-fonte, sendo que as mesmas são as que determinam o comportamento mecânico do geopolímero (DAVIDOVITS, 2011).

Para Santos (2017), a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ influencia no arranjo tridimensional do material e suas propriedades, pois os geopolímeros são polímeros inorgânicos formados a partir da reação exotérmica entre um precursor aluminossilicato reativo e uma solução ativadora, promovendo a dissolução dos aluminossilicatos e formação de oligômeros Si-O-Al. O autor justifica que a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tem grande impacto na síntese dos geopolímeros.

Geopolímeros com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 1:1 são classificados como polissialatos (PS), 2:1 como polissialatossiloxos (PSS), e relação 3:1 polissialatodissiloxos (PSDS). Estas relações são fatores fundamentais para a aplicação dos geopolímeros formados. Cita-se, como exemplo, o polissialatossiloxo, indicado por alguns autores (DAVIDOVITS, 1994a; PHAIR *et al.*, 2003 *apud* BEZERRA *et al.*, 2013) para ser utilizado como material refratário.

Para Davidovits (2005), os produtos gerados pelas reações de geopolimerização estão diretamente ligados à síntese utilizada. A Tabela 1 ilustra exemplos de possíveis aplicações dos geopolímeros com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabela 1 – Aplicações para geopolímeros em função da sua estrutura molecular e relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Aplicação
≤ 2	Geopolímeros utilizados na confecção de materiais cerâmicos com propriedades de proteção antifogo
$2 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6$	Geopolímeros com características de imobilização de metais, equipamentos para fundição, aeronáutica, cerâmicas e concretos com menor emissão de CO_2
$6 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 40$	Selantes industriais
> 40	Geopolímeros com altíssima resistência ao fogo, compósito com fibras

Fonte: Davidovits (2005)

Em pesquisa realizada por Silva, Sagoe-Crenstil e Sirivivatnanon (2007), os resultados mostraram que o aumento na relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,5 para 3,81 (com adição de óxido de silício na mistura) resultou em um aumento da resistência de 10 vezes, sendo que, quando a relação foi diminuída de 3,76 para 2,5, conseqüentemente, a resistência reduziu em até cinco vezes.

2.3.2 Quanto ao tipo de ativador

Para a produção de geopolímeros é necessária a utilização de uma solução alcalina para que ocorra a formação e estabilização da nova estrutura. O meio alcalino tem como função dissolver a estrutura da matéria-prima rica em aluminossilicatos, assim liberando em meio à solução íons Al^{3+} e Si^{4+} (WENG; SAGOE-CRENTSIL, 2007).

De acordo com os estudos de Van Jaarsveld, Van Deventer e Lorenzen (1997), para ocorrer a polimerização é necessário um meio fortemente alcalino para ser possível dissolver a sílica e alumina, assim como hidrolisar a superfície das partículas das matérias-primas. Este ambiente pode ser produzido por meio de uso de soluções alcalinas, de forma simples ou combinada, denominadas ativadoras (LIMA; SILVA; THAUMATURGO, 2005).

Em geral, podem ser utilizados dois tipos básicos de ativadores alcalinos, sendo as soluções de hidróxidos alcalinos ou uma mistura de soluções compostas por silicato alcalino (podendo ser de sódio, potássio, entre outros) e de hidróxido alcalino (SEVERO *et al.*, 2013). O silicato da solução composta é uma fonte adicional de SiO_2 ao sistema, enquanto o hidróxido garante alta alcalinidade à solução (LIMA; SILVA; THAUMATURGO, 2005).

No entendimento de Reddy *et al.* (2011), concentrações baixas de NaOH levam à menor lixiviação de aluminossilicatos do material. Concentrações de NaOH muito altas podem levar a uma pega mais rápida, resultando em menos tempo para a lixiviação dos aluminossilicatos do material-fonte. Este efeito, por sua vez, pode resultar em maior número de partículas não reagidas e na redução da resistência à compressão. O excesso de hidróxido de sódio diminui a resistência mecânica, aumenta a porosidade e também facilita a ocorrência de uma imediata reação de geopolimerização, ocasionando uma rápida cura (NARAYANAN, 2017).

Para Pinto (2004), segundo a química dos minerais zeólitos, vários limites e razões molares entre os componentes dos geopolímeros podem ser estabelecidos para aperfeiçoar as propriedades finais, tais como durabilidade e resistência mecânica:

- a) no ativador: $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 1.85$
 b) no precursor: $0.20 < \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 < 0.48$
 $3.30 < \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 < 4.50$
 $0.80 < \text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 < 1.60$
 c) entre o ativador e o precursor: $10 < \text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} < 25$

Brito *et al.* (2018) avaliaram o desempenho mecânico de geopolímeros com razão de Davidovits ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) de 2,03, sintetizados com diferentes concentrações molares de NaOH (5, 10, 15, 30 e 40 molar) no ativador. O ensaio de resistência à compressão foi realizado com 24 horas, 7 e 28 dias de cura dos geopolímeros. A reação de geopolimerização foi conduzida à temperatura ambiente de 28 °C. Como ativador utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na_2SiO_3) alcalino 10 molar. O geopolímero a base de metacaulim e lama vermelha (resíduo), com razão de 2,03 de $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$, apresentou melhor resistência à compressão quando sintetizado com NaOH em concentração de 10 e 15 molar.

Cheng e Chiu (2003) afirmam que a presença de solução de silicato pode levar a um aumento da taxa de dissolução de íons álcali do material-fonte, contudo, o excesso de silicato pode prejudicar a evaporação de água e a formação estrutural do geopolímero, levando à diminuição da resistência à compressão.

Silva (2015) estudou o comportamento mecânico de argamassas geopoliméricas produzidas com diferentes combinações de ativadores alcalinos, sendo que, dentre as variações de ativadores alcalinos, a que apresentou resultados mais satisfatórios foi para a relação $\text{Na}_2\text{SiO}_3 / \text{KOH}$.

Rocha *et al.* (2018) estudaram a microestrutura de argamassas produzidas com diferentes ativadores. Os autores visualizaram nas micrografias que as amostras com silicato de potássio sugerem matrizes totalmente reagidas com distribuição homogênea. As argamassas produzidas com potássio apresentaram superfícies uniformes com poucas microfissuras. Tal microestrutura pode estar associada a uma reação mais lenta e cinética uniforme. Estas argamassas apresentaram uma evolução mais lenta no ganho de resistência mecânica em comparação com as outras argamassas produzidas com as outras combinações de ativadores. O processo mais lento de desenvolvimento da resistência das argamassas produzidas com potássio permite a dissolução contínua do precursor, resultando assim em uma alta resistência em idades posteriores com uma matriz mais homogênea.

No entanto, amostras de argamassas produzidas com silicato de sódio apresentaram microestruturas com muitos poros e microfissuras, sendo estes indicativos de uma geopolimerização atrasada. Suas matrizes são mais heterogêneas e contêm

partículas de metacaulim parcialmente não reagidas, sendo que estas partículas não reagidas podem representar pontos frágeis (defeitos estruturais), reduzindo, assim, a resistência.

Com base nos estudos de Phair e Van Deventer (2002), Severo *et al.* (2013) acrescentam que a natureza e a concentração dos ativadores alcalinos estão relacionadas com a estrutura e as propriedades mecânicas dos produtos originados na geopolimerização, motivo pelo qual a escolha do ativador deve basear-se nas características dos precursores de origem. O tamanho do cátion é uma característica do ativador que afeta a morfologia da cinética de reação e formação do geopolímero. O Na^+ , tendo um tamanho menor que o K^+ , exibe formação de pares com oligômeros de silicato menores (tais como monômeros).

Quanto maior o tamanho do cátion, por exemplo, K^+ , mais favorecida é a formação de oligômeros de silicato maiores nos quais o $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ prefere se ligar. Por conseguinte, precursores ativados com KOH apresentam maior resistência à compressão em comparação com geopolímeros sintetizados a partir de soluções de NaOH (PHAIR; VAN DEVENTER, 2002). O K^+ é responsável por um maior grau de condensação quando comparado com o Na^+ , nas mesmas condições. Severo *et al.* (2013) explicam que matrizes contendo K^+ exibem maior resistência à compressão e área de superfície específica e menor grau de cristalinidade, além de possuírem menores valores de condutividade térmica comparadas a matrizes produzidas com sódio, sendo esta propriedade de grande importância para o desempenho térmico dos geopolímeros.

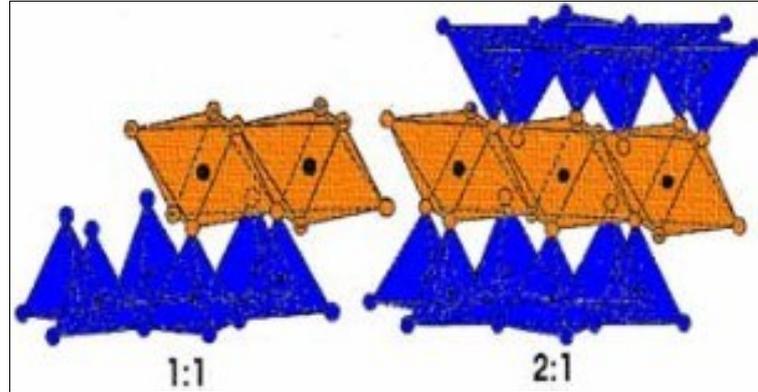
Uma vez que K^+ é mais básico, permite taxas mais elevadas de dissolução do silicato. Além disso, o fato de o K^+ ter uma menor esfera de hidratação do que o Na^+ permite também reações de policondensação mais densas e íntimas, que aumentam a resistência mecânica final da matriz (PHAIR *et al.*, 2001 *apud* SEVERO *et al.*, 2013). A adição de KOH tende a aumentar o grau de policondensação em soluções de silicato de metal alcalino, enquanto que a adição de NaOH pode aumentar a quantidade de monômeros de silicato. O fato do Na^+ e K^+ afetarem o grau de policondensação de diferentes maneiras é refletido pelo fato de que tanto as reações de dissolução e ionização ocorrem em taxas diferentes (PHAIR *et al.*, 2001 *apud* SEVERO *et al.*, 2013).

2.3.3 Quanto à fonte de aluminossilicatos: metacaulim

O metacaulim é obtido após a calcinação do caulim, sendo este um material formado por caulinita, que é um aluminossilicato abundante na natureza. A caulinita possui uma

estrutura composta por folhas ou camadas justapostas e são formadas através de alterações químicas de rochas feldspáticas (PINTO, 2006). A Figura 5 mostra o esquema estrutural das lâminas formadas na caulinita, de acordo com a relação Si/Al.

Figura 5 – Lâminas formadas na caulinita de acordo com a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

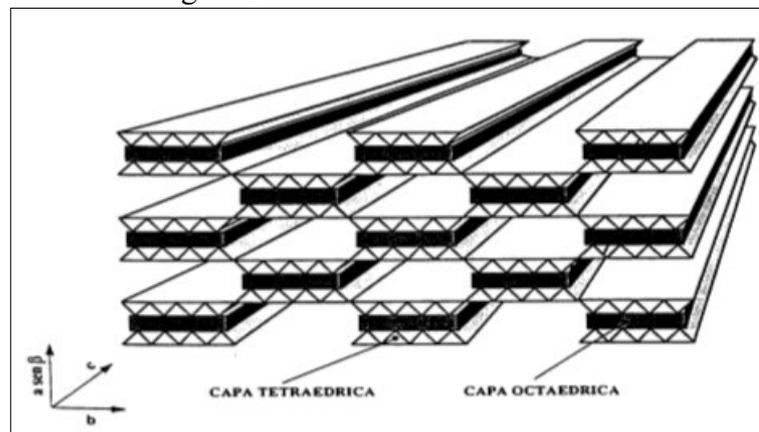


Fonte: Lopez (*apud* PINTO, 2006)

A caulinita possui moléculas de silício que se unem compartilhando entre si três oxigênios e formam planos de malha hexagonal. Por sua vez, as folhas tetraédricas assim formadas ligam-se a folhas de coordenação octaédrica em que o íon coordenado pode ser o alumínio ou o magnésio (íons laranja da Figura 5). A organização do tipo 2:1 é característica da illita e da montmorilonita. Na illita, a ligação entre lâminas é feita por íons de potássio, e, na montmorilonita, são moléculas de água que podem (ou não) ocupar esse lugar (PINTO, 2006).

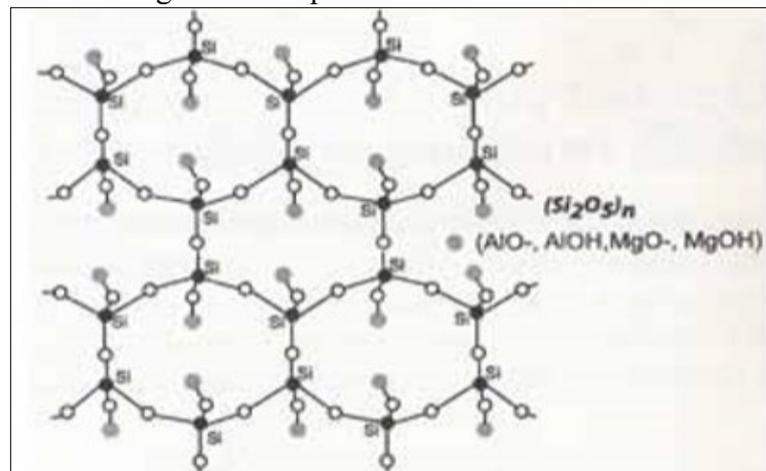
A união entre as camadas de cada plano ocorre através de ligações de hidrogênio entre átomos O_2^- e grupos OH^- (PINTO, 2006). Na sequência, a Figura 6 apresenta o modelo das folhas de montmorilonita formadas, enquanto a Figura 7 mostra o esquema estrutural.

Figura 6 – Folhas de montmorilonita



Fonte: Pinto (2006)

Figura 7 – Esquema estrutural do caulim

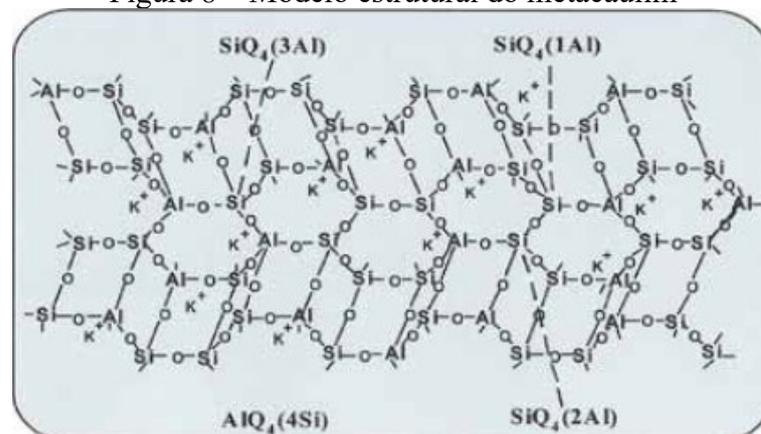


Fonte: Davidovits (1994a)

Para a obtenção do metacaulim, é necessário expor o caulim a temperaturas elevadas, provocando, desta forma, alterações estruturais na coordenação dos átomos de alumínio presentes na caulinita. Com a elevação da temperatura, as hidroxilas OH presentes na estrutura da caulinita agrupam-se de duas em duas e liberam uma molécula de água. Cada hidroxila liberada neste processo é substituída por um átomo de oxigênio. Este processo faz com que o material se transforme em metacaulim, modificando sua antiga estrutura laminar por uma estrutura espacial que o torna um material reativo, isto é, apto para a reação de ativação alcalina (PINTO, 2006).

Na Figura 8, é mostrado o modelo de estrutura espacial do metacaulim formado após a calcinação do caulim.

Figura 8 – Modelo estrutural do metacaulim



Fonte: Pinto (2006)

O caulim utilizado para a produção de geopolímeros é rico de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), sendo estes óxidos com condutividade térmica de 6–10 e 18–30 W/mK, respectivamente para SiO_2 e Al_2O_3 na forma cristalina. A transformação da estrutura cristalina em amorfa

(metacaulim) cria uma desordem de alto nível no arranjo especial de átomos e diminui a condutividade térmica para $\sim 1,5$ W/mK. Vazios e poros adicionais permitirão que a estrutura amorfa seja preenchida em ar e gás isolante com consequência na diminuição adicional da capacidade de transferência de calor através da matriz amorfa. Dessa forma, quando os materiais argilosos são submetidos a tratamento térmico a temperaturas entre 500 e 800 °C, eles se transformam em fase amorfa ou mistura de fases amorfas e cristalinas. Esta transformação contribui para reduzir a difusividade térmica e a condutividade térmica da matriz permite a elaboração de potenciais materiais isolantes (KAMSEU *et al.*, 2012).

Estudos realizados por Davidovits (1991, 1994a e 1999) citam uma resistência adequada ao calor de materiais utilizando silicato de sódio, silicato de potássio e metacaulim em sua mistura, obtendo estabilidade térmica acima de 1200 °C.

Para Chen *et al.* (2019), um dos precursores mais utilizados na produção de geopolímeros é o metacaulim (MK), visto que é rico em alumínio e de fácil ativação alcalina.

Segundo Bernal *et al.* (2011), geopolímeros produzidos com metacaulim são suscetíveis a fissuração após aquecimento, pois o elevado consumo de água durante o processo de reação do metacaulim afeta a estabilidade e desenvolvimento da resistência dos geopolímeros sob altas temperaturas. Trindade (2017) também afirma que o metacaulim é capaz de reter grande quantidade de água presente na mistura. Geopolímeros produzidos com metacaulim apresentam maior porosidade se comparados aos geopolímeros produzidos com cinza volante (VAN JAARVELD; LUKEY; VAN DEVENTER, 2000).

A fim de melhorar as propriedades térmicas dos geopolímeros, Zhang *et al.* (2014) desenvolveram um estudo misturando o metacaulim com cinzas volantes. Comparando a resistência dos geopolímeros à temperatura ambiente, e após a exposição a 500 °C, observaram que a maior parte da resistência à flexão e à compressão é perdida após exposição a 500 °C em amostras produzidas com apenas o metacaulim, enquanto amostras com substituições de metacaulim por cinzas em teores 50, 75 e 100 % exibem maior resistência residual. A maior resistência à flexão e à compressão após a exposição a 500 °C foi obtida em amostras com 50 % de cinza. Da mesma forma, os resultados de termogravimetria indicaram que os geopolímeros com teor de 50 % de cinzas têm a perda de massa mínima com aumento de temperatura, e são seguidos por geopolímeros com 75 e 100 % de teor de cinzas. A perda de massa em geopolímeros à base de metacaulim é máxima devido à maior relação água/sólido necessária para a mistura. Além disso, a maior parte da perda de massa ocorreu antes de 300°C em todos os corpos de prova. A taxa de perda de massa após 300°C diminui, e quase nenhuma perda ocorre em 500 a 800°C. Acredita-se que a perda de massa seja principalmente induzida pela evaporação da água livre e da água ligada

quimicamente presente nos geopolímeros. Ao final, os autores observaram que geopolímeros feitos com 50 % de metacaulim e 50 % de cinzas proporcionam uma excelente resistência à flexão e à compressão, tanto à temperatura ambiente quanto após a exposição a altas temperaturas.

Bernal *et al.* (2011) estudaram o desempenho térmico de geopolímeros produzidos com metacaulim e com escória granulada de alto forno ativados com sódio. A adição de escória granulada de alto forno em geopolímeros baseados em metacaulim apresentou melhoras no seu desempenho quando expostos a altas temperaturas, já que maiores resistências à compressão residual são relatadas para essas misturas em comparação com sistemas baseados exclusivamente em metacaulim. Apenas pequenas diferenças no comportamento de encolhimento são observadas em temperaturas de até 600°C com a inclusão das escórias de alto forno, no entanto, as pastas com escória apresentam estabilidade melhorada a temperaturas superiores a 800°C, uma vez que não foram identificadas variações na resistência à compressão e nenhuma contração adicional. Os geopolímeros produzidos apenas com metacaulim apresentaram reduções de resistência em temperaturas de 200, 400 e 600°C, porém tiveram suas resistências aumentadas após a exposição a 1000°C. Esta temperatura elevada levou à reorganização estrutural do gel geopolimérico, contribuindo para a formação de uma nova estrutura, exibindo uma resistência à compressão comparável à das amostras não aquecidas.

Os estudos de Bernal *et al.* (2011) mostram que, em geopolímeros produzidos com metacaulim, a exposição a essa faixa de temperaturas leva à densificação da amostra, comparável a um processo de sinterização viscoso, conforme a rede de gel suaviza e diminuem os espaços interpartículas no colapso do gel geopolimérico. Este efeito é capaz de melhorar o desempenho termomecânico das amostras, à medida que as regiões de gel amolecidas solidificam para formar uma estrutura vítrea após resfriamento. No entanto, esta reação leva ao encolhimento severo das amostras associadas à contração do gel de silicato. O encolhimento severo começa a uma temperatura mais baixa que o ganho de força, a 800°C, mostrando que o início da densificação por sinterização viscosa precede o desenvolvimento de uma quantidade suficiente de aluminossilicato fundido para dar formação de vidro suficiente a um aumento na resistência. Também é provável que haja alguma cristalização de fases densas de aluminossilicato de sódio, tais como a nefelina, nesta faixa de temperatura.

2.4 COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS GEOPOLÍMEROS

O comportamento e a evolução física dos materiais utilizados na construção civil durante a exposição a altas temperaturas são um fator determinante para sua utilização em determinados locais.

De acordo com Amran *et al.* (2022), a necessidade de conhecer a resistência em altas temperaturas dos geopolímeros é considerada essencial para garantir sua durabilidade a longo prazo. Exames físicos do grau de rachaduras, fragmentação, fragilidade e perda de resistência no concreto geopolimérico após exposição a altas temperaturas e durante incêndios fornecem um indicador de sua resiliência a tais condições.

Klima *et al.* (2022) explicam que o principal componente de uma matriz geopolimérica é o gel geopolimérico junto com as matérias-primas que não reagiram. A composição química dos géis determina a temperatura de fusão e, portanto, a estabilidade térmica de todo o geopolímero em altas temperaturas. Cálculos termodinâmicos podem ser usados para prever esse comportamento, já que as reações durante o aquecimento são complexas e difíceis de determinar *in loco*, principalmente porque a maioria das fases envolvidas são amorfas.

Os geopolímeros são quimicamente estáveis em exposição a temperaturas elevadas, ou seja, eles não sofrem quebra da estrutura química como encontrado no caso da microestrutura hidratada do cimento Portland. A exposição à temperatura elevada causa retração ou expansão térmica que, por sua vez, é responsável por microfissuras. É importante controlar a quantidade de água na mistura dos geopolímeros, a fim de regular a resistência mecânica e a deformação térmica. Além disso, as deformações térmicas são influenciadas pelo tipo de ativadores alcalinos como Potássio (K) ou Sódio (Na). A retração térmica é reduzida utilizando ativadores a base de potássio em comparação com o sódio (LUHAR; NICOLAIDES; LUHAR, 2021).

Segundo Tian *et al.* (2021), existe uma estrutura não-orgânica nos geopolímeros e uma resistência anti-fogo fixa superior à do ligante de cimento Portland. Elementos como ativador alcalino e razão Si/Al são imperativos e decidem a estrutura química dos geopolímeros quando expostos às temperaturas elevadas.

Para Felizardo *et al.* (2016), os geopolímeros emergem como uma alternativa de isolamento térmico devido às suas excelentes propriedades térmicas, tais como condutividade e difusividade térmicas.

A evolução da temperatura após exposição de uma placa de material geopolimérico, durante 35 minutos, a uma chama com temperatura de 930°C, foi estudada por Pinto (2006). Após uma hora de exposição, a temperatura no lado inverso da placa apresentava-se inferior a 300°C e o material não mostrava qualquer degradação, demonstrando que os materiais geopoliméricos apresentam características interessantes para aplicações em altas temperaturas, tais como baixo coeficiente de condutividade térmica (PINTO, 2006).

Para Barbosa e Mackenzie (2003a), o aumento da quantidade de água e/ou silicato de sódio pode reduzir a resistência térmica do material geopolimérico quando exposto ao fogo.

Sun *et al.* (2018) analisaram a resistência à compressão residual de geopolímeros produzidos com adição de resíduos de incineração de lodo expostos a temperaturas elevadas, variando de 25 °C a 800 °C. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 2, a seguir. Para melhor compreender os resultados, os autores realizaram ensaios de difração de raios X (DRX) e espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As fases cristalinas encontradas nos geopolímeros antes e após o tratamento térmico foram SiO₂, Al₂SiO₅ e Fe₂O₃, sendo que não foram encontradas mudanças nas fases nas diferentes temperaturas, exceto pela crescente cristalinidade na temperatura mais alta. Os autores explicam que, quando a temperatura aumentou de 200 °C para 400 °C, a resistência à compressão do geopolímero aumentou. Este aumento pode ser devido à perda de água livre nos poros do geopolímero, já que foram detectadas bandas de 3448,7 cm⁻¹ no FTIR, que indicam vibração da água líquida. A banda encontrada a 1639,5 cm⁻¹, identificado como pico de absorção de vibração de ângulo variável da água líquida, indica que o geopolímero continha água estrutural. Quando a temperatura continuou a aumentar para mais de 600°C, a perda de água na amostra foi identificada como sendo, principalmente, a água ligada e, conseqüentemente, a resistência à compressão do geopolímero diminuiu gradualmente.

Tabela 2 – Resultados de resistência à compressão após exposição térmica nas amostras geopoliméricas

Temperatura (°C)	Resistência à compressão (MPa)	Morfologia superficial
25	70,5	Normal
200	82,2	Fissuras lineares na superfície
400	84,6	Grandes fissuras
600	80,3	Deformação intensa
800	72,7	Deformação intensa

Fonte: Sun *et al.* (2018)

Nos estudos de Rudenko *et al.* (2021), todos os corpos de prova de concreto geopolimérico apresentaram resistência à compressão reduzida após serem expostos a uma temperatura de 900 °C. Embora as misturas de concreto geopolimérico exibissem excelente estabilidade química em microescala, seu volume não foi mantido em mesoescala e a retração térmica foi extremamente alta.

Hanumananaik, Reddy e Subramaniam (2022) pesquisaram o comportamento em altas temperaturas do geopolímero de cinzas volantes com baixo teor de cálcio. As mudanças físicas e

de fase no material foram relacionadas com a degradação observada na resistência para fornecer uma base fundamental para interpretar o comportamento de alta temperatura do material. A estrutura dos poros, alterações no conteúdo e na composição da fase do gel NASH produzido pela exposição a temperaturas elevadas, influências relativas dos efeitos físicos e mudanças no gel de geopolímero na resistência foram delineadas. As propriedades térmicas do geopolímero foram determinadas em função da temperatura de exposição. Os autores observaram que a resistência à compressão após exposição a altas temperaturas está relacionada às mudanças na composição da fase no gel de hidrato de aluminossilicato de sódio (NASH) e à porosidade nos geopolímeros produzidos com cinzas volantes. A exposição a 200°C produziu um aumento no teor de gel NASH em até 5% e uma redução na massa devido à perda de umidade. O dano físico no material, ao aquecer até 200°C, foi produzido pela pressão de vapor gerada no interior do material e resultou na criação de porosidade na faixa de 100 nm. O nível de dano foi maior em geopolímeros produzidos com cinzas volantes com menor teor de água devido à sua estrutura de poros mais fina. Até 200°C, a influência combinada de geopolimerização adicional e danos físicos produziu um aumento na resistência destes com um teor de água mais alto e uma diminuição na resistência em um teor de água mais baixo. Ocorreu um aumento da difusividade térmica com a perda de umidade em pastas de geopolímeros com alto teor de água. Houve uma perda consistente de resistência na faixa de 25-30 MPa entre 200°C e 600°C, que foi produzida por mudanças no gel Nash. Houve uma redução no teor e nas alterações produzidas pelo enriquecimento em sílica e desidroxilação do gel Nash entre 200°C e 600°C. Observou-se um ganho de resistência de 3-6 MPa entre 600°C e 1.000°C, que foi produzido pela conversão do gel Nash amorfo em uma forma mais cristalina. Não ocorreram alterações adicionais na porosidade e difusividade térmica em temperaturas superiores a 200°C. Os resultados foram significativos para o dimensionamento ao fogo de concretos feitos com geopolímeros.

Segundo Barbosa e Mackenzie (2003b), geopolímeros à base de metacaulim ativados com silicato de sódio são capazes de apresentar notável estabilidade térmica, desde que sejam curados e secos a 65°C, e adicionados com uma pequena quantidade de glicerol para limitar as microfissuras na secagem.

2.4.1 Influência da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

A relação das proporções de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pode não só modificar as características dos materiais quanto à retração térmica após exposição a altas temperaturas, como também influenciar em sua porosidade e resistência à compressão.

Para Klima *et al.* (2022), a proporção de sílica reativa e alumina desempenha um dos papéis mais importantes nas reações de geopolimerização. A relação Si/Al determina a expansão térmica dos geopolímeros. Uma estabilidade térmica mais baixa é observada com um aumento da relação Si/Al devido ao aparecimento das fases secundárias ricas em sílica. Os autores ressaltam que a razão Si/Al também determina a temperatura inicial do processo de cristalização do gel.

Os materiais geopoliméricos derivados de metacaulim expostos a temperaturas elevadas apresentam um encolhimento térmico significativamente influenciado pela relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ presente na composição (DUXSON; LUKEY; VAN DEVENTER, 2006).

A microestrutura dos geopolímeros é porosa para razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1,40$, compreendendo partículas densas agrupadas com grandes poros interconectados, mas é densa para razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1,65$, com porosidade distribuída em pequenos poros (DUXSON *et al.*, 2005).

Com base nos estudos realizados por Kong, Sanjayan e Sagoe-Crentsil (2008), é possível perceber que, para relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, variando entre 1,40 a 1,54, as amostras à temperatura ambiente apresentam uma maior resistência à compressão quando comparadas a amostras expostas a 800 °C. Estes resultados sugerem que relações baixas de ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) reduzem a resistência residual obtida em altas temperaturas, porém, quando a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é aumentada de 2 para 2,4, as amostras expostas à temperatura de 800 °C passam a apresentar uma maior resistência residual em relação às amostras ensaiadas à temperatura ambiente.

Kamseu *et al.* (2012) estudaram as propriedades térmicas de várias formulações de geopolímeros com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. As relações foram variadas em 1,23, 1,50, 1,79, 2,0 e 2,42. Análises de DRX foram realizadas para correlacionar as propriedades térmicas com a cristalinidade e/ou amorfismo dos geopolímeros. Para a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,23$, a difusividade térmica (capacidade dos materiais geopoliméricos ajustarem sua temperatura à do ambiente em regime transiente) foi de $2,25 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, com estrutura predominantemente amorfa. Com o aumento das relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, para 1,50, 1,79, 2,0 e 2,42, a difusividade térmica aumentou para 2,6, 3,8, 3,85 e $3,8 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente. Este aumento na difusividade térmica está diretamente correlacionado ao aumento das relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, bem como ao conteúdo de fase cristalina. À medida que se aumentou a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, o grau de cristalinidade das amostras também foi aumentado, sendo que os resultados de DRX indicam um aumento na quantidade de quartzo α , que é o estado polimorfo do quartzo de baixa temperatura (até 573°C). A estrutura amorfa apresentada pela relação 1,23 mudou para semi-

crystalina à medida que se aumentou a relação molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Os autores ainda verificaram, pelo DRX, que o aumento dos picos do quartzo α com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pode ser correlacionado com a variação na difusividade térmica. Além disso, o aumento das relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ contribui para uma melhor policondensação com a diminuição do tamanho dos vazios e poros, ou seja, a difusividade térmica aumenta com a densidade. Estes resultados demonstram que a difusão térmica em geopolímeros está fundamentalmente correlacionada à composição, o teor de fases minerais e, mais importante, o grau de cristalinidade da matriz.

Dando sequência à pesquisa, Kamseu *et al.* (2012) moldaram corpos de prova com diferentes espessuras para verificar a resistência térmica de cada composição, ou seja, a capacidade do material de resistir à transferência de calor. Utilizando dois medidores de fluxo de calor, foi possível observar uma tendência de aumento da resistência térmica do material com a espessura. A resistência térmica das amostras com relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 1,23 e 1,5 está acima de $6 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{WK}$, com espessura de 2 mm. Este valor aumenta para $10 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{WK}$ para ambas as amostras a 4 mm, enquanto a 6 mm a resistência térmica é de $14 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{WK}$ para relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,23$ e $13 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{WK}$ para relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,5$. Com o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para 1,79, foram observadas menores resistências térmicas em maiores espessuras ($<12 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{WK}$ a 6 mm).

Para as composições com relações 2,0 e 2,42, foi observado que a tendência é de menor resistência térmica em menor espessura em comparação com as relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 1,23 e 1,50. Diante destes resultados, é possível afirmar que a variação da resistência térmica das composições de geopolímero seguiu a da difusividade térmica.

Os resultados de condutividade térmica das amostras indicam a influência da densidade, da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e do volume cumulativo de poros na variação da condutividade térmica. A condutividade térmica dos geopolímeros variou entre 0,30 e 0,59 W/mK, com um desvio padrão de 5 %. A tendência geral foi o aumento da condutividade térmica das amostras de geopolímeros com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Este aumento na condutividade térmica pode estar diretamente correlacionado com a variação da difusividade térmica, conforme descrito acima. Os autores explicam que a matriz do geopolímero é uma microestrutura nanoporosa semelhante a uma esponja, característica de uma região de polissialatos totalmente reagida.

Assim, a matriz geopolimérica conduz o fluxo de calor através de caminhos muito complexos, com resistências térmicas múltiplas, localizadas nas coalescências das partículas dos polissialatos vizinhos. A diferença na razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ das composições dos materiais geopoliméricos em estudo consiste no excesso de Si que contribui para reforçar os

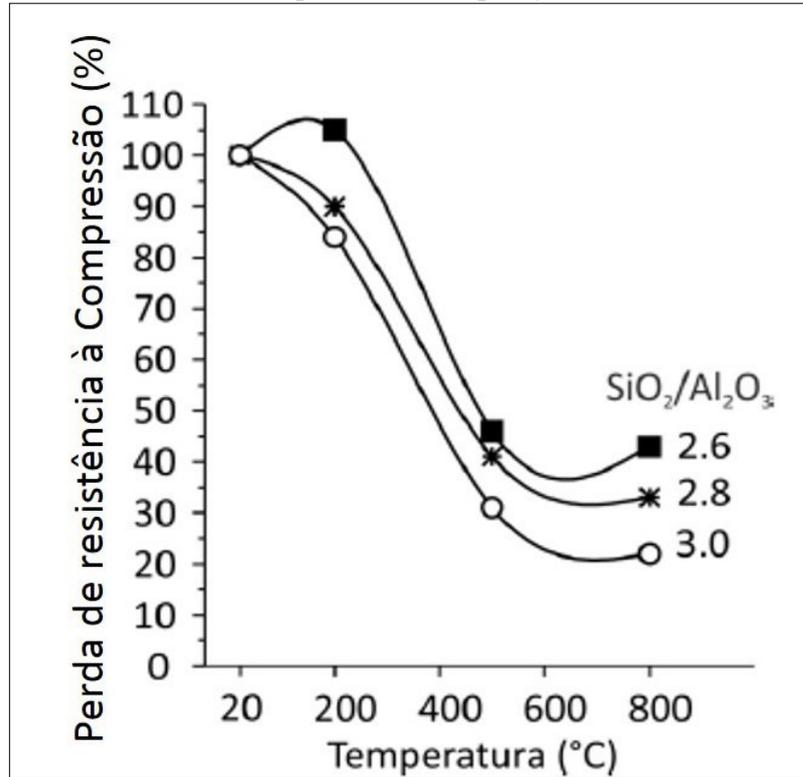
polissialatos formados (cadeias e anéis de polissialatos) ou atua como enchimento para a melhora das propriedades mecânicas das matrizes. Contudo, este suplemento de Si que se verificou ser cristalino ou semi-cristalino, resulta de resíduos de sílica do aluminossilicato utilizado, e não contribui positivamente para o comportamento térmico da matriz de geopolímero (KAMSEU *et al.*, 2012).

Correlacionando o volume dos poros com a condutividade térmica, foi possível observar que a condutividade térmica dos geopolímeros diminuiu com o aumento dos poros. A composição do geopolímero com o menor volume cumulativo de poros foi para a relação 2,42 com 244,4 mm³/g e 0,35 W/mK como condutividade térmica. Este valor diminuiu para 0,32 e 0,28 W/mK, respectivamente para as relações SiO₂/Al₂O₃ 2,0 e 1,23. Os corpos de prova com alto volume acumulado de poros (relações SiO₂/Al₂O₃ 1,23 e 1,50) são caracterizados com macroporos adicionais que afetam a condutividade térmica.

Os resultados de microscopia indicam, para a relação 1,23, grãos mais finos resultantes da completa estrutura amorfa do caulim padrão calcinado. Introduzindo metacaulim rico em sílica, a partir da relação 1,5, a microestrutura é progressivamente transformada, sendo consistente com a formação de grãos maiores de polissialatos e maiores resíduos de sílica oriunda de dissolução incompleta e policondensação, ao contrário da matriz, relativamente homogênea e densa. Uma relação SiO₂/Al₂O₃ < 2 demonstra que a estrutura permanece com poros relativamente grandes (15 % em volume para amostras com relações SiO₂/Al₂O₃ entre 1,23 e 1,50). Com SiO₂/Al₂O₃ ≥ 2, o tamanho médio e o volume dos poros diminuem para 20 μm e menos de 10 %, respectivamente. Essas variações da porosidade e do tamanho dos poros afetaram as propriedades termofísicas das composições geopoliméricas estudadas (KAMSEU *et al.*, 2012).

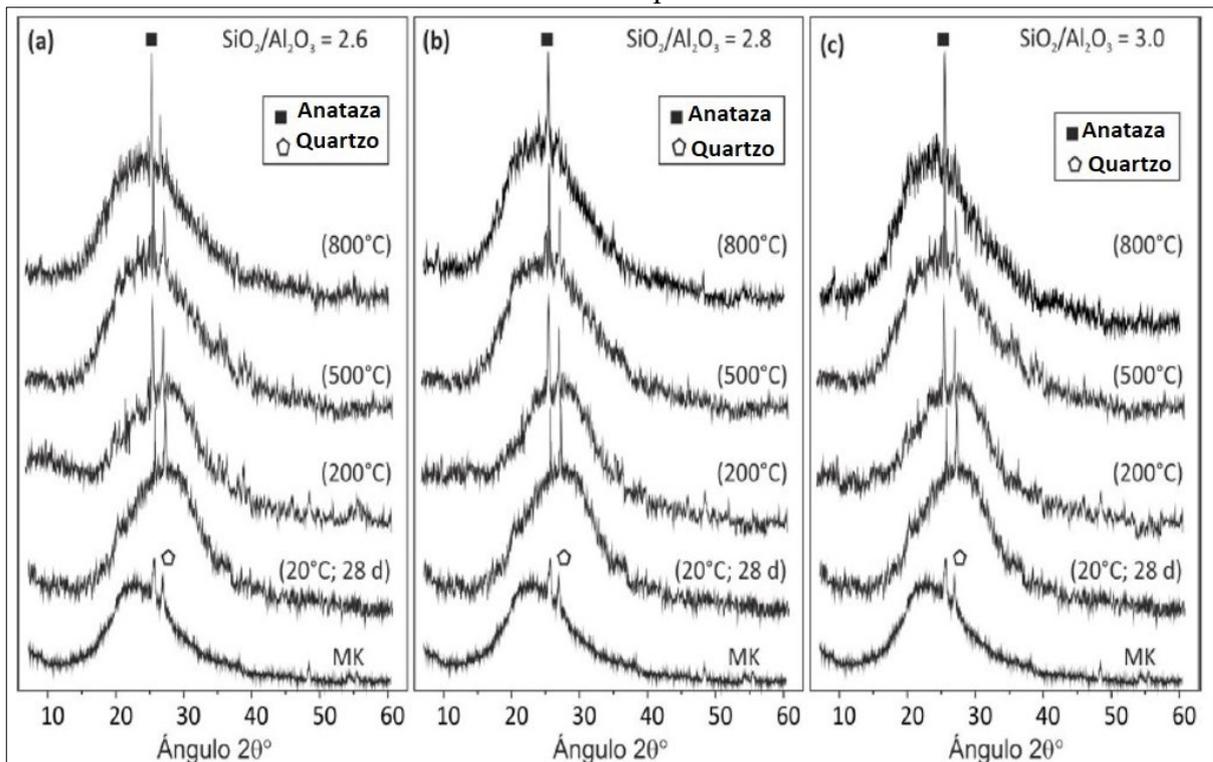
Burciaga-Díaz, Escalante-Garcia e Magallanes-Rivera (2015) estudaram a resistência à compressão e a evolução microestrutural de pastas geopoliméricas produzidas com metacaulim e ativadas com sódio. As relações SiO₂/Al₂O₃ estudadas foram 2,6, 2,8 e 3,0 e as temperaturas de exposição foram 20, 200, 400, 600 e 800 °C. A Figura 9, na sequência, apresenta os resultados de resistência à compressão em função da temperatura de exposição. Antes da exposição a altas temperaturas, os geopolímeros apresentaram resistência à compressão de 80 MPa e, após sua exposição, a perda de resistência dependeu fortemente da relação SiO₂/Al₂O₃. Os resultados de difração de raios X (Figura 10), espectroscopia de infravermelho (Figura 11) e microscopia (Figuras 12, 13 e 14) sugerem que a reorganização de gel de sílica e a evaporação de água a partir das microestruturas reduziram a estabilidade mecânica dos geopoliméricos expostos a altas temperaturas.

Figura 9 – Redução da resistência à compressão em função da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e da temperatura de exposição



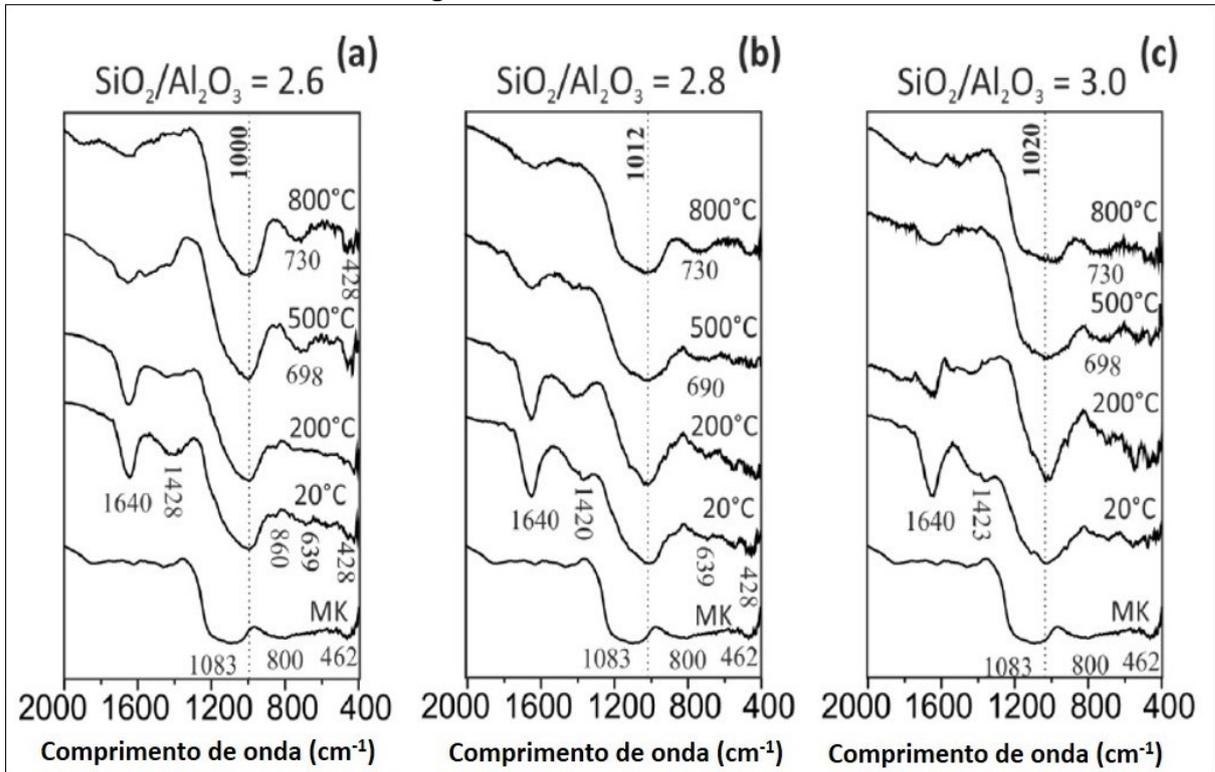
Fonte: Burciaga-Díaz, Escalante-Garcia e Magallanes-Rivera (2015)

Figura 10 – DRX de pastas geopoliméricas com relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6, 2.8$ e 3.0 expostas a diferentes temperaturas



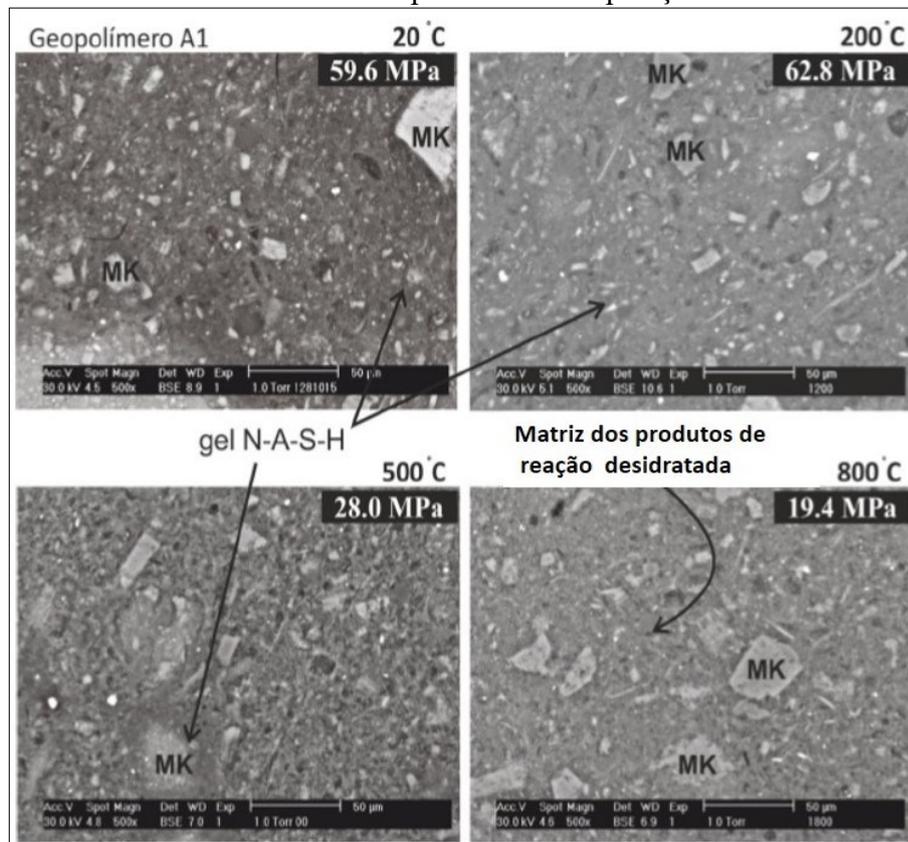
Fonte: Burciaga-Díaz, Escalante-Garcia e Magallanes-Rivera (2015)

Figura 11 – Resultados de FTIR



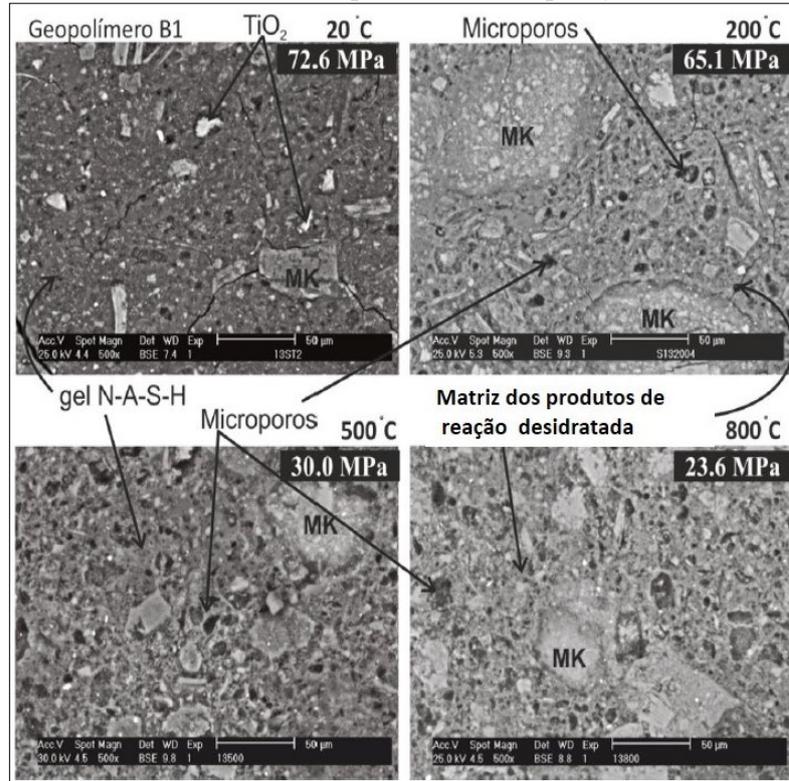
Fonte: Burciaga-Díaz, Escalante-Garcia e Magallanes-Rivera (2015)

Figura 12 – Micrografia nas pastas geopoliméricas com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6$ em diferentes temperaturas de exposição



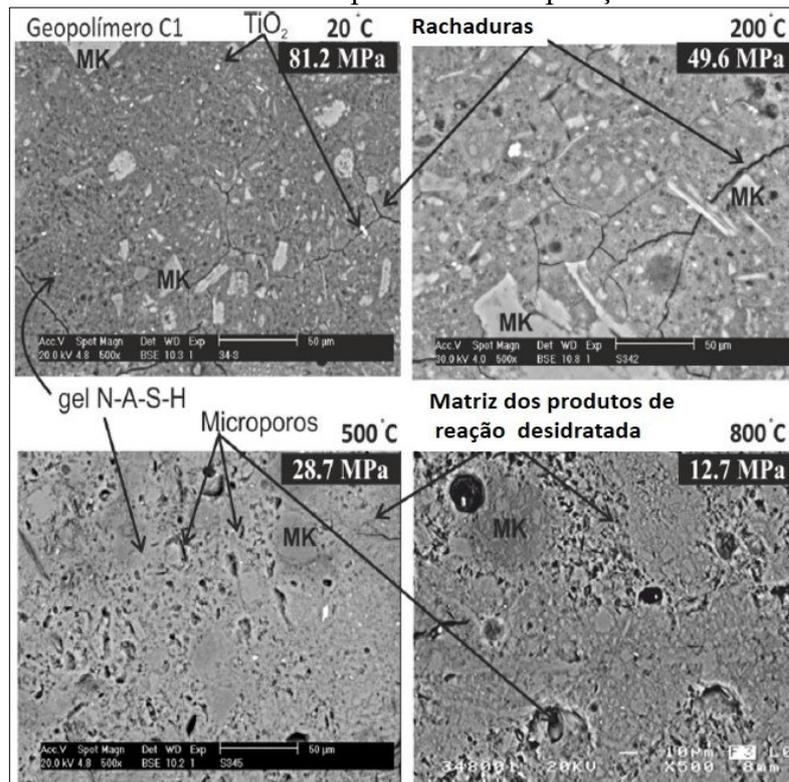
Fonte: Burciaga-Díaz, Escalante-Garcia e Magallanes-Rivera (2015)

Figura 13 – Micrografia nas pastas geopoliméricas com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.8$ em diferentes temperaturas de exposição



Fonte: Burciaga-Díaz, Escalante-Garcia e Magallanes-Rivera (2015)

Figura 14 – Micrografia nas pastas geopoliméricas com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,0$ em diferentes temperaturas de exposição



Fonte: Burciaga-Díaz, Escalante-Garcia e Magallanes-Rivera (2015)

Burciaga-Díaz, Escalante-Garcia e Magallanes-Rivera (2015) explicam que, a 200°C, ocorre a perda de água em forma de vapor, sendo que o vapor produzido tem um volume maior do que aquele que ocuparia a mesma quantidade de água no estado líquido, criando pressões internas que geram forças expansivas dentro da estrutura do geopolímero.

Além disso, com base nos resultados da microscopia eletrônica de varredura - MEV (Figuras 12, 13 e 14), e considerando os relatos de alguns autores (BARBOSA; MACKENZIE; THAUMATURGO, 2000; BURCIAGA-DÍAZ *et al.*, 2012 *apud* BURCIAGA-DÍAZ; ESCALANTE-GARCIA; MAGALLANES-RIVERA, 2015), sabe-se que, na estrutura dos geopolímeros, há uma porção de gel de sílica condensada da solução de ativação que não faz parte dos processos de reação durante a geopolimerização. Quando a água é removida durante a desidratação do gel de sílica, ocorre uma liberação de energia. Tipicamente, a sílica gel condensada na matriz dos produtos de reação dos geopolímeros libera, aproximadamente, 20 J/g a 100 J/g como resultado da liberação de água durante o processo de desidroxilação (DUXSON, 2006 *apud* BURCIAGA-DÍAZ; ESCALANTE-GARCIA; MAGALLANES-RIVERA, 2015).

A perda de água estimula a diminuição da energia livre do sistema. Quando os materiais são submetidos a diferentes gradientes de temperatura, a diminuição da energia livre gera estruturas termodinamicamente estáveis à medida que o relaxamento estrutural ocorre no sistema. Este relaxamento estrutural resulta em um processo de densificação de sílica gel. A mistura de N-A-S-H e sílica gel é um meio de água, que se desidrata e contrai-se em alta temperatura, favorecendo a formação de defeitos. Sob estas condições, a água e sua distribuição tornam-se uma função da estrutura do gel. A liberação de água é uma função da temperatura e da taxa de aquecimento, as quais, por sua vez, causam uma forte retração linear (BURCIAGA-DÍAZ; ESCALANTE-GARCIA; MAGALLANES-RIVERA, 2015).

A retração que ocorre durante o processo de desidroxilação provoca a formação de fissuras, enfraquecendo a estrutura do geopolímero (BURCIAGA-DÍAZ; ESCALANTE-GARCIA; MAGALLANES-RIVERA, 2015). Como a água ocupa um volume dentro das microestruturas, sua saída forma cavidades, rachaduras e poros devido às forças de expansão e contração atuantes no interior das amostras. A morfologia resultante é um material microporoso, amorfo, com baixas propriedades mecânicas.

Os autores explicam que, adicionalmente, a expansão observada anteriormente, a partir de 500 °C nas bandas de transmitância a 1012 cm⁻¹ e 1020 cm⁻¹ em amostras com

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 2,8 e 3,0, sugere que, nessas formulações, ocorreu uma reestruturação dos produtos de reação associada à migração de espécies de SiO_2 , presente em gel de sílica que não reagiu. Em contrapartida, o geopolímero com maior relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,6) apresentou a melhor resistência a altas temperaturas, uma vez que foi a formulação em que possivelmente houve menor quantidade de moléculas de água e condensação de sílica gel na matriz de produtos de reação.

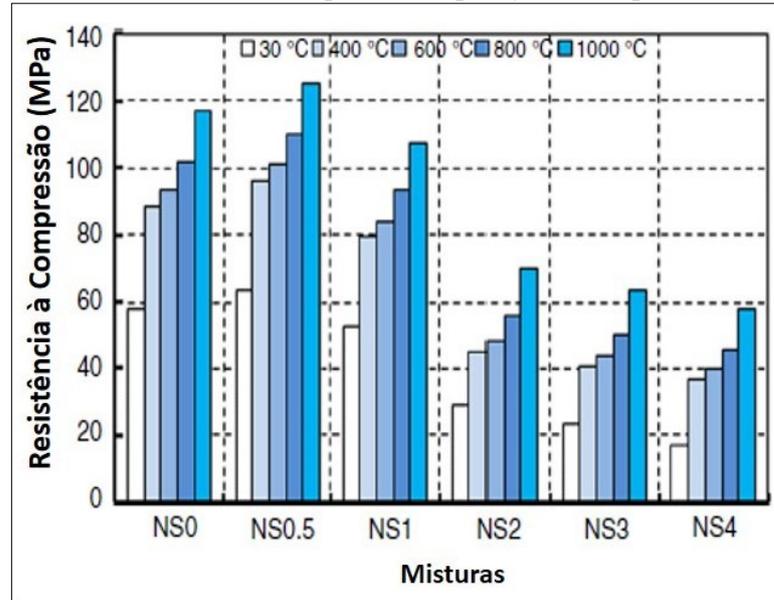
Ao final do estudo, os autores relataram que a deterioração das amostras geopoliméricas expostas a temperaturas entre 200 °C e 800 °C não está apenas relacionada com a perda de peso atribuída à evaporação de água retida nas microestruturas. Depende também do rearranjo microestrutural do gel geopolimérico N-A-S-H (N= Na_2O , A= Al_2O_3 , S= SiO_2 , H= H_2O), que é definido como gel de aluminossilicato de sódio hidratado formado como o principal produto de reação nos materiais ativados por álcali (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005). A retração que ocorre durante o processo de desidroxilação e densificação do gel provoca a formação de poros e fissuras que fragilizam mecanicamente a estrutura do geopolímero.

O bom desempenho do geopolímero está associado à boa estabilidade estrutural dos produtos de reação formados e, possivelmente, com a pouca condensação de sílica gel durante os processos de reação. Por isso, para estas aplicações, é desejável sintetizar materiais que contenham, em sua estrutura, uma quantidade mínima de moléculas de água, e, ainda, que todo o silicato de sódio seja fornecido pela solução de ativação nos processos de reação, de modo que se consiga evitar a condensação mínima de sílica gel nas microestruturas.

Rashad e Ouda (2018) desenvolveram estudos a partir da adição de partículas de nano sílica em pastas geopoliméricas, variando a quantidade de adição para obter melhoras nas resistências das amostras quando expostas a altas temperaturas. As temperaturas estudadas variaram de 30°C a 1000°C. Pelo fato de os autores utilizarem uma mistura padrão e, por meio dessa, adicionarem as partículas de nano sílica, é possível concluir que a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ das amostras é crescente à medida que se aumenta o percentual de adição.

Os resultados obtidos por Rashad e Ouda (2018) podem ser visualizados na Figura 15, a seguir. É possível perceber que, tanto para as amostras ensaiadas sem adição de partículas de nano sílica, quanto para aquelas que receberam as adições, as resistências à compressão das composições aumentam à medida que se aumentou a temperatura de exposição.

Figura 15 – Resistência à compressão de pastas geopoliméricas produzidas com metacaulim e adição de nano sílica antes e depois de exposição a temperaturas extremas



Fonte: Rashad e Ouda (2018)

Sabbatini *et al.* (2016) estudaram a resistência térmica de 9 formulações geopoliméricas, sendo variadas as relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em 1.4, 1.6, 1.7, 1.8 para o potássio como ativador e 1.8, 1.9, 2.0 e 2.1 para o sódio. As razões molares Si/K e Si/Na foram 0,6 e 0,5, respectivamente. Os autores variaram ainda quatro diferentes tipos de metacaulim, os quais foram diferenciados pela sua reatividade. Nove composições foram testadas por análise dilatométrica e resistência térmica a altas temperaturas (800 °C). Análises estruturais e microestruturais foram realizadas para verificar a geopolimerização e a análise termogravimétrica foi realizada para avaliar a natureza da água, dependendo da formulação. Alguns parâmetros-chave foram identificados como parâmetros críticos que influenciaram as propriedades do geopolímero, tais como a natureza (Na ou K), a concentração molar do ativador alcalino e a concentração molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

De acordo com os resultados dos testes térmicos e mecânicos, observa-se que amostras com uma maior quantidade de amostras ricas em silício e polimerizadas induzem uma melhor resistência térmica e uma diminuição menos pronunciada na resistência à compressão. Pelo contrário, amostras contendo mais espécies ricas em alumínio apresentam uma diminuição severa nas propriedades mecânicas. Portanto, as matrizes geopoliméricas mais polimerizadas, presumivelmente, induzem resistência mecânica e resistência térmica melhoradas dos materiais. Sabbatini *et al.* (2016) ainda concluíram que a resistência térmica dos materiais geopoliméricos é controlada pelas matérias-primas utilizadas em sua preparação e pela estrutura local desenvolvida durante a formulação.

Nos estudos de Samal (2019), foi observada uma considerável redução da retração térmica do concreto geopolimérico à medida que a razão Si/Al aumentou devido à redução da porosidade durante a sinterização e desidroxilação ocorrida em temperaturas elevadas.

Ao investigar a dependência das propriedades termofísicas e higroscópicas de geopolímeros macroporosos com diferentes relações Si/Al, Degefu *et al.* (2022) investigaram como a relação Si/Al impacta as características térmicas e hídricas de geopolímeros espumados, onde verificaram que a condutividade térmica das amostras aumentou com o aumento da razão Si/Al. Os autores justificam que, além disso, ao variar Si/Al, é sempre importante ter em mente a difusividade térmica das partículas residuais de quartzo cristalino e alumínio metálico. Isso porque, após um certo patamar crítico, eles podem ter uma contribuição significativa para a condutividade térmica efetiva do geopolímero. Isso também pode afetar a resistência térmica dos materiais. Os autores justificam que um alto teor de Si/Al também pode resultar em material não reagido e eflorescência. Partículas precursoras que não reagiram obstruem os poros e aumentam a difusividade térmica.

Hajimohammadi *et al.* (2017) afirmam que a relação Si/Al é um parâmetro-chave que precisa ser controlado para adaptar geopolímeros para fins de isolamento acústico, isolamento térmico e suporte de carga.

Lahoti *et al.* (2018) estudaram o impacto das diferentes razões molares de Si/Al na estabilidade de volume, ou seja, mesoescala, e na resistência, ou seja, atributos de macroescala de geopolímeros de metacaulim. Foi verificado que todos os corpos de prova geopoliméricos sofreram diminuição na resistência à compressão após uma exposição a 300 °C. As amostras de geopolímero com relação Si/Al 1,75 apresentaram resistência máxima à compressão de 6 MPa após exposição a 900 °C. Verificou-se que, devido à maior extensão da ruptura, devido à fissuração e menor resistência residual à compressão, é necessário melhorar a estabilização em macroescala dos geopolímeros produzidos com metacaulim para utilizações como materiais à prova de fogo de tipo estrutural. Usando as imagens de análise de MEV, os autores verificaram que, após o período de exposição à temperatura elevada, os geopolímeros preparados mantendo a razão de Si/Al superior a 1,50 possuem estrutura de gel mais compacta e menor porosidade em comparação com aqueles com razão de Si/Al menor ou igual a 1,50.

Vickers, Rickard e Van Riessen (2014) resumiram que a aplicação de razões mais baixas de Si/Al em geopolímeros baseados em cinzas volantes resultaram em maior resistência após a temperatura de 1000 °C.

Rickard, Temuujin e Van Riessen (2012) mostraram que o aumento da razão molar reativa Si/Al de 1,15 e 1,87 para 2,0 e 3,0, respectivamente, pela adição de solução extra de

silicato causou maior expansão e menor estabilidade térmica das amostras e também a redução da resistência à compressão residual após exposição ao fogo. Uma grande parte do excesso de silício adicionado via solução não reagiu para formar gel geopolimérico e o silicato residual tendeu a expandir em alta temperatura, causando perda de resistência após a queima.

2.4.2 Influência do tipo de ativador

Em geral, os ativadores alcalinos baseados em sódio são comumente utilizados devido à sua grande disponibilidade, baixo custo e alta reatividade (PROVIS; BERNAL, 2014), mas, para aplicações em alta temperatura, o hidróxido e silicato de potássio são preferíveis (BARBOSA; MACKENZIE, 2003b; LIZCANO *et al.*, 2012).

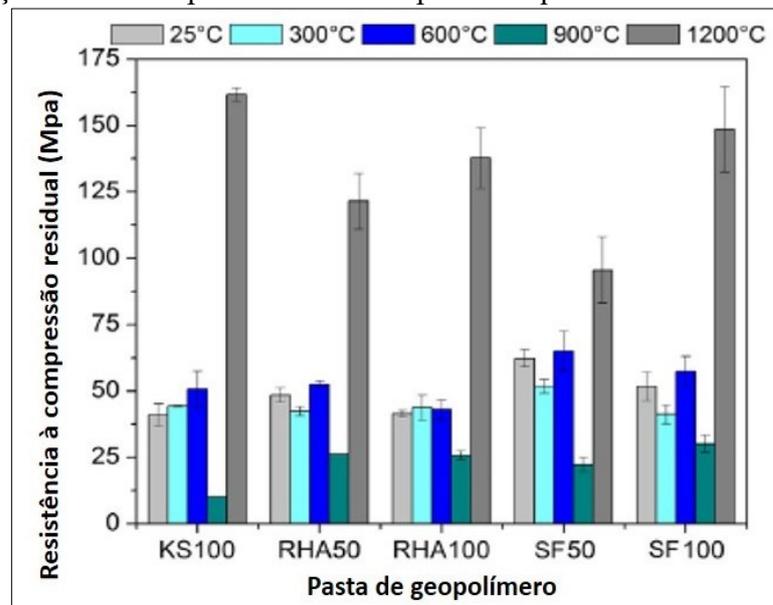
Villaquirán-Caicedo e Gutiérrez (2018) produziram amostras geopoliméricas com o objetivo de avaliar as propriedades térmicas de geopolímeros à base de metacaulim e ativadores alternativos à base de sílica. Esses ativadores foram produzidos pela mistura da cinza da casca de arroz (RHA) e sílica ativa (SF) com hidróxido de potássio (KOH). Além disso, a escória de alto forno (BS) foi utilizada como substituto parcial do precursor de aluminossilicato de metacaulim.

As propriedades dos geopolímeros preparados com ativadores alternativos foram comparadas com os geopolímeros ativados com silicato de potássio comercial (KS). Os geopolímeros foram projetados com razões molares para $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 2,5 e 0,28, respectivamente, e a temperatura de exposição variou de 25 a 1200 °C. O ativador alcalino foi preparado misturando hidróxido de potássio de grau analítico (KOH) com as fontes de sílica RHA (cinza de casca de arroz) e SF (sílica ativa) em proporções de 50 e 100 %. As pastas geopoliméricas produzidas foram KS100, SF50, SF100, RHA50 e RHA100 (VILLAQUIRÁN-CAICEDO; GUTIÉRREZ, 2018).

A partir dos dados obtidos pelos autores (2018), e apresentados na Figura 16, a seguir, é possível observar que, para as amostras formuladas com hidróxido de potássio, à medida que se aumenta a temperatura de exposição até 600 °C, a resistência à compressão aumenta também. A 900 °C, ocorre uma redução de resistência à compressão. As amostras que apresentaram ganhos significativos de resistência à compressão foram aquelas expostas a 1200 °C com um aumento de 294,5 % em relação a 25 °C. Os autores justificam que o ganho de resistência a 1200 °C ocorre devido à densificação e cristalização do gel geopolimérico, sendo que, nesta temperatura, ocorre a reorganização do gel e a formação de novas fases cristalinas. Esta redução de resistência a 900 °C está associada com o aumento da energia superficial do gel causada

pela perda de água da superfície e pelo aparecimento de pequenos poros na estrutura do gel geopolimérico, causando o colapso da sua estrutura (VILLAQUIRÁN-CAICEDO; GUTIÉRREZ, 2018).

Figura 16 – Resultados de resistências residuais a compressão de pastas geopoliméricas após exposição a altas temperaturas obtidos por Villaquirán-Caicedo e Gutiérrez



Fonte: Villaquirán-Caicedo e Gutiérrez (2018)

Lin *et al.* (2009) produziram geopolímeros com metacaulim, hidróxido de potássio e silicato de potássio e submeteram os corpos de prova a altas temperaturas. Os autores observaram um aumento na resistência à flexão após a exposição a 400 e 600 °C, sendo que, a 800 e 1000 °C, o aumento da resistência foi maior.

Em estudos realizados por Hosan, Haque e Shaikh (2016), a influência dos ativadores alcalinos foi analisada no comportamento mecânico residual de argamassas geopoliméricas produzidas com cinzas após a exposição a altas temperaturas. Os resultados mostraram que as argamassas geopoliméricas contendo potássio apresentam uma maior resistência em comparação às produzidas com sódio. Os autores atribuem este comportamento pelo fato de o potássio possuir menor coeficiente de difusão quando comparado ao sódio, sendo que, em temperaturas elevadas, as argamassas produzidas com potássio apresentam uma temperatura de fusão mais elevada que as argamassas produzidas com sódio (BAKHAREV, 2006 *apud* ROCHA *et al.*, 2018).

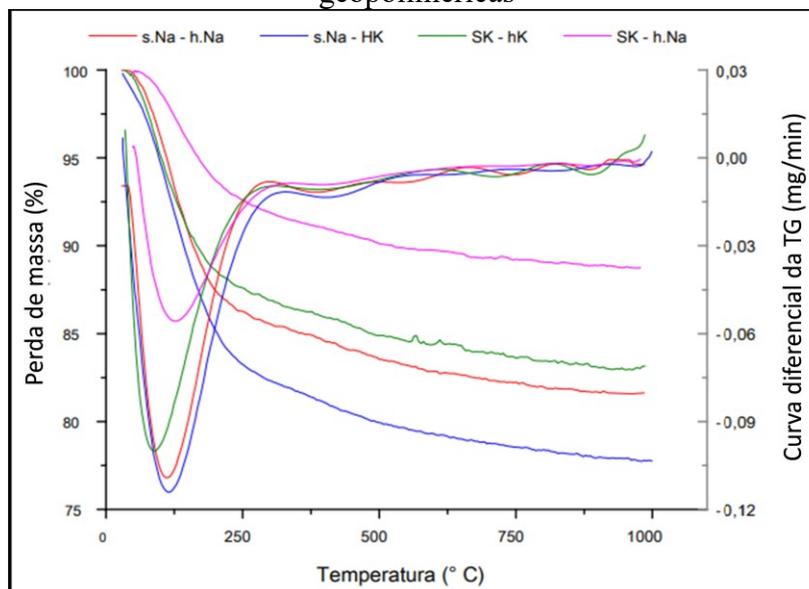
A microestrutura dos geopolímeros influencia significativamente a condutividade térmica, particularmente a porosidade, que, em grande escala, gera redução desta propriedade (KRIVEN *et al.*, 2004).

Em estudos realizados por Barbosa e Mackenzie (2003b), foi relatado que geopolímeros à base de potássio possuem alta estabilidade térmica (acima de 1300 °C) devido à recristalização de feldspatos e leucita a 1000 °C. Os autores ainda comentam que volumes maiores de água e/ou silicato de sódio podem gerar redução na resistência térmica do material geopolimérico.

Em estudos realizados por Rocha *et al.* (2018), a influência de diferentes ativadores alcalinos foi analisada no desempenho térmico de argamassas geopoliméricas. Quatro tipos de argamassas geopoliméricas foram produzidas, e a única diferença entre elas foi a solução alcalina ativadora. As soluções alcalinas ativadoras foram feitas com silicato de sódio (Na_2SiO_3), silicato de potássio (K_2SiO_3), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH). As combinações foram $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{KOH}$, $\text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{KOH}$ e $\text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$.

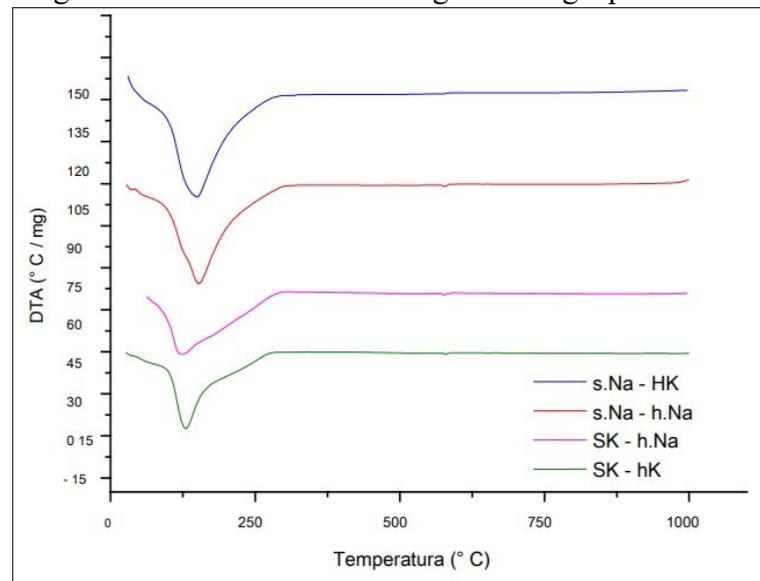
Os resultados encontrados por Rocha *et al.* (2018) indicaram que o melhor desempenho térmico obtido foi para as argamassas ativadas com silicato de potássio e hidróxido de potássio. Foi possível constatar também que a microestrutura das argamassas produzidas com potássio exibiu uma morfologia mais densa e com baixa porosidade, enquanto que as argamassas produzidas com sódio apresentaram uma microestrutura heterogênea e com grande número de poros. Na sequência, a Figura 17 apresenta os resultados da análise termogravimétrica (ATG) e curvas diferenciais da respectiva pesquisa, enquanto a Figura 18 ilustra as curvas de análise térmica diferencial (DTA) das argamassas geopoliméricas.

Figura 17 – Perda de massa (%) por ensaio TG e curva diferencial da TG de argamassas geopoliméricas



Fonte: Rocha *et al.* (2018)

Figura 18 – Curvas DTA das argamassas geopoliméricas



Fonte: Rocha *et al.* (2018)

É possível observar uma perda de massa elevada entre a temperatura ambiente e 300 °C, podendo esta ser atribuída à evaporação da água livre e uma parte da água quimicamente ligada. Nesta faixa de temperatura, pode-se observar também um pico endotérmico. Após os 300 °C, a perda de massa continua a acontecer, porém a uma taxa relativamente mais baixa, sendo estabilizada próximo aos 780 °C. De acordo com Davidovits (2008), a evaporação da água livre não causa tensões prejudiciais para a estrutura, exceto causando um pequeno encolhimento. O autor justifica que a água livre constitui em torno de 60 % do conteúdo total da água presente nos geopolímeros, sendo que os 40 % restantes evaporam em altas temperaturas e contribuem significativamente para o encolhimento das amostras. As perdas de massa menores em argamassas produzidas com silicato de potássio indicam a alta estabilidade térmica desses materiais a temperaturas elevadas.

Para Sakkas *et al.* (2014), a refratariedade das fases formadas pelos aluminossilicatos de potássio é superior aos aluminossilicatos de sódio. Para aplicações em altas temperaturas, os geopolímeros produzidos com potássio são vantajosos. A adição de potássio em um sistema de aluminossilicatos pobre em alumina (<10%) pode reduzir a temperatura de fusão do sistema devido à formação de várias fases quando aquecidos como $K_2O_4SiO_2$ (770 °C), $K_2O_2SiO_2$ (1045 °C) e K_2OSiO_2 (976 °C). No entanto, em um aluminossilicato rico em alumina (> 10%), podem ser formadas fases refratárias como leucita, $K_2OAl_2O_3.4SiO_2$ com ponto de fusão a 1693 °C.

Para os geopolímeros produzidos com sódio, a temperatura de fusão das fases formadas é mais baixa devido à adição de sódio no sistema de aluminossilicato. Estas fases são

$\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{SiO}_2$ (874 °C), $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (1089 °C), bem como albita $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (1108 °C). Além disso, em sistemas faialíticos ($\text{SiO}_2 \cdot \text{FeO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$), o composto $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ funde em cerca de 970 °C. Em sistemas de aluminossilicato de sódio, as altas temperaturas de fusão são observadas apenas em sistemas ricos em alumina (> 30%) e Na_2O (> 20%), onde a fase refratária carnegita $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (1526 °C) é formada (SAKKAS *et al.*, 2014).

Os mesmos autores (2014) ainda destacam que a condutividade térmica dos geopolímeros produzidos com potássio (0,16 W/mK) é inferior aos valores de condutividade térmica de alguns materiais de construção comumente utilizados, tais como blocos de concreto (0,5-0,6 W/mK) e cimento ou gesso (0,2-0,8 W/mK). Esta propriedade é muito importante para o desempenho térmico dos materiais, pois determina sua capacidade de criar barreiras eficientes ao calor. A condutividade térmica influencia a taxa de transferência de calor no interior da estrutura e, portanto, é importante para o desempenho dos materiais resistentes ao fogo.

De modo geral, para um determinado fluxo de calor, o material com a menor condutividade térmica resistirá ao maior gradiente de temperatura. Além disso, para um dado fluxo de calor, para materiais de proteção contra o fogo, a menor condutividade térmica resultará na necessidade de uma menor espessura desejada do revestimento de proteção superficial exigido. Diante do exposto, os geopolímeros produzidos com potássio apresentam-se vantajosos em relação a materiais cimentícios quando os mesmos são submetidos a altas temperaturas (SAKKAS *et al.*, 2014).

A partir da observação das amostras (cones), após a queima produzida por Cilla e Morelli (2012), foi possível concluir que a natureza do ativador à base Na e à base K tem influência direta na refratariedade do geopolímero. Os autores produziram geopolímeros a partir de diferentes fontes de aluminossilicatos, tais como metacaulim comercial, metacaulim obtido a partir da calcinação do caulim, além de composições com adição de 10 e 30 % de cinzas volantes para cada metacaulim, variando o tipo de ativador. Analisando as composições ativadas com Na, verificou-se, para o geopolímero produzido a partir do metacaulim calcinado, que a maior temperatura, onde houve manutenção estrutural (temperatura de serviço), foi de 1000°C.

Para essa mesma composição (base Na), a adição de 30% de cinzas volantes diminuiu a temperatura de deformação das amostras para 800 °C. Já para as composições com o metacaulim comercial, observou-se que a maior temperatura de serviço foi de 900°C e já para uma adição de 10% de CV, a temperatura caiu para 800 °C. Este comportamento pode ser explicado pelo caráter cristalino mais pronunciado do metacaulim utilizado e que prejudica a

reação de ativação alcalina. Para as composições ativadas com K, a temperatura de serviço encontrada foi maior que a da base Na, sendo que, para o metacaulim calcinado, foi de 1400 °C, e, com a adição de 30% de CV, a temperatura foi de 1300°C (CILLA; MORELLI, 2012).

Nos estudos de Lahoti *et al.* (2018), a resistência mecânica dos concretos geopoliméricos ativados com a combinação de ativadores à base de sódio e potássio (30 %-40 %) permaneceu inalterada após a exposição a temperaturas elevadas, enquanto a resistência mecânica dos concretos geopoliméricos ativados com sódio apenas foi reduzida em 10 %.

Hosan, Haque e Shaikh (2016) apresentam os impactos do ativador de potássio e sódio nas propriedades de resistência mecânica à compressão e alterações na aparência do geopolímero feito por cinza volante. As pastas de geopolímeros fabricadas com ativador de sódio demonstraram alta resistência à compressão em temperatura ambiente, bem como resistência à compressão avançada em alta temperatura de até 400 °C do que em contrapartida contendo potássio. A resistência à compressão do geopolímero produzido com ativador de potássio a 600 °C é um pouco maior do que o seu correspondente contendo sódio. A pasta de geopolímero, tendo sido preparada com ativador de potássio, apresentou resistências à compressão superiores a cada temperatura elevada em comparação com a temperatura ambiente.

Lahoti *et al.* (2018) descobriram que a estabilidade do volume varia conforme o tipo de ativadores alcalinos utilizados. Um atributo dos geopolímeros no contexto da deformação térmica é de importância cautelosa ao calcular o potencial para utilizações de temperatura elevada. Olhando para os resultados gerais da investigação de retração térmica, descobriu-se que apenas o geopolímero contendo ativador de potássio exibiu a menor deformação térmica, que foi seguida por uma mistura de ativadores de sódio e potássio e, em seguida, apenas por geopolímeros à base de ativadores de sódio puros, correspondentemente.

O desenvolvimento de trincas e densificação do gel devido à retração, bem como a cicatrização de microfissuras e alteração do tamanho dos poros devido à sinterização, foram caracterizados como mecanismos responsáveis em diversas faixas de temperatura. Enquanto a formação de trinca e ampliação do poro diminuíram a resistência, a densificação da matriz e a cicatrização de microtrincas promoveram o ganho de resistência. Em geral, estabelece que a adaptação de geopolímeros pode ser feita de forma a garantir que sejam obtidas resistências estáveis, bem como melhoradas sob exposição de tipo térmico, para sua utilização de forma estrutural (LAHOTI *et al.*, 2018).

Nos estudos de Sabbatini *et al.* (2016), os autores concluíram que a retração observada para cada amostra na faixa de temperatura de 100-200 °C é devida à desidratação das amostras e também varia de acordo com a quantidade inicial de água, bem como o tipo de ativador existente quando os geopolímeros foram sintetizados. Os corpos de prova contendo potássio, com valores de retração variando de -0,75 a -2,33%, enquanto os corpos de prova contendo sódio foram encontrados com variação entre -3,37 a -5,66% a 200 °C. A retração suplementar ocorre entre a faixa de temperatura de 200 a 500 °C e oscila por diversos padrões. A retração do geopolímero na referida faixa de temperatura se deve à desintegração de alguns poros por evaporação da água adsorvida. Conseqüentemente, a estrutura do gel é redefinida na escala microestrutural.

Para Klima *et al.* (2022), em sistemas de aluminossilicatos, a presença de sódio reduz a temperatura de fusão de todo o sistema pela formação de fases cristalinas, como $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ (874°C), $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$ (1089°C) ou albita $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ (1108 °C). A ativação de potássio em sistemas de baixa alumina (<10%) também reduz a temperatura de fusão do geopolímero devido à formação de silicatos de potássio de alta sílica, com temperatura de fusão 770 °C e 976 °C, respectivamente. No entanto, um teor de alumina acima de 10 % resulta na formação de fases como leucita (1693°C), com um ponto de fusão mais alto. No geral, o uso de ativador à base de K é vantajoso para geopolímeros à base de cinzas volantes devido ao seu impacto benéfico no desempenho em alta temperatura, incluindo formação de fase mais estável, evolução da resistência e redução da perda de massa e retração.

Nos estudos de Bell, Driemeyer e Kriven (2009), um excelente desempenho térmico do geopolímero produzido com metacaulim e ativado por potássio, comparado ao sódio, foi encontrado.

2.5 SÍNTESE DE REVISÃO

Em 2012, Kamseu *et al.* desenvolveram um estudo aprofundado caracterizando a influência das relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nas propriedades térmicas dos geopolímeros em temperatura ambiente, tais como condutividade térmica, porosidade, difusividade térmica, correlacionando-as com análises de cristalinidade e/ou amorfismo das amostras, bem como densidade e microestrutura. Contudo, os autores não desenvolveram análises mecânicas e nem verificaram como ficam estas propriedades em altos níveis de temperatura, visto que, com o aquecimento, a água presente nas matrizes geopoliméricas tende a sair, gerando pressões internas e fissuras.

Outro fator que não foi abordado e que exerce grande influência nas propriedades térmicas dos geopolímeros se refere à influência do tipo de ativador.

Posteriormente, Burciaga-Díaz, Escalante-Garcia e Magallanes-Rivera (2015) estudaram a resistência à compressão e a evolução microestrutural de pastas geopoliméricas produzidas com metacaulim e ativadas com sódio. Os autores apresentaram a influência da temperatura nas propriedades mecânicas de geopolímeros produzidos com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e correlacionaram estes resultados com análises microestruturais e químicas. No entanto, as mesmas análises não foram realizadas para diferentes ativadores alcalinos e alterações de propriedades térmicas, como condutividade térmica não foram avaliadas.

Na sequência, Sabbatini *et al.* (2016) estudaram a resistência térmica de 9 formulações geopoliméricas, sendo variadas as relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e os ativadores alcalinos sódio e potássio, além de diferentes metacaulins. As amostras foram aquecidas à temperatura de 800 °C. Alguns parâmetros-chave foram identificados como parâmetros críticos que influenciaram as propriedades do geopolímero, tais como a natureza (Na ou K), a concentração molar do ativador alcalino e a concentração molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Análises mecânicas, microestruturais e térmicas foram realizadas, porém apenas a 800 °C, não sendo realizadas as mesmas análises para outros níveis de temperatura.

Recentemente, Rocha *et al.* (2018) desenvolveram um estudo avaliando as propriedades térmicas de argamassas geopoliméricas à base de metacaulim com diferentes ativadores alcalinos, fazendo as seguintes combinações: hidróxido de sódio + silicato de sódio, hidróxido de potássio + silicato de potássio, hidróxido de sódio + silicato de potássio e hidróxido de potássio + silicato de sódio. As argamassas foram submetidas a análise termogravimétrica e análise térmica diferencial, além de ensaios mecânicos e microestruturais. O estudo não abordou o comportamento mecânico das argamassas após a exposição das mesmas a diferentes níveis de temperatura. Outro fator não abordado no estudo se refere às mudanças ocorridas nas propriedades das amostras, tais como condutividade térmica, além da morfologia das mesmas.

A Tabela 3, na sequência, apresenta um resumo dos principais estudos realizados em geopolímeros voltados para a análise das propriedades térmicas. É possível observar que várias pesquisas já foram desenvolvidas envolvendo este tema. No entanto, nenhuma delas testou o comportamento dos geopolímeros produzidos com diferentes relações Si/Al e diferentes ativadores alcalinos após exposição a diferentes níveis de temperatura, sendo estes produzidos com metacaulim.

Tabela 3 – Resumo dos principais estudos realizados em geopolímeros voltados para a análise das propriedades térmicas (continua)

Autores	Fonte de aluminossilicato	Relação SiO₂/Al₂O₃	Ativador	Temperatura	Análises
Lin <i>et al.</i> (2009)	-	-	Potássio	25, 400, 600, 800 e 1000 °C	Resistência à flexão, retração térmica, TG-DTA, DRX e MEV
Kamseu <i>et al.</i> (2012)	Metacaulim	1.23, 1.50, 1.79, 2.0 e 2.42 (Si/Al)	Mistura de Hidróxido de sódio com hidróxido de potássio e Silicato de sódio	Ambiente	DRX, difusividade térmica, resistência térmica, condutividade térmica, microscopia
Rickard, Temuujin e Van Riessen (2012)	Cinza volante	2.3 (Si/Al)	Sódio	20 a 900 °C	Dilatometria, TGA, DTA, DRX e MEV
Vickers, Rickard e Van Riessen (2014)	Cinza volante	1.82 (Si/Al)	Sódio	25, 200, 400, 600, 800 e 1000 °C	Resistência à compressão, Resistência à flexão, alterações dimensionais e de massa
Burciaga-Díaz, Escalante-Garcia e Magallanes-Rivera (2015)	Metacaulim	2.6, 2.8 e 3.0	Sódio	23, 200, 500 e 800 °C	Resistência à compressão, termogravimetria, DRX, FTIR e MEV
Felizardo <i>et al.</i> (2016)	Metacaulim	-	Sódio	Ambiente	Condutividade térmica, Resistência a compressão, microscopia, MEV, EDS e absorção de água
Sabbatini <i>et al.</i> (2016)	Metacaulim	1.4, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0 e 2.1 (Si/Al)	Sódio + Potássio	23 e 800 °C	Coloração, retração, MEV, Resistência à Compressão, DRX e RMN
Hosan, Haque e Shaikh (2016)	Cinza volante	-	Sódio e potássio	25, 400, 600 e 800 °C	resistência à compressão e mudanças físicas como a perda de massa, retração e fissuração

(conclusão)

Autores	Fonte de aluminossilicato	Relação SiO₂/Al₂O₃	Ativador	Temperatura	Análises
Brito <i>et al.</i> (2018)	Metacaulim e cinza volante	2.65, 3.04 e 4.11	Sódio	Ambiente	Compressão
Sun <i>et al.</i> (2018)	Metacaulim e resíduo de incineração de lodo	-	Sódio	25, 200, 400, 600 e 800 °C	Resistência à compressão, DRX, FTIR
Rashad e Ouda (2018)	Metacaulim	-	Hidróxido de sódio e nano sílica	23, 400, 600, 800 e 1000 °C	Resistência à compressão, DRX e MEV
Lahoti <i>et al.</i> (2018)	Metacaulim	1.03, 1.25, 1.50, 1.75 e 2.0 (Si/Al)	Sódio	25, 300 e 900 °C	Resistência a compressão, deformação térmica, DRX, MEV e FTIR
Villaquirán-Caicedo e Gutiérrez (2018)	Metacaulim	2.5	Hidróxido de potássio e fontes de sílica ecologicamente corretas, como cinza de casca de arroz e sílica ativa	25, 300, 600, 900 e 1200 °C	MEV, DRX e Resistência à compressão
Rocha <i>et al.</i> (2018)	Metacaulim	2.5 e 3.0	Sódio e potássio	Ambiente	Resistência à compressão, Resistência à tração, módulo de elasticidade, TGA, DTG e MEV
Hanumananaik, Reddy e Subramaniam (2022)	Cinza volante	2.0	Sódio	25, 200, 400, 800 e 1000 °C	Resistência à Compressão, Difusividade térmica, termogravimetria, DRX e FTIR
Degefu <i>et al.</i> (2022)	Metacaulim	1.8, 2.2, 2.6 e 3.0 (Si/Al)	Sódio	Ambiente	Condutividade térmica, Densidade, Porosidade, resistência térmica, MEV e condutividade térmica

Fonte: Autora

Conforme é possível verificar nas bibliografias referenciadas nas páginas anteriores, já é de conhecimento que alguns fatores são essenciais para o comportamento térmico dos geopolímeros após tratamento térmico. A maior resistência térmica de geopolímeros produzidos com potássio tem sido atribuída a maior temperatura de fusão do potássio em relação ao sódio, bem como pelo fato de o potássio possuir menor coeficiente de difusão quando comparado ao sódio. Outro ponto importante refere-se ao fato de a morfologia dos geopolímeros produzidos com potássio ser mais densa e com baixa porosidade, enquanto os geopolímeros produzidos com sódio apresentam uma microestrutura heterogênea e com grande número de poros.

Os cimentos geopoliméricos são termicamente estáveis quando seu volume, resistência e composição química não mudam após aquecimento. O comportamento térmico dos geopolímeros é atribuído a propriedades como condutividade térmica, resistência térmica, porosidade, densidade, morfologia, fases formadas e resistências mecânicas.

A bibliografia estudada aponta a composição dos geopolímeros como sendo a responsável por diferentes respostas do material frente a altas temperaturas. O efeito da relação Si/Al e do meio alcalino dos geopolímeros aquecidos em temperaturas acima de 500 °C não é bem conhecido.

Até o momento não foi realizado um estudo com geopolímeros produzidos com diferentes relações Si/Al, diferentes ativadores alcalinos, sendo as amostras aquecidas a diferentes níveis de temperatura onde todas as propriedades fossem avaliadas em conjunto. É necessário avaliar todo o conjunto, como, por exemplo: quais as modificações morfológicas ocorrem na microestrutura da pasta em diferentes temperaturas com diferentes ativadores e diferentes relações Si/Al, respondendo questões como: quais fases desaparecem ou se formam a cada nível de temperatura de exposição? quais são as ligações químicas encontradas para cada formulação? Em que temperatura estas ligações se transformam? Propriedades térmicas como condutividade e resistência são influenciadas por diferentes ativadores e relações Si/Al? O que ocorre com a matriz geopolimérica em temperaturas acima dos 1000 °C?

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental foi dividido em duas seções principais: a primeira descreve os materiais empregados na pesquisa e a segunda, os métodos de avaliação adotados.

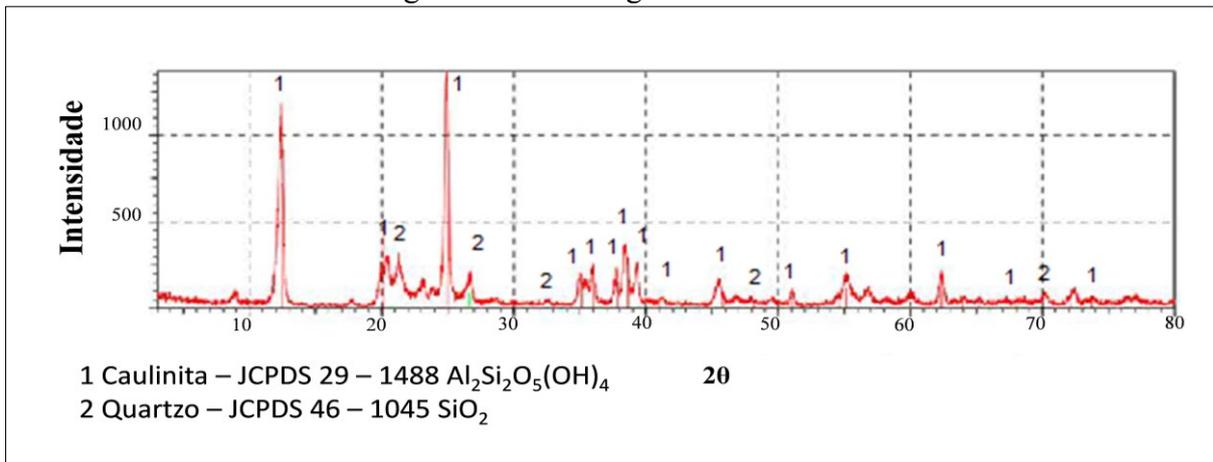
3.1 MATERIAIS

Neste tópico são descritos os materiais empregados neste trabalho: metacaulim, hidróxido de sódio, silicato de sódio, hidróxido de potássio, silicato de potássio e hidróxido de alumínio.

O metacaulim utilizado nesta pesquisa foi fornecido ainda em forma de caulim por uma empresa da região. Com base na necessidade de um material amorfo, a preparação deste consistiu na sua calcinação, para que sua estrutura passasse de cristalina para amorfa. Sendo assim, o mesmo foi calcinado a uma temperatura de 800 °C (PELISSER *et al.*, 2013), com uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto, patamar de 1 h e resfriamento natural dentro do forno.

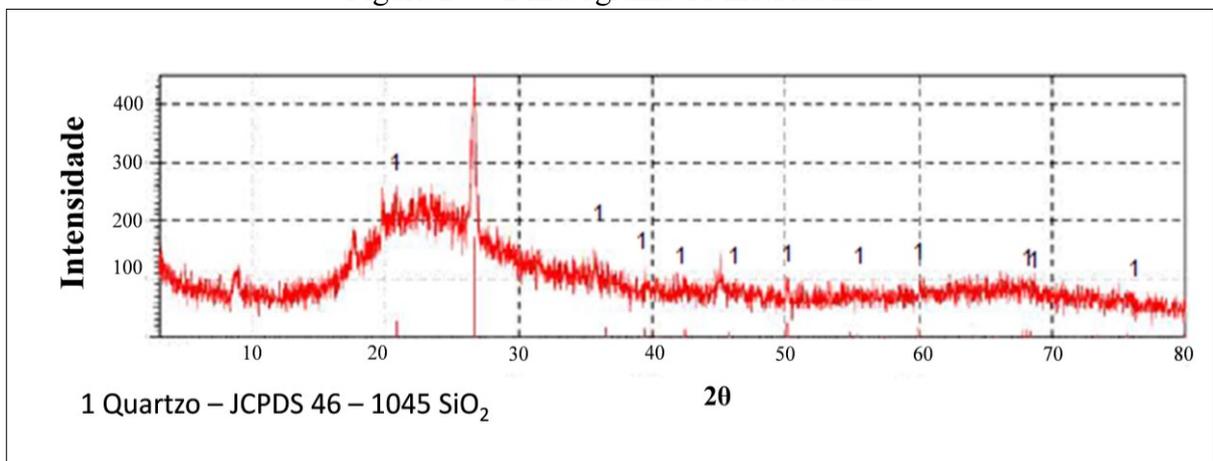
As Figuras 19 e 20 apresentam, respectivamente, os resultados de DRX do caulim antes e após a calcinação.

Figura 19 – Difratoograma do caulim



Fonte: Autora

Figura 20 – Difratoograma do metacaulim



Fonte: Autora

Pelos difratogramas apresentados nas Figuras 19 e 20, pode-se afirmar que o metacaulim (Figura 20), obtido pela calcinação do caulim industrial, possui um halo entre 18-30°, que caracteriza uma estrutura predominantemente amorfa.

A Tabela 4 mostra a composição química, obtida por fluorescência de raios X (FRX), do caulim utilizado.

Tabela 4 – Composição química do metacaulim

Análise Química (%)							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	P.F
46,8	37,3	0,59	0,61	0,17	0,18	0,03	13,4

Fonte: Autora

O hidróxido de sódio (NaOH) utilizado nesta pesquisa foi em micro pérolas, com 97 % de pureza. A Tabela 5 apresenta suas especificações.

Tabela 5 – Especificações do NaOH

Especificações do NaOH	
Teor	≥ 97 %
Ferro	≤ 10 ppm
Aparência	Micro Pérola branca
Cloretos	≤ 0,005 %
Potássio	≤ 0,03 %
Sulfato (SO ₄)	≤ 30 ppm
Cálcio (Ca)	≤ 0,01
Níquel (Ni)	≤ 20 ppm
Mercúrio (Hg)	≤ 0,1 ppm
Magnésio (Mg)	≤ 50 ppm
Metais pesados	≤ 10 ppm
Carbonato (Na ₂ CO ₃)	≤ 01 %

Fonte: Neon Comercial Ltda. (2022)

A Tabela 6 apresenta as características do silicato de sódio (Na₂SiO₃) adotado.

Tabela 6 – Dados técnicos do silicato de sódio

Densidade 25 °C (g/cm ³)	Densidade 25 °C (°Bé)	Teor Na ₂ O (%)	Teor SiO ₂ (%)	Relação (%) SiO ₂ /Na ₂ O	Teor de Sólidos (%)
1,37	39,5	8,6	27,7	3,2	36,3

Fonte: Manchester Química do Brasil (2022)

O hidróxido de potássio (KOH) utilizado nesta pesquisa foi em pérolas, com 85 % de pureza. A Tabela 7, a seguir, apresenta as suas especificações.

Tabela 7 – Especificações do KOH

Especificações do KOH	
Teor	85 %
Carbonato de Potássio (K ₂ CO ₃)	02 %
Cloretos (Cl)	0,02 %
Compostos Nitrogenados	0,005 %
Ferro (Fe)	0,001 %
Fosfatos (PO ₄)	0,001 %
Metais pesados	0,001 %
Precipitados por NH ₄ OH	0,02 %
Sódio (Na)	0,3 %
Sulfatos (SO ₄)	0,005 %

Fonte: Labsynth (2022)

O silicato de potássio (K₂SiO₃) adotado para execução deste trabalho é o tipo K2140, adquirido da empresa Diatom. A Tabela 8 ilustra as características do referido.

Tabela 8 – Dados técnicos do silicato de potássio

Densidade 25 °C (g/cm ³)	Densidade 25 °C (°Bé)	Teor K ₂ O (%)	Teor SiO ₂ (%)	Relação (%) SiO ₂ /K ₂ O	Teor de Sólidos (%)
1,370 – 1,410	39 - 42	11 – 14,5	25 - 29	1,90 – 2,25	36 - 43

Fonte: Diatom (2022)

O hidróxido de alumínio utilizado neste trabalho é do tipo C-30 99,5 %. O hidróxido de alumínio é um composto químico de fórmula Al(OH)³, a mais estável forma de alumínio em condições normais. A Tabela 9 apresenta suas especificações químicas, físicas e granulométricas.

Tabela 9 – Especificações do hidróxido de alumínio C-30

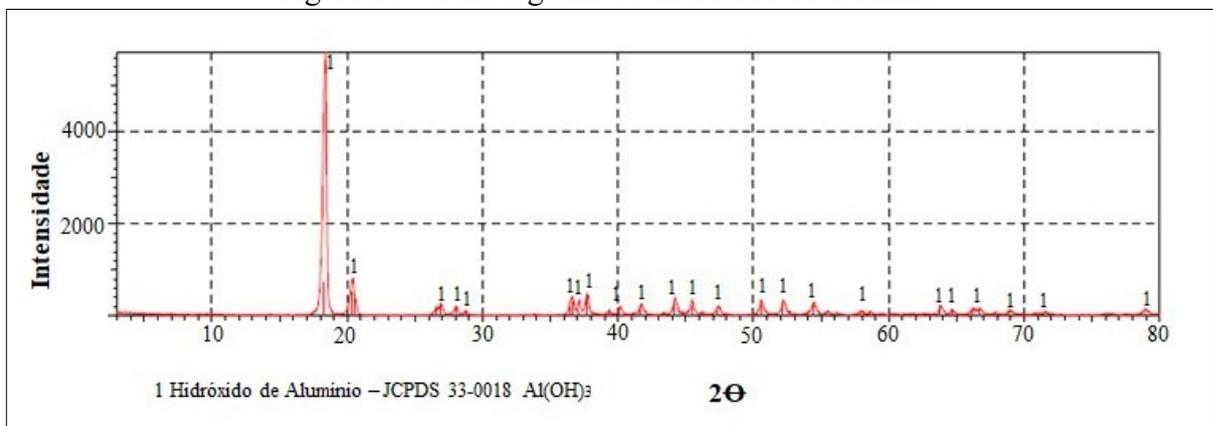
Análise Química		
Características	Especificação /*Típico	Resultado
Al ₂ O ₃	Mínimo 63,8	64,9
SiO ₂	Máximo 0,044	0,007
Fe ₂ O ₃	Máximo 0,034	0,010
Na ₂ O Total	Máximo 0,36	0,33
Ácidos Insolúveis	Máximo 0,10	0,02
Umidade (110 °C)	Máximo 0,50	0,05
P.F. (110 – 1000 °C)	34,0 – 35,0	34,8
Distribuição Granulométrica		
+ # 100 – (%)	Máximo 20,0	1,8
+ # 200 – (%)		74,4
+ # 325 – (%)	Mínimo 90,0	97,0
D50 – (µm)		100,4

Fonte: Alcoa do Brasil (2022)

A Figura 21, abaixo, apresenta os resultados do ensaio de DRX do hidróxido de alumínio C-30 utilizado neste trabalho. É possível observar uma estrutura predominantemente cristalina, típica da gibbsite.

A escolha por utilizar o hidróxido de alumínio, apesar de o mesmo ser cristalino, deve-se ao fato de que este material é solúvel em soluções de NaOH e KOH, sendo este fator de extrema importância para que o material seja reativo. Testes de solubilidade com soluções de NaOH e KOH foram realizados com o hidróxido de alumínio e com o óxido de alumínio e os resultados demonstraram que o óxido de alumínio, apesar de ser totalmente amorfo, é insolúvel, enquanto que o hidróxido de alumínio é solúvel.

Figura 21 – Difratoograma do hidróxido de alumínio



Fonte: Autora

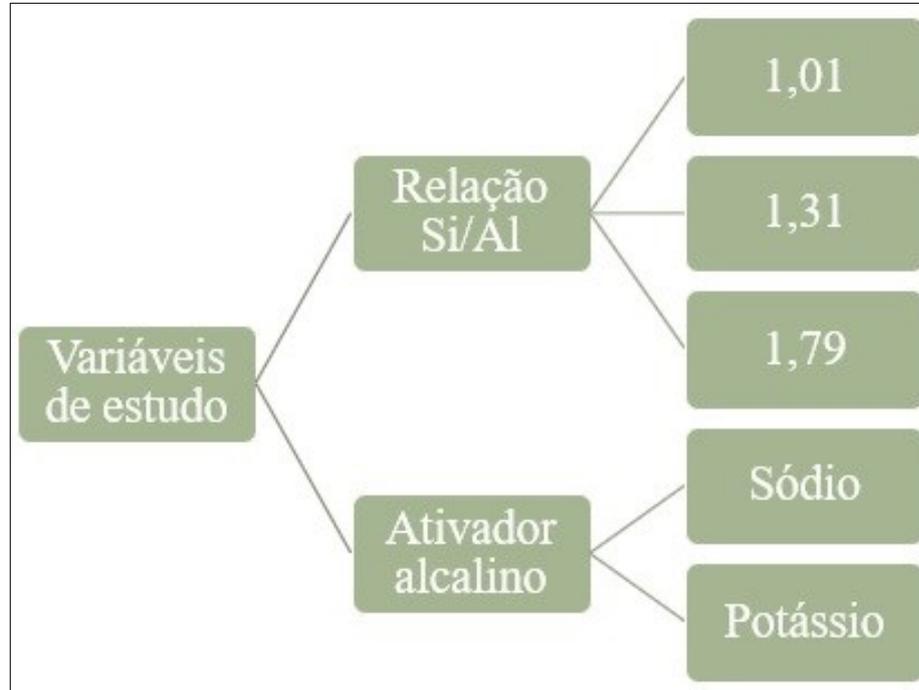
3.2 MÉTODOS

A metodologia deste trabalho está ilustrada pelos Fluxogramas apresentados nas Figuras 22 e 23, na sequência.

O trabalho consistiu no estudo da influência da relação Si/Al e do ativador alcalino em pastas geopoliméricas submetidas a elevadas temperaturas. Foram produzidas pastas geopoliméricas com os ativadores alcalinos à base de sódio e de potássio. A escolha por estes ativadores se deu devido ao fato de serem os mais utilizados na produção de geopolímeros. Para cada ativador, foram produzidas 3 (três) formulações, sendo variadas nestas a relação Si/Al. As formulações foram definidas como F1S, F2S, F3S, F1K, F2K e F3K, sendo as relações Si/Al 1.01, 1.31 e 1.78, respectivamente, conforme ilustrado na Tabela 10, a seguir. As letras S e K representam a ativação do material sendo sódio e potássio, respectivamente. Portanto, as variáveis desta pesquisa são a relação Si/Al, 3 níveis (1.01, 1.31 e 1.78) e o tipo de ativador alcalino, em 2 níveis (hidróxido de sódio com silicato de sódio e hidróxido de potássio com silicato de potássio).

Foram produzidas 6 composições de pastas geopoliméricas, considerando uma terceira variável de resposta, a temperatura, utilizando 23 (ref), 500, 700, 900, 1100 e 1200 °C.

Figura 22 – Fluxograma com as variáveis de estudo do projeto experimental



Fonte: Autora

Tabela 10 – Formulações de estudo

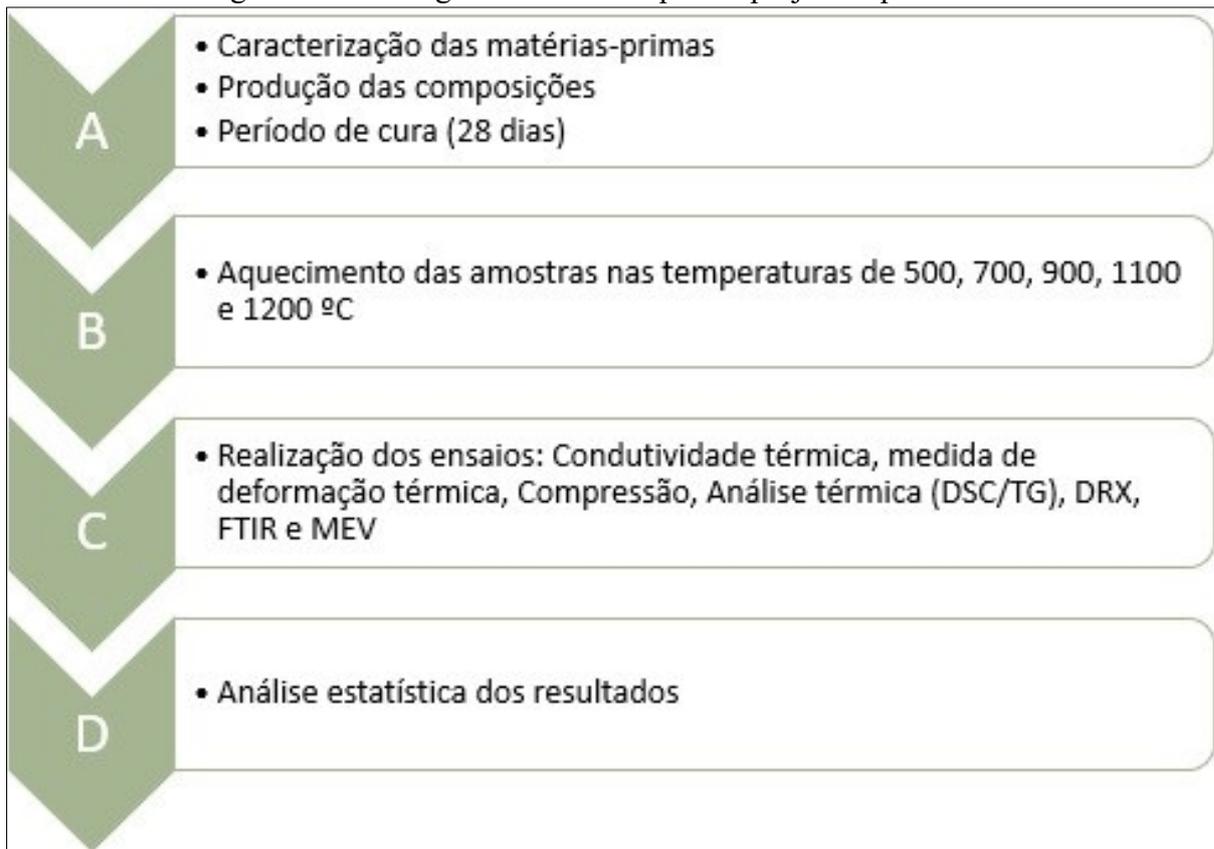
Formulação	Ativados com sódio (%)			Ativados com potássio (%)		
	F1S	F2S	F3S	F1K	F2K	F3K
Metacaulim	40,5	40,5	40,5	40,5	40,5	40,5
Silicato	52	52	52	52	52	52
Hidróxido	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Hidróxido de alumínio	20	10	0	20	10	0
Relações molares						
Formulação	F1S	F2S	F3S	F1K	F2K	F3K
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,03	2,63	3,58	2,03	2,63	3,58
Si/Al	1,01	1,31	1,79	1,01	1,31	1,79
Na/Al	0,56	0,72	1,00	-	-	-
K/Al	-	-	-	0,46	0,59	0,82
Relações mássicas – Água/Precursor						
Formulação	F1S	F2S	F3S	F1K	F2K	F3K
Ativados com sódio	0,55	0,66	0,83	-	-	-
Ativados com potássio	-	-	-	0,52	0,62	0,78

Fonte: Autora

Para cada temperatura de estudo (23, 500, 700, 900, 1100 e 1200 °C), de cada formulação, foram moldados 4 corpos de prova cilíndricos, com dimensões de 2,5 cm x 3,5 cm (diâmetro x altura), utilizados para os ensaios.

A execução do planejamento experimental (etapas descritas anteriormente) foi dividida conforme descrito no Fluxograma da Figura 23:

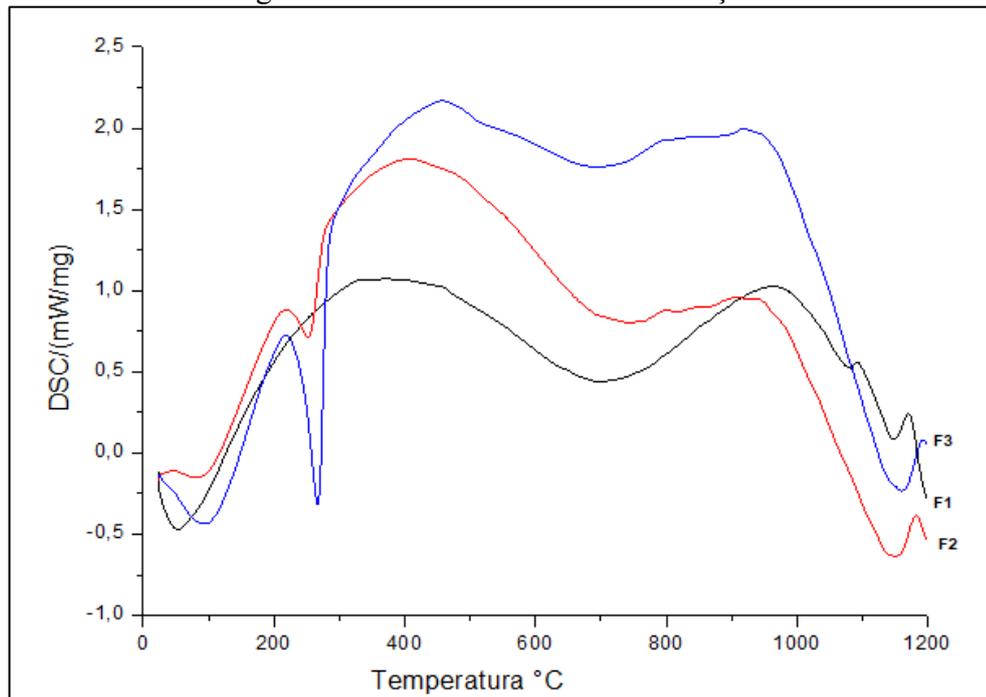
Figura 23 – Fluxograma com as etapas do projeto experimental



Fonte: Autora

Para determinar as temperaturas de aquecimento a serem adotadas neste trabalho, foram realizados ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em amostras moldadas das formulações F1, F2 e F3 ativadas com potássio. A Figura 24, na sequência, ilustra os resultados de DSC das composições geopoliméricas. Por meio desta, é possível observar que, com o incremento de temperatura, ocorrem picos endotérmicos e exotérmicos em várias temperaturas no intervalo entre 100 e 1200 °C. Desta forma, foram adotadas as temperaturas de 500, 700, 900, 1100 e 1200 °C para este estudo, em comparação com as amostras a temperatura ambiente (20 °C), tendo em vista que a análise de DSC (Figura 24) apresenta indicações de picos endotérmicos e exotérmicos em algumas destas temperaturas, estabeleceu-se, a partir dos 500 °C, um intervalo de 200 graus.

Figura 24 – Análise DSC das formulações



Fonte: Autora

3.2.1 Produção das pastas geopoliméricas

O preparo das amostras seguiu as seguintes etapas:

- a) dissolução do hidróxido no silicato com o auxílio de um agitador magnético pelo período de 5 minutos para garantir que todos os reagentes estivessem totalmente misturados. Após dissolver o hidróxido no silicato, a solução permaneceu em descanso para garantir o resfriamento e que todas as misturas ocorressem nas mesmas condições de temperatura (20 °C). Este controle da temperatura foi feito por meio de um termômetro e, somente após as soluções atingirem esta temperatura, é que os demais procedimentos de mistura foram executados;
- b) estando a solução em temperatura ambiente padronizada nesta pesquisa (23 °C), esta foi colocada no misturador mecânico. Foram adicionados os sólidos no líquido (Metacaulim + Hidróxido de alumínio na solução ativadora) e misturados por 5 minutos. Após todos os materiais estarem devidamente misturados, o agitador permaneceu ligado por mais 05 minutos para garantir a homogeneização da mistura. O tempo total de cada mistura no agitador mecânico foi de 10 minutos;
- c) os corpos de prova foram moldados e vibrados para compactação. Após a moldagem, os corpos de prova foram mantidos cobertos com a própria tampa do

molde em temperatura constante de 40 °C (com a finalidade de manter uma temperatura constante em todas as amostras) por três dias, para que não se perdesse água no início do processo de geopolimerização. Em seguida, os mesmos foram descobertos (efetuada a retirada das tampas dos moldes) e permaneceram por mais 10 dias nos moldes na mesma temperatura, sendo posteriormente desmoldados, permanecendo na temperatura constante de 40 °C até completarem a idade de 28 dias para, posteriormente, dar-se início ao aquecimento e caracterização das composições;

- d) o aquecimento foi realizado em um forno da marca Forte Lab. A taxa de aquecimento adotada foi de 3 °C/minuto, de acordo com a recomendação da Rilem TC129MHT, que regulamenta os métodos de ensaios para propriedades mecânicas do concreto em altas temperaturas (RILEM, 2000). Após atingir a temperatura especificada, as amostras permaneceram no patamar por mais 30 minutos, conforme Tempo mínimo Requerido de Resistência ao Fogo (TRRF) – NBR 15.200 (ABNT, 2012), sendo o forno desligado após esse período. O forno foi aberto após um período de 24 horas (padronizado), pois não era possível abri-lo em temperaturas acima de 150 °C devido ao risco de danificar o mesmo. As temperaturas de exposição utilizadas nas composições foram 23 °C (Referência), 500, 700, 900, 1100 e 1200 °C.

3.2.2 Ensaio laboratoriais

3.2.2.1 Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica de caracterização de materiais usada para determinar a estrutura atômica e molecular de um cristal. É baseada na interação de um feixe de raios X e os elétrons dos átomos componentes de uma matéria. O processo consiste na incidência de raios X em uma determinada amostra, sendo que o feixe, ao entrar na estrutura da amostra, difrata em diversas direções específicas, de acordo com cada estrutura e seus planos. Através da detecção dos fótons difratados, é possível medir os ângulos e as intensidades dos feixes difratados. Um cristalógrafo pode produzir uma imagem tridimensional da densidade de elétrons dentro do cristal. A partir desta densidade de elétrons, as posições médias dos átomos no cristal podem ser determinadas, bem como suas ligações químicas.

Para a realização do ensaio de difração de raios X (DRX), o equipamento utilizado foi da marca Shimadzu, modelo XRD 6000, operando a 25 kV e 25 mA, com radiação de $\text{CuK}\alpha$, ângulo de varredura θ de 3° a 80° , passo de 0,02 e tempo de contagem de 0,6 s por passo, ou seja, $2^\circ/\text{min}$. O objetivo deste ensaio foi analisar a presença de fases cristalinas presentes nas amostras. As mesmas foram moídas e preparadas em pó passante, na peneira malha 200 mesh.

Para analisar os resultados, foi necessário calcular o comprimento das ondas por meio da Lei de Bragg.

$$n\lambda = d \sin\theta$$

Onde:

n = número inteiro

λ = comprimento de onda

d = distância interplanar do cristal

θ = ângulo de incidência do feixe

Os materiais cristalinos apresentam um padrão difratométrico característico, o que permite a sua identificação por meio das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados. Após expor as pastas geopoliméricas às diferentes temperaturas, utilizando a técnica de difração de raios X, foi possível observar em cada faixa de temperatura estudada as transformações, desaparecimentos e aparecimentos de novas fases cristalinas nas amostras. Para isso, os ângulos 2θ foram calculados e, posteriormente, as fases encontradas com base no banco de dados do cartão *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

O ensaio foi realizado após o aquecimento e ensaio de compressão. As amostras foram moídas em um moinho de bolas e peneiradas até atingirem diâmetros passantes na peneira 200 mesh. Na sequência, foram pesadas, embaladas e identificadas para serem analisadas.

3.2.2.2 Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

De acordo com Leite (2008), a espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) estuda as vibrações dos átomos das moléculas de um determinado material no momento em que este recebe a incidência de radiação. O espectro de

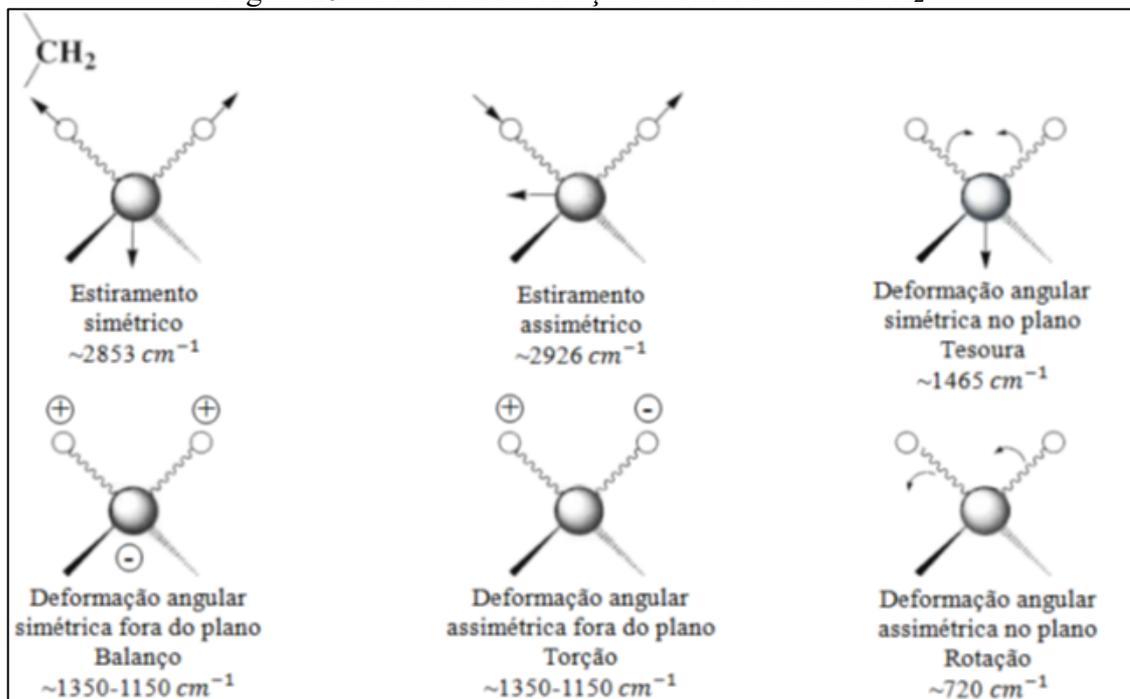
infravermelho é obtido por meio da determinação da radiação incidente, absorvida a uma determinada energia.

Cada tipo de ligação possui uma vibração específica que ocorre no momento em que a molécula absorve a energia incidida com a mesma frequência da molécula original da amostra. Nem todas as moléculas conseguem absorver a energia infravermelha. Para que isso ocorra, as moléculas precisam que o momento dipolar sofra uma variação durante a vibração (LEITE, 2008).

Existem dois principais tipos de vibrações moleculares, sendo estas a axial e a angular. A vibração axial caracteriza-se por um movimento rítmico ao longo do eixo de ligação, sendo que a distância entre átomos aumenta ou diminui. Já a vibração angular consiste na mudança no ângulo da ligação entre ligações de um átomo em comum ou no movimento de um grupo de átomos em relação ao restante da molécula, sem movimento dos átomos em relação um ao outro. Assim, a vibração angular pode ser no plano (simétrica/tesoura e assimétrica/rotação) e fora do plano (simétrica/balanço e assimétrica/torção) (LUZ, 2018).

A Figura 25 apresenta os modelos de vibrações que podem ocorrer em moléculas de CH₂.

Figura 25 – Modelo de vibração das moléculas de CH₂



Fonte: Luz (2018)

A Figura 26, a seguir, apresenta um esquema do processo de análise de uma amostra por FTIR.

Figura 26 – Esquema do processo de FTIR



Fonte: Thermo Nicolet (2001 *apud* LEITE, 2008)

A energia infravermelha é emitida por uma fonte de corpo negro que passa por uma fenda. Esta controla a quantidade de energia que será transmitida para o outro lado. O feixe após ser regulado no interferômetro incide na amostra. Ao incidir na amostra os feixes podem ser absorvidos fazendo com que as moléculas da amostra vibrem ou pode ser repellido. Durante o processo é utilizado um detector que irá fazer as leituras das frequências específicas de energia características de cada amostra que absorveu energia e repassar para um servidor que faz a representação gráfica dos sinais captados, onde através dos picos obtidos no ensaio é possível caracterizar que tipo de ligação está presente na amostra (LEITE, 2008).

Para encontrar as possíveis ligações químicas decorrentes do processo de geopolimerização, bem como a influência da temperatura, foram realizadas análises de FTIR. Uma pequena quantidade de brometo de potássio (KBr) e de uma amostra em pó, de cada formulação, foram colocadas em um molde e, logo após, prensadas para produzir a amostra a ser examinada. O equipamento utilizado para o ensaio foi um espectrômetro da marca Shimadzu e modelo I Raffinity-1S. Por meio deste ensaio foi possível estudar a influência das variáveis de estudo deste trabalho na microestrutura das pastas geopoliméricas.

O preparo da amostra ocorreu após aquecimento e ensaio de compressão, onde as amostras fraturadas foram moídas em um moinho de bolas até atingirem diâmetros passantes na peneira 200 mesh, embaladas e identificadas para serem analisadas.

3.2.2.3 *Análise térmica*

Este ensaio foi realizado nas amostras de referência (temperatura ambiente - 23°C). A análise térmica do material foi realizada por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA e DTG). Estas foram realizadas em um intervalo de temperatura de 20 a 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de ar sintético. O equipamento utilizado foi da marca Netzsch, modelo STA 449 F3 Júpiter. A partir da curva DSC picos endotérmicos e exotérmicos foram apresentados, indicando transições de fase do material em função do aumento da temperatura.

O DSC possibilita ver os processos físicos e químicos que estão presentes na amostra envolvendo variação de energia bem como as possíveis indicações de mudanças de fases. Com o TGA foi possível conhecer as alterações que o aquecimento provocou nas amostras, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquiriram composição fixa e constante, ou ainda, a temperatura em que começam a decompor. Foi possível determinar a perda de massa ocorrida nestas transições.

Estas análises foram de grande importância para, inicialmente, já verificar se as diferentes pastas geopoliméricas produzidas com as diferentes variáveis de estudo deste trabalho apresentavam comportamentos térmicos distintos. Foi possível verificar a influência das variáveis deste trabalho na perda de massa e também nas possíveis indicações de mudanças ou surgimento de novas fases que podem ocorrer nas diferentes temperaturas.

O preparo da amostra ocorreu após aquecimento e ensaio de compressão, onde as amostras fraturadas foram moídas em um moinho de bolas até atingirem diâmetros passantes na peneira 200 mesh, embaladas e identificadas para serem analisadas.

3.2.2.4 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizado para verificar a porosidade e microestrutura em geral de cada formulação. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura ZEISS modelo EVO MA10.

Este ensaio serviu para complementar todos os demais e ajudar no entendimento dos resultados encontrados. Por meio deste foi possível visualizar e analisar as características morfológicas dos materiais antes e após aquecimento, bem como as mudanças microestruturais que ocorreram em cada faixa de temperatura.

O preparo da amostra consistiu em coletar um pedaço da amostra fraturada e analisada a superfície de fratura no equipamento.

3.2.2.5 Deformação térmica

Foi realizada a leitura das medidas (diâmetro e comprimento) de todas as composições, sendo 04 corpos de prova por formulação para cada temperatura antes e após o aquecimento utilizando um paquímetro com capacidade de leitura de 200 mm, resolução de 0,01 mm e exatidão de $\pm 0,02$ mm. Tendo posse destas medidas, foi possível calcular a retração nas amostras por diferença de volume.

3.2.5.6 Aspecto visual

Foi realizada a análise visual das amostras, sendo registradas as fotografias antes e após o aquecimento. Além disso, foram identificadas as fissuras, mudança de coloração das amostras após exposição a cada nível de temperatura.

3.2.2.6 Condutividade térmica

A condutividade térmica é uma técnica não destrutiva que quantifica a capacidade de os materiais conduzirem o calor. Cada material possui sua condutividade térmica, sendo esta influenciada por vários fatores, tais como a porosidade do material e estrutura interna.

O ensaio de condutividade térmica foi realizado nos corpos de prova em temperatura ambiente, antes do aquecimento. O equipamento utilizado foi um C-THERM TH 130041 pertencente ao Laboratório Nanotec da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), que utiliza o Método da Técnica de Fonte de Plano Transitório Modificado (MTPS) para a medição. O ensaio consiste em basicamente quantificar o calor transmitido no material por unidade de tempo. A unidade de condutividade térmica é o watt por metro e por kelvin.

Antes de realizar o ensaio foi necessário preparar os corpos de prova. Para isso, os mesmos foram mantidos em um dessecador a vácuo. Este procedimento foi realizado para padronizar as amostras e evitar qualquer influência no ensaio. Em cada corpo de prova foram realizadas cinco leituras. O ensaio foi realizado em 4 corpos de prova de cada formulação com dimensões de 2,5 cm x 3,5 cm (diâmetro x altura).

3.2.2.7 Resistência à compressão axial

A determinação da resistência à compressão axial foi realizada de acordo com a NBR 7.215 (ABNT, 2019), em corpos de prova cilíndricos (2,5 x 3,5) mm, aos 28 dias, e em uma máquina universal de ensaios Emic DL10000, com velocidade de deformação de 1 mm/min. Para a leitura dos dados, foi utilizado o *software* Test Script (TESC). Para realização deste ensaio as amostras foram retificadas em uma cortadora de precisão para remover qualquer imperfeição da superfície.

O ensaio de compressão foi realizado nas amostras após exposição às diferentes temperaturas já citadas, sendo ensaiados 04 corpos de prova por formulação para cada temperatura analisada. Por meio deste foi possível detectar a influência da temperatura nas pastas geopoliméricas produzidas. Foi possível verificar qual o comportamento mecânico residual destas com diferentes relações Si/Al.

Com os resultados do ensaio de compressão foi possível também constatar qual o melhor ativador, do ponto de vista de comportamento termomecânico para as pastas geopoliméricas expostas às altas temperaturas.

O ensaio de resistência à compressão foi o primeiro a ser realizado após o aquecimento. A partir dos corpos de prova rompidos foram preparadas as amostras para os demais ensaios. Para cada formulação e para cada nível de temperatura foram rompidos 4 corpos de prova.

3.2.3 Análise estatística dos dados

Foi realizada uma análise estatística de variância (ANOVA) para verificar se as diferenças encontradas nos resultados foram significativas. Foi adotado um nível de confiança de 95 %. A partir da Anova foram, por exemplo, determinadas quais foram as variáveis que mais influenciaram em um determinado comportamento. Também por meio desta análise estatística pode ser identificado se existe uma interação das variáveis no comportamento, e assim determinar quais foram as melhores combinações de variáveis para a obtenção de um resultado satisfatório, ou mesmo para explicar se há interações antagônicas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Na Tabela 11, podem ser observadas as fases cristalinas encontradas nas composições entre 23 e 1200 °C.

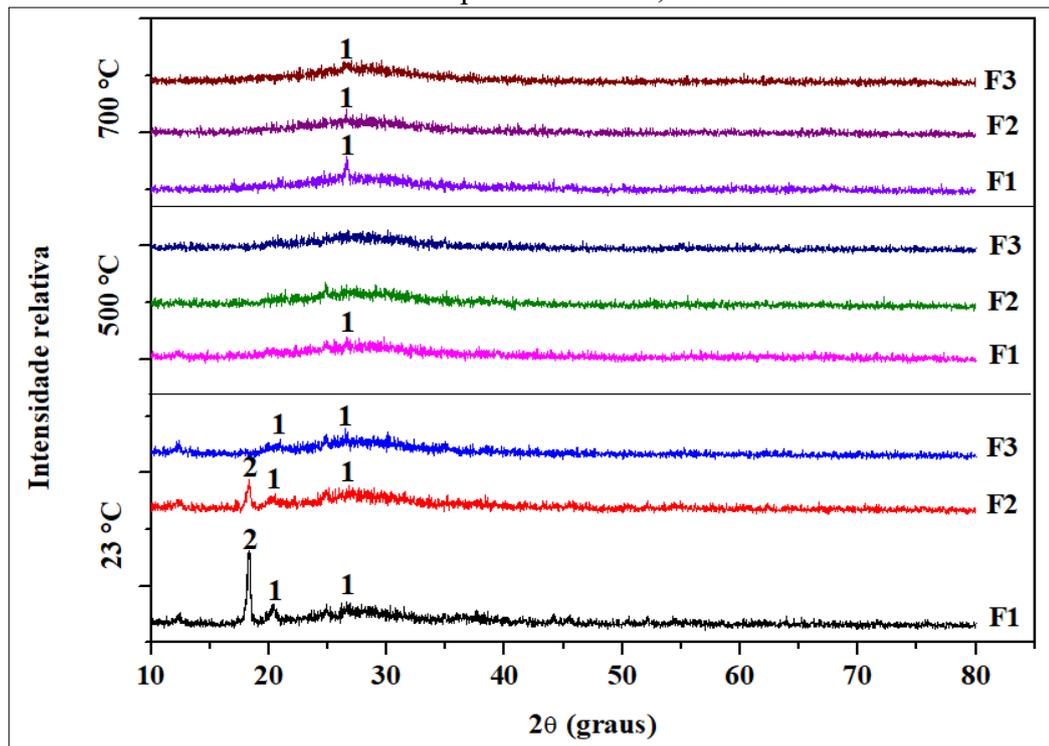
Tabela 11 – Identificação dos compostos químicos realizado por DRX

Nº	Material	Fórmula
1	Quartzo (JCPDS Card 46 - 1045)	SiO ₂
2	Hidróxido de Alumínio (JCPDS Card 33 – 0018)	Al(OH) ³
3	Leucita (JCPDS Card 38 – 1423)	KAlSi ₂ O ₆
4	Nefelina (JCPDS Card 35 – 0424)	NaAlSiO ₄

Fonte: Autora

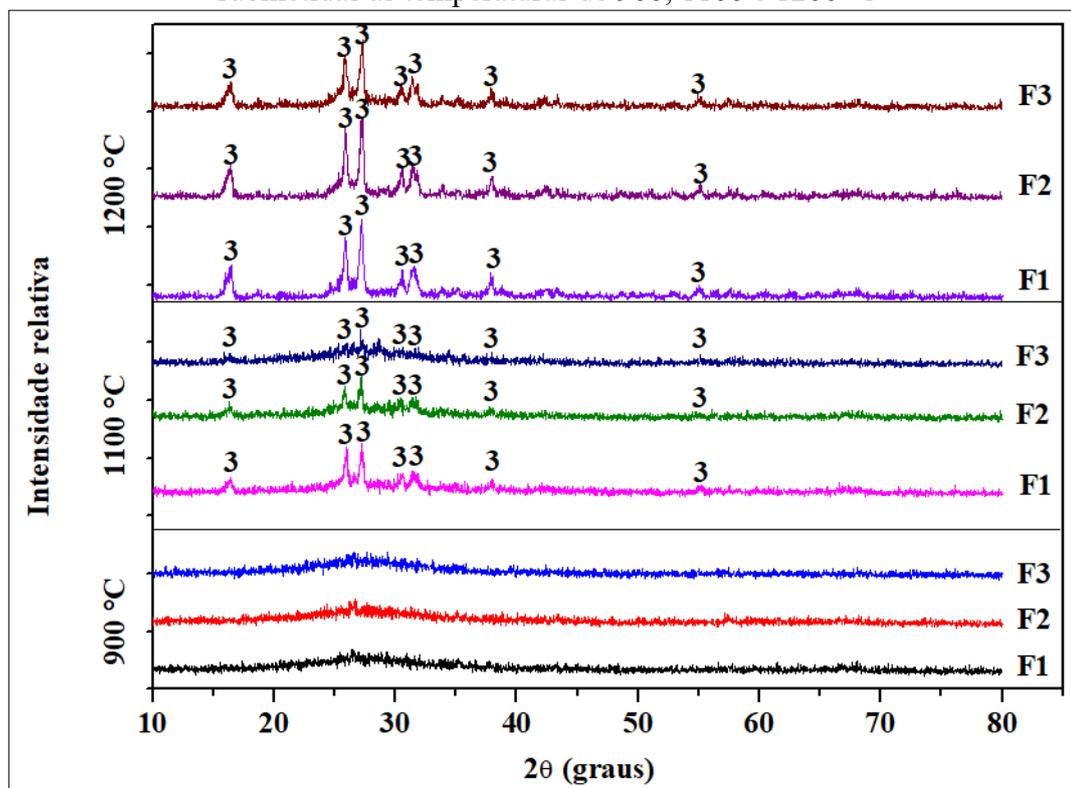
As Figuras 27, 28, 29 e 30 ilustram os resultados de difração de raios X para as amostras ativadas com potássio (ativador 1) e sódio (ativador 2), respectivamente, quando submetidas às temperaturas de 23, 500, 700, 900, 1100 e 1200 °C.

Figura 27 – Resultados de difração de raios X para as amostras ativadas com potássio e submetidas às temperaturas de 23, 500 e 700 °C



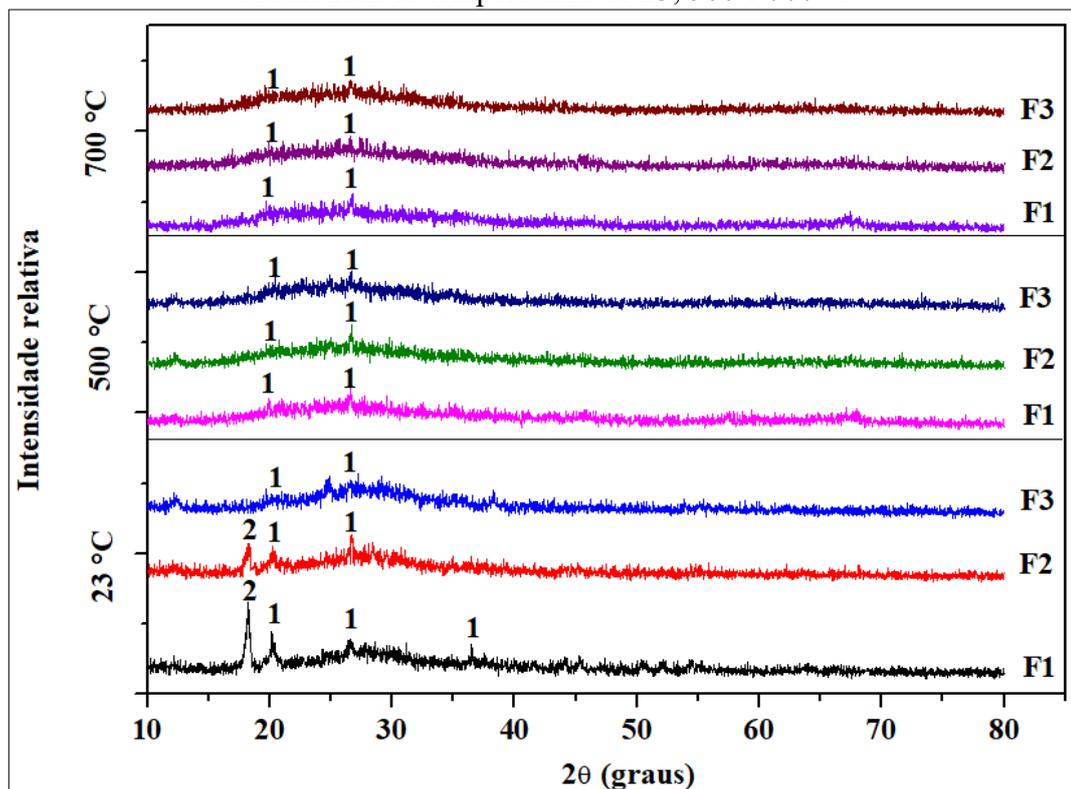
Fonte: Autora

Figura 28 – Resultados de difração de raios X para as amostras ativadas com potássio e submetidas às temperaturas de 900, 1100 e 1200 °C



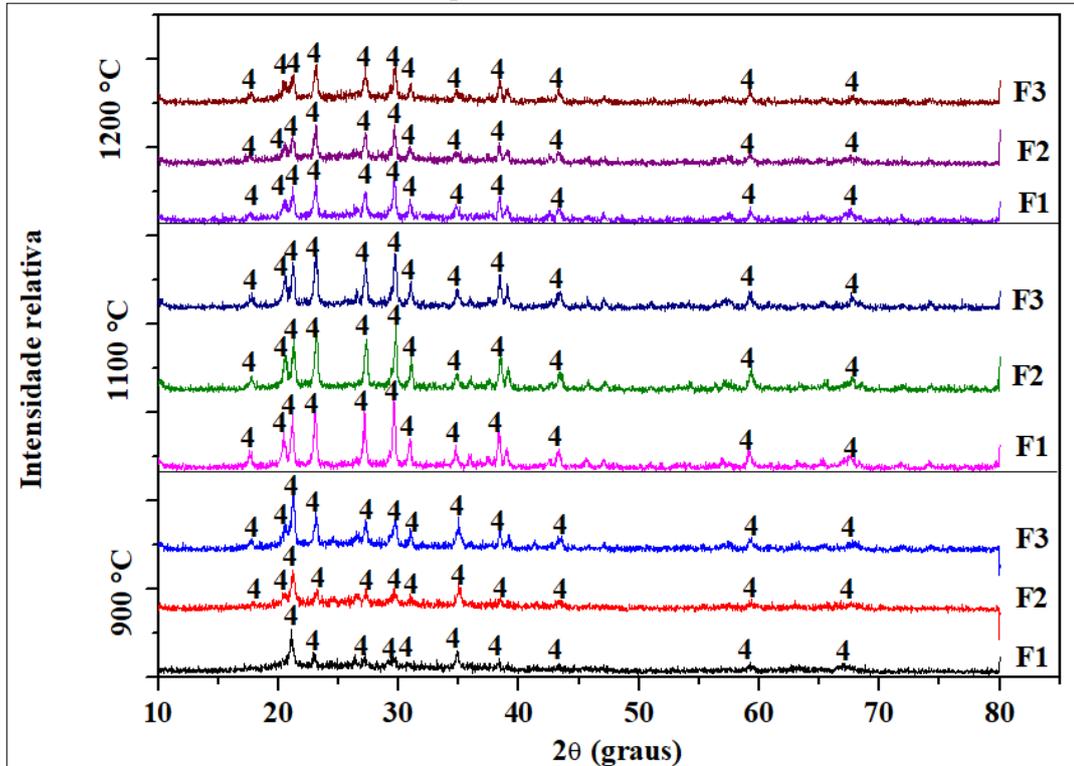
Fonte: Autora

Figura 29 – Resultados de difração de raios X para as amostras ativadas com sódio e submetidas às temperaturas de 23, 500 e 700 °C



Fonte: Autora

Figura 30 – Resultados de difração de raios X para as amostras ativadas com sódio e submetidas às temperaturas de 900, 1100 e 1200 °C



Fonte: Autora

Conforme pode ser visualizado nas Figuras 27 e 29, em temperatura ambiente (23 °C) as pastas geopoliméricas apresentaram basicamente estrutura amorfa, apesar de continuarem com alguns picos cristalinos na F1, que é a formulação com menor relação Si/Al (1.01). Os referidos picos correspondem ao quartzo (SiO_2) e Hidróxido de Alumínio ($\text{Al}(\text{OH})^3$) e podem ser justificados por uma possível presença de impurezas no material. De acordo com Fletcher *et al.* (2005), quanto maior a relação de Si/Al, menor a presença de picos cristalinos e maior o halo amorfo do material entre 20 e 30°.

Nas regiões próximas aos valores 2Θ entre 20 e 30° identificou-se a presença de região amorfa em todas as misturas. Segundo Provis, Lukey e Van Deventer (2005), o aparecimento desta região ocorre se houver processo de geopolimerização, independente das condições de cura e síntese ou da escolha da matéria-prima. Para os autores, esta é a principal característica do difratograma de raios X do geopolímero.

No entendimento de Yun-Ming *et al.* (2016), o amplo halo amorfo correspondente aos aluminossilicatos amorfos que constituem a fase ligante da matriz geopolimérica e contribuem para a resistência dos geopolímeros. Lizcano *et al.* (2012) afirmam que o ângulo central do halo depende da relação Si/Al e que o aumento desta relação leva à sua redução. Duxson, Lukey e Van Deventer (2006) também citam que há um deslocamento do halo para

ângulos menores quanto maior a relação Si/Al do geopolímero. Este fenômeno demonstra que a distância entre os átomos aumenta com a elevação da relação Si/Al, diminuindo a densidade do geopolímero.

Ao analisar a influência dos diferentes ativadores alcalinos, em temperatura ambiente, aparentemente não foram visualizadas diferenças nos padrões de difração de raios X. Provis (2006) afirma que o tipo de ativador alcalino não altera a composição mineralógica do geopolímero, assim como a característica principal do DRX apresentada por esse material, que é a presença de halo amorfo centrado em $2\theta = 27^\circ - 29^\circ$.

Com o aumento da temperatura para 500 e 700 °C é possível observar que o geopolímero se torna mais amorfo, ocorrendo o desaparecimento das fases cristalinas de quartzo (SiO₂). É possível dizer que nessas temperaturas a estabilidade química microestrutural está mantida. Ao analisar as amostras nas temperaturas de 900, 1100 e 1200 °C, observa-se que nas composições ativadas com potássio, a estrutura permanece amorfa até a temperatura de 900 °C. No entanto, em 1100 e 1200 °C são observadas fases cristalinas de leucita (KAlSi₂O₆) formadas na menor relação Si/Al (1.01). Para as composições ativadas com sódio, a estrutura permanece amorfa em 500 e 700 °C, sendo que já é possível observar a presença de fases cristalinas correspondentes a nefelina (NaAlSiO₄) a partir de 900 °C, para a formulação com maior relação Si/Al (1.79).

Observa-se que ocorreu um deslocamento do halo amorfo para ângulos menores a 1200 °C das amostras da formulação F1 ativadas com potássio e aquecidas a 1200 °C. Este fenômeno pode indicar uma reorganização no nível microestrutural dos geopolímeros que pode estar relacionada a um rearranjo ou fluxo das espécies atômicas de Si e Al presentes na estrutura do gel K-A-S-H. Para Villaquirán-Caicedo e Gutiérrez (2018), em 1200 °C, ocorre a densificação do geopolímero devido à sinterização do material originando assim uma estrutura de caráter cristalino, sendo que, no presente trabalho, essa densificação foi observada em temperaturas inferiores a 1200 °C.

Os estudos de Duxson *et al.* (2007) mostraram, ainda, a formação de fases cristalinas para geopolímeros de metacaulim sujeitos à exposição a temperaturas elevadas. Nessa pesquisa, o efeito da mudança do ativador alcalino também foi estudado e, com base nos resultados, ficou evidenciado que, independentemente do tipo de ativador alcalino, as quantidades de fases cristalinas formadas diminuíram com o aumento da relação Si/Al do geopolímero.

Nas composições ativadas com potássio, a partir da temperatura de 1100 °C, observa-se a presença da fase leucita (KAlSi₂O₆). Esse mesmo comportamento foi

observado nos estudos de He *et al.* (2011), onde os autores submeteram geopolímeros ativados com potássio a diferentes temperaturas, sendo que a partir de 950 °C os autores encontraram fases de leucita. Em 1025 °C uma quantidade significativa de cristais de leucita foi observada. A temperatura inicial de cristalização da leucita verificada por He *et al.* (2011) foi mais baixa do que a observada por Bell, Driemeyer e Kriven (2009), que relataram formação a partir de 1050 °C.

Em pesquisa realizada por Kohout e Koutnik (2020), os autores submeteram as composições geopoliméricas ativadas com potássio a temperaturas de 200, 400, 600, 800, 1000 e 1200 °C, perceberam que os padrões de raios X não revelaram quaisquer mudanças nas fases amorfas até a temperatura de 1000 °C, e, entre 1000 °C a 1200 °C os espectros de DRX revelaram a presença de leucita.

A leucita também foi encontrada por Perera e Trautman (2005), onde os geopolímeros ativados com potássio foram aquecidos até a temperatura de 1400 °C, sendo observadas fases amorfas até 800 °C e aparecimento das fases calcita e leucita como fases principais entre 1000 e 1400 °C. Sakkas *et al.* (2014) também observaram que sistemas geopoliméricos ativados com potássio, e ricos em alumina, podem formar em altas temperaturas a fase refratária leucita, que possui ponto de fusão em aproximadamente 1693 °C.

Esses resultados corroboram com os encontrados na pesquisa. Nas composições geopoliméricas ativadas com sódio, a partir da temperatura de 900 °C, seguida de 1100 °C e 1200 °C, é possível verificar a presença da fase cristalina nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Esta fase que foi recristalizada em alta temperatura pode ser a causa das expansões e retrações que ocorreram com as amostras geopoliméricas ativadas com sódio e aquecidas nas temperaturas a partir de 900 °C, concordando com os resultados obtidos por Lahoti *et al.* (2018). Segundo os autores, o aparecimento desta fase pode causar rachaduras na matriz do geopolímero, além de mudanças estruturais ou rearranjo correspondentes à transformação parcial do gel de aluminossilicato amorfo em semicristalino ou estrutura cristalina, ou ainda, provocar a deterioração das propriedades mecânicas.

O mesmo comportamento pode ser observado nos estudos desenvolvidos por Elimbi *et al.* (2014) onde a nefelina apareceu com maior intensidade a 900 °C. É possível perceber que houve uma pequena variação na intensidade dos picos quando comparadas às amostras estudadas a 900 °C, com as de 1100 °C e 1200 °C.

O conhecimento sobre as mudanças de fases dos geopolímeros em altas temperaturas torna-se fundamental para se compreender as propriedades termo mecânicas. Diante dos resultados observados nas Figuras 27, 28, 29 e 30, pode-se afirmar que as amostras

geopoliméricas produzidas e aquecidas às temperaturas de 500, 700, 900, 1100 e 1200 °C apresentaram estabilidade química em altas temperaturas. Ao analisar o comportamento térmico dos geopolímeros produzidos com os ativadores à base de potássio e à base de sódio, nas temperaturas acima dos 900 °C, é possível constatar a formação das fases leucita (formada em 1200 °C) e nefelina (formada em 900 °C), respectivamente.

No trabalho de Barboza e Mackenzie (2003) foi observado que os geopolímeros exibem estabilidade térmica, mantendo sua estrutura amorfa até o início de fusão em 1300 °C para os ativados com sódio e 1400 °C para os ativados com potássio.

Estudos realizados por outros pesquisadores (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2010) relatam a influência da alcalinidade inicial no comportamento térmico dos geopolímeros. Para os autores, quanto menor a alcalinidade inicial, maior é a resistência térmica, devido ao aumento da temperatura de início de cristalização que ocorre com a redução da alcalinidade. Desta forma, relatam que a alcalinidade inicial determina a taxa de ativação alcalina e regula o desenvolvimento da resistência à compressão.

Ainda sobre tais estudos, os pesquisadores afirmam que o ativador alcalino, assim como o grau em que este é absorvido pelos produtos de reação, será fundamental para a determinação das propriedades dos geopolímeros em altas temperaturas, como, por exemplo, a temperatura de início de recristalização e sinterização, bem como, a quantidade de sinterização viscosa (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2010).

Diante dos resultados apresentados é possível afirmar que a temperatura não influencia na estabilidade cristalina das composições, pois foi constatado que as amostras permanecem amorfas até temperaturas próximas a 1000 °C, cristalizando a leucita e nefelina, nesse intervalo de temperatura.

4.2 ESPECTROSCOPIA AO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As Figuras 31, 32, 33 e 34 mostram os resultados de espectroscopia ao infravermelho das amostras ativadas com potássio e sódio, submetidas às temperaturas de 23, 500, 700, 900, 1100 e 1200 °C.

É possível perceber que as formulações (F1, F2 e F3), ativadas com potássio e ativadas com sódio, apresentaram bandas de absorção entre 3400 a 3500 cm^{-1} ,

características de alongamento das moléculas de grupos O-H e H-O-H, sendo uma indicação de água gerada dos produtos de hidratação (ABDEL-GAWWAD; ABO-EL-ENEIN, 2016). Essas bandas indicam a presença de H₂O formado por meio de ligações fracas localizadas na superfície do material ou presentes nas cavidades estruturais das amostras (ELIMBI *et al.*, 2014).

Tanto nas amostras ativadas com potássio, quanto nas amostras ativadas com sódio em todas as temperaturas analisadas foram identificados picos nas bandas ente 2300 e 2350 cm⁻¹. Segundo Ramos *et al.* (2018) e Kumar e Kumar (2013) bandas entre 2950 e 2360 cm⁻¹ são atribuídas a deformações angulares das moléculas de O-H e H-O-H também oriundas tipicamente de água estrutural.

Também foram identificadas bandas localizadas entre 1630 e 1640 cm⁻¹, que representam vibrações de flexão entre ligações H-O-H (ABDEL-GAWWAD; ABOEL-ENEIN, 2016). Estudos de Davidovits (2015) afirmam que o intervalo de 1600 a 1670 cm⁻¹ corresponde às vibrações do grupo de OH. Vassalo (2013) também cita que este intervalo de banda, juntamente com as bandas próximas a 3400 cm⁻¹, é caracterizado por grupos de baixa absorção, e a intensidade dos picos é dada com base na concentração de sódio e potássio.

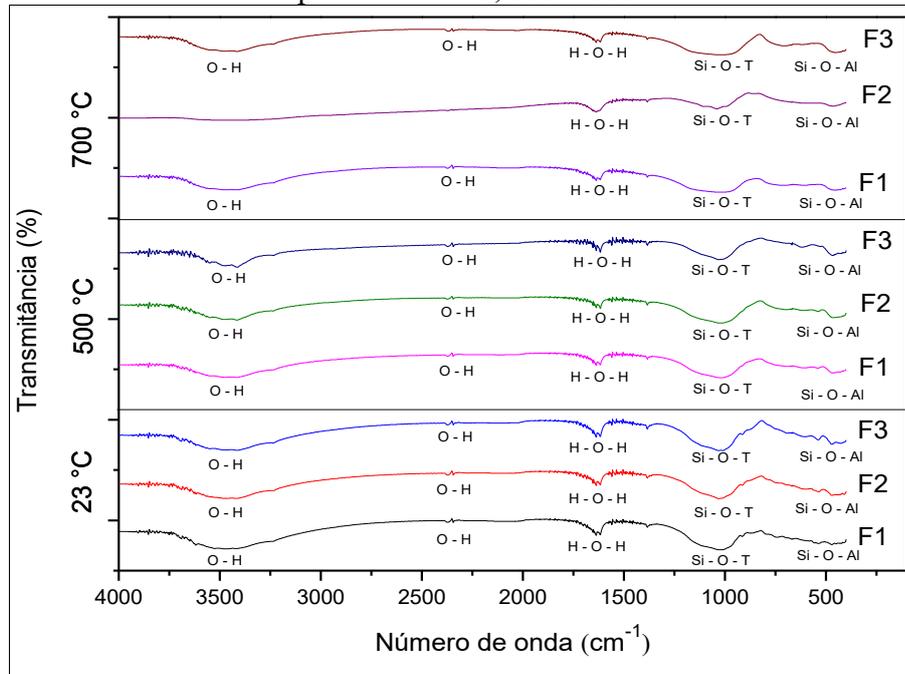
Os espectros das amostras mostram que as bandas encontradas na região de 1000 e 1020 cm⁻¹ correspondem a ligações de alongamento assimétrico de Si-O-T, onde T pode ser Al ou Si (VAN JAARVELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1997; HANUMANANAIK; REDDY; SUBRAMANIAM, 2022).

Vassalo (2013) indica em seus estudos, que faixas próximas a 1020 cm⁻¹ indicam materiais ricos em sílica, dissolução do ativador e formação da fase gel, além de afirmar que independente do material amorfo, estas bandas em torno de 1000 cm⁻¹ são características da presença de grande quantidade de material cristalino, e que o deslocamento da banda é característico também pela formação de zeólitas com precursores de aluminossilicatos desordenados. Esta faixa é indicada por Davidovits (2015) em seus estudos, como alongamentos assimétricos de ligações de Si-O-T, banda esta característica da geopolimerização, ou seja, caracteriza-se como uma impressão digital da matriz da amostra (KOMNITSAS; ZAHARAKI, 2007).

As bandas existentes entre 460 a 500 cm⁻¹ correspondem às ligações Si-O e Si-O-Al respectivamente (DAVIDOVITS, 2015), corroborando com os estudos de Vassalo (2013), que afirma que bandas em torno de 454 cm⁻¹ indicam ligações entre os tetraedros de sílica e alumina.

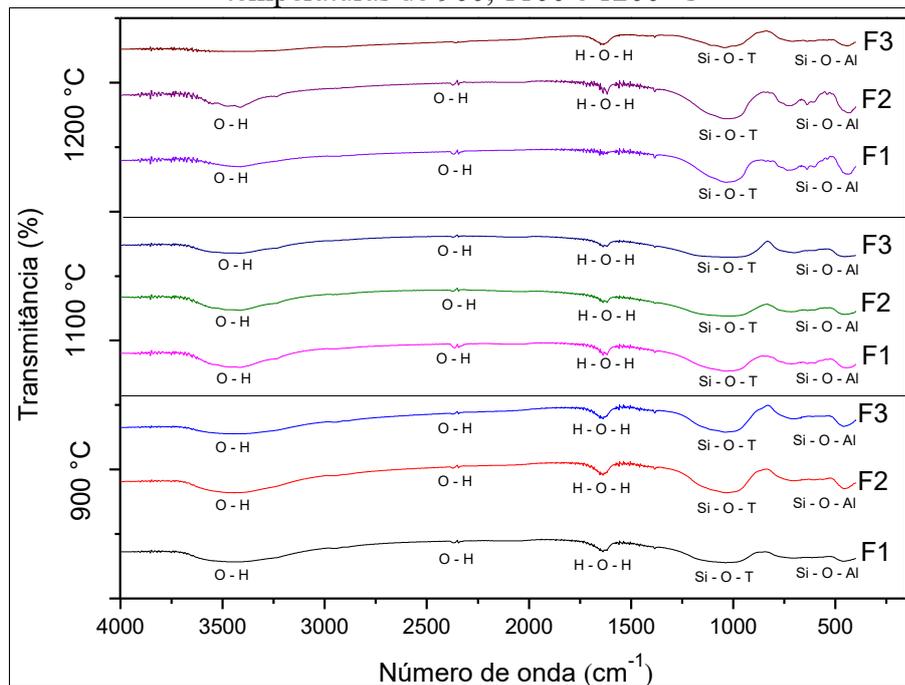
A formação de nefelina observada através de DRX nas amostras geopoliméricas ativadas com sódio foi confirmada pelo aparecimento de picos em torno de 450 e 675 cm^{-1} e uma banda em 1080 cm^{-1} nos espectros de FTIR (LAHOTI *et al.*, 2018).

Figura 31 – FTIR das amostras geopoliméricas ativadas com potássio e submetidas às temperaturas de 23, 500 e 700 °C



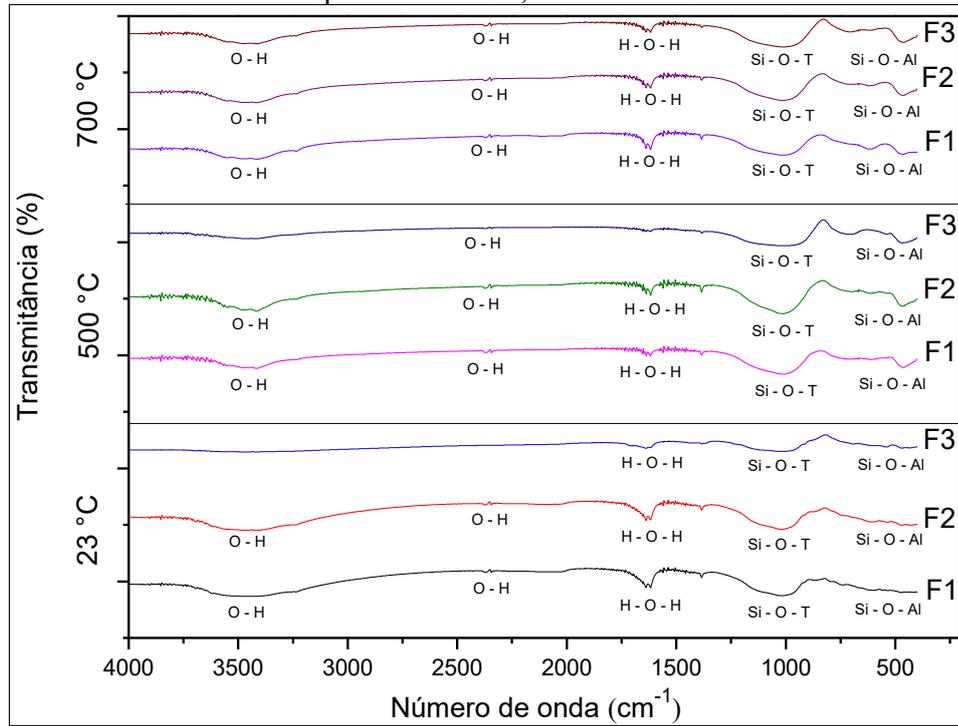
Fonte: Autora

Figura 32 – FTIR das amostras geopoliméricas ativadas com potássio e submetidas às temperaturas de 900, 1100 e 1200 °C



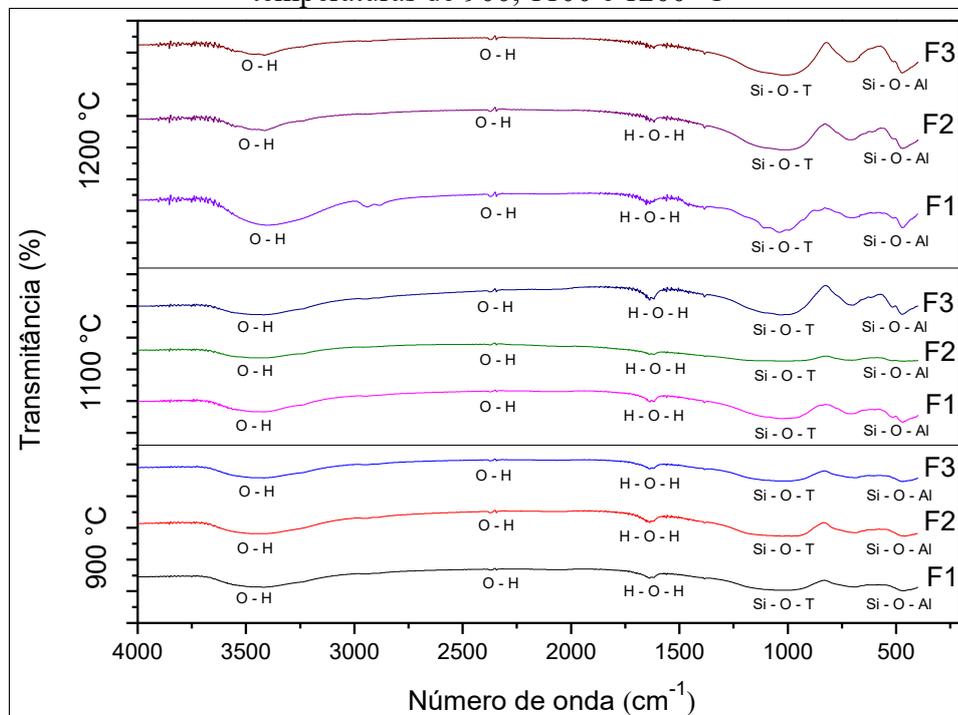
Fonte: Autora

Figura 33 – FTIR das amostras geopoliméricas ativadas com sódio e submetidas às temperaturas de 23, 500 e 700 °C



Fonte: Autora

Figura 34 – FTIR das amostras geopoliméricas ativadas com sódio e submetidas às temperaturas de 900, 1100 e 1200 °C



Fonte: Autora

Lahoti *et al.* (2018) estudaram os espectros de análise FTIR do metacaulim puro, bem como da matriz geopolimérica anterior e posterior a temperatura elevada para corpos

de prova geopoliméricos. A banda de extensão assimétrica chave para a ligação T–O–T – em que T é igual a “Sílica” ou “Alumina”, no metacaulim precoce pode ser observada em 1054 cm^{-1} . A referida banda se contraiu e se transferiu para comprimentos de onda mais longos de 957 , 961 e 970 cm^{-1} para misturas de geopolímeros devido ao processo de geopolimerização.

Nos estudos de Kljajević *et al.* (2017) o geopolímero a 600 °C mostrou perdas na força das ligações Si–O–Na indicando as cadeias de reticulação de um polímero. Como a química dos geopolímeros não foi alterada nessa exposição de temperatura, o sódio (Na) foi delimitado muito provavelmente na forma de NaAlSiO_4 . A ação térmica dos corpos de prova de geopolímero a temperatura de 900 °C induziu alterações perceptíveis no contexto de sua morfologia, bem como na química dos corpos de prova, manifestada como a perda de O_2 e Na. Ou seja, as unidades de sialato e siloxo mostraram-se deficientes em O_2 . Além disso, foi uma fase de formação de cristal de nefelina.

De modo geral, ao analisar os espectros de FTIR do presente estudo, é possível afirmar que a temperatura não influenciou na estabilidade das ligações químicas dos geopolímeros estudados, bem como os resultados encontrados corroboram com a literatura. Quando comparadas às formulações mantidas à temperatura ambiente e as submetidas ao aumento da temperatura, perceberam-se diferenças mínimas entre as intensidades das bandas, o que pode sugerir que as cadeias moleculares mais fortes não foram afetadas após a submissão das formulações à alta temperatura.

Também não foram observadas diferenças nas ligações químicas formadas para os diferentes ativadores alcalinos, bem como para as diferentes relações Si/Al. A presença de H–O–H em altas temperaturas pode ser explicada por uma possível absorção de água do ambiente no momento do preparo da amostra.

4.3 TERMOGRAVIMETRIA (TGA/DTG)

A perda de massa de um geopolímero durante o aquecimento causa a deterioração do material (KLIMA *et al.*, 2022).

Apresentadas na sequência, as Figuras 35 e 36 permitem observar os resultados da termogravimetria da formulação F1 com menor relação Si/Al (1,01) das amostras geopoliméricas ativadas com potássio e sódio respectivamente. Já as Figuras 37 e 38 representam a formulação F2 com relação Si/Al 1,31 ativadas com potássio e sódio respectivamente. As Figuras 39 e 40 ilustram os resultados das formulações F3 com a maior

relação Si/Al (1,78) ativadas com potássio e sódio. A Tabela 12 apresenta um resumo da variação de massa ocorrida durante o ensaio de termogravimetria para todas as formulações e todas as temperaturas.

De modo geral, é possível perceber que, para as amostras referência (23 °C), são observadas menores reduções de massa para as composições ativadas com potássio em comparação com as composições ativadas com sódio, sendo, em média, 18 % e 25 %, respectivamente.

Nas composições de referência (23 °C) a perda de massa significativa ocorreu até 500 °C, após esta temperatura as amostras não apresentam perdas de massa significativas até 1200 °C. Para as demais formulações, previamente aquecidas, observam-se perdas de massa relativamente baixas, podendo estarem associadas à absorção de umidade do material após o aquecimento.

A perda de massa está associada à perda de água presente nas amostras. Segundo Rahier *et al.* (1996) e Davidovits (2015), a perda de massa pode ser dividida em períodos distintos, sendo primeiramente associada à perda de água livre presente na estrutura que ocorre de forma rápida e a temperaturas abaixo de 100 °C, assim explicando os picos endotérmicos encontrados em todas as amostras em torno de 100 °C. Esta perda de água não apresenta influências significativas sobre a estabilidade dimensional do material. Até 300 °C ocorre a evaporação da água presente em pequenos poros da estrutura (RAHIER *et al.*, 1996). Acima de 300 °C, a perda de massa é atribuída à desidroxilação da água quimicamente ligada, presente principalmente nas moléculas de Si-OH (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009).

Tabela 12 – Resumo dos resultados de termogravimetria (sinal - indica redução de massa e o sinal + indica aumento de massa)

Formulação	VARIÇÃO DE MASSA (%) – TERMOGRAVIMETRIA (TGA)					
	Temperatura de exposição (°C)					
	23	500	700	900	1100	1200
F1K	-17,9	-7,9	-5,3	-6,1	-0,9	+0,6
F2K	-18,8	-9,5	-8,5	-5,6	-2,2	-3,0
F3K	-17,3	-7,3	-4,5	-5,8	-1,2	-3,3
F1S	-24,1	-5,8	-4,6	-3,1	-0,5	+0,8
F2S	-22,9	-7,4	-4,0	-0,8	-0,9	-0,2
F3S	-28,0	-6,3	-1,9	-0,8	+0,4	-0,9

Fonte: Autora

Figura 35 – Termogravimetria da formulação F1 (Si/Al 1,01) ativadas com potássio

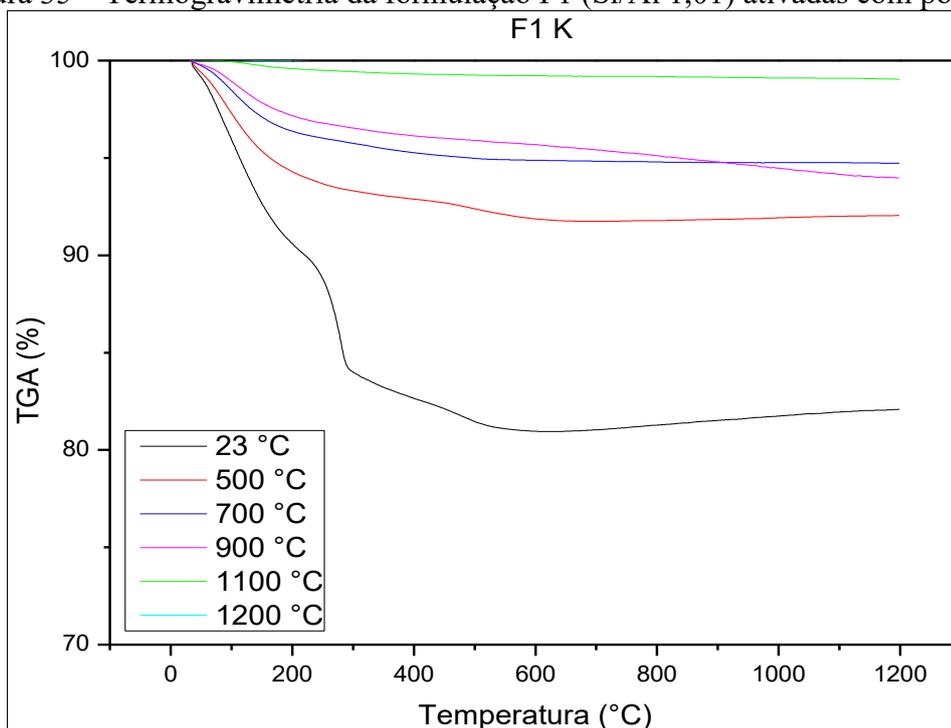
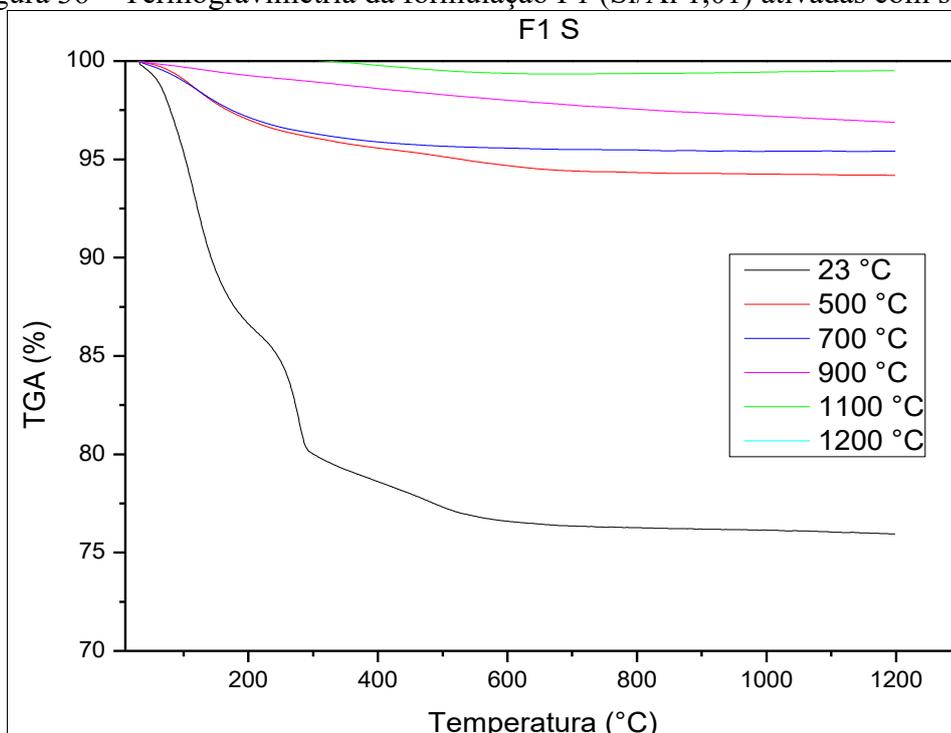


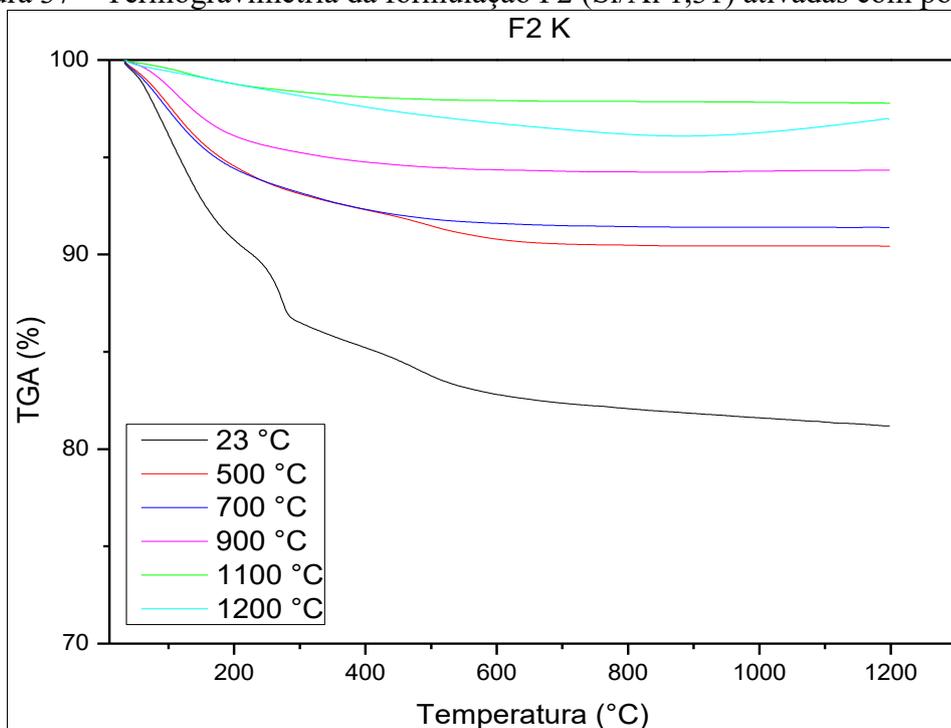
Figura 36 – Termogravimetria da formulação F1 (Si/Al 1,01) ativadas com sódio



Na formulação F2 com relação Si/Al 1,31 para as composições de referência (23 °C) observa-se, nas Figuras 35 e 36, que as composições ativadas com sódio perderam mais massa do que as amostras ativadas com potássio, sendo 23 % e 19 % para sódio e potássio,

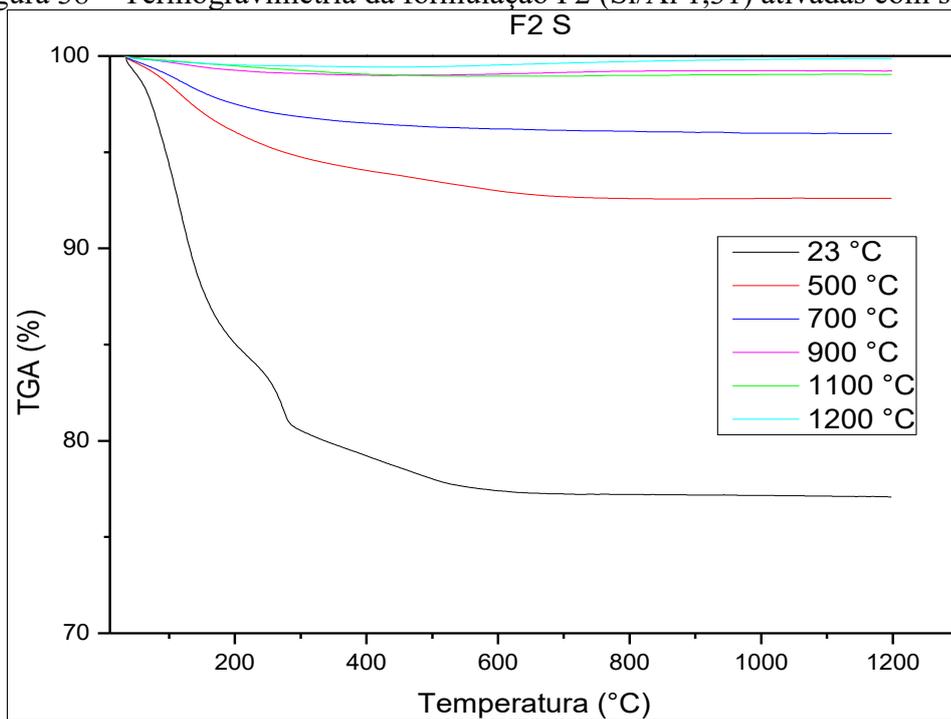
respectivamente. Contudo, ao analisar as composições aquecidas nas temperaturas de 900, 1100 e 1200 °C, observa-se que as composições ativadas com potássio apresentaram perda de massa superior às composições ativadas com sódio.

Figura 37 – Termogravimetria da formulação F2 (Si/Al 1,31) ativadas com potássio



Fonte: Autora

Figura 38 – Termogravimetria da formulação F2 (Si/Al 1,31) ativadas com sódio



Fonte: Autora

Figura 39 – Termogravimetria da formulação F3 (Si/Al 1,78), sendo a) ativadas com potássio

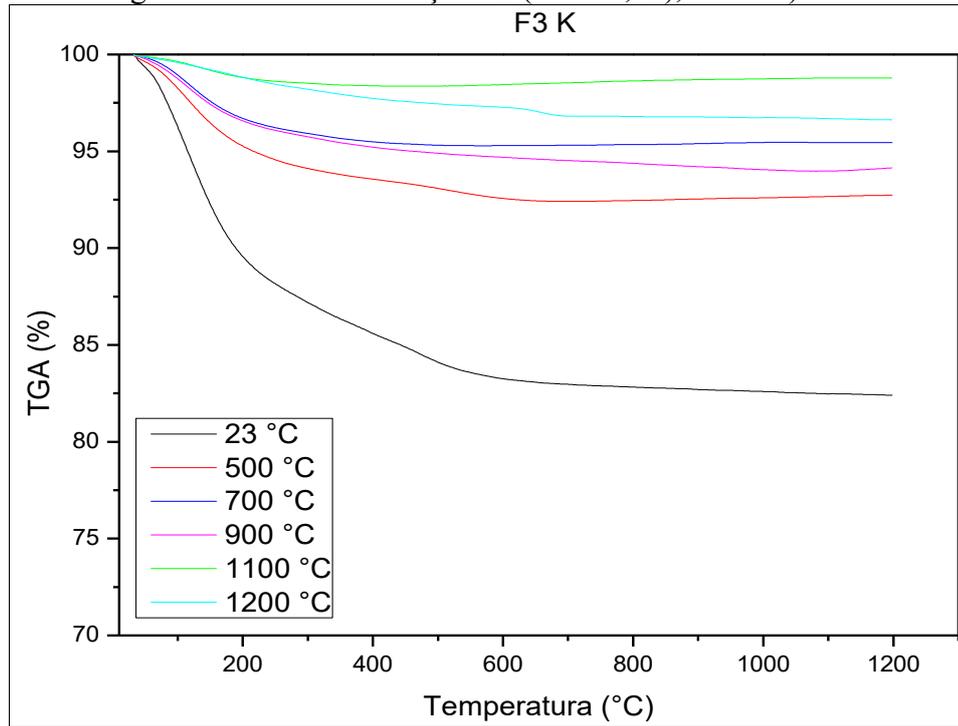
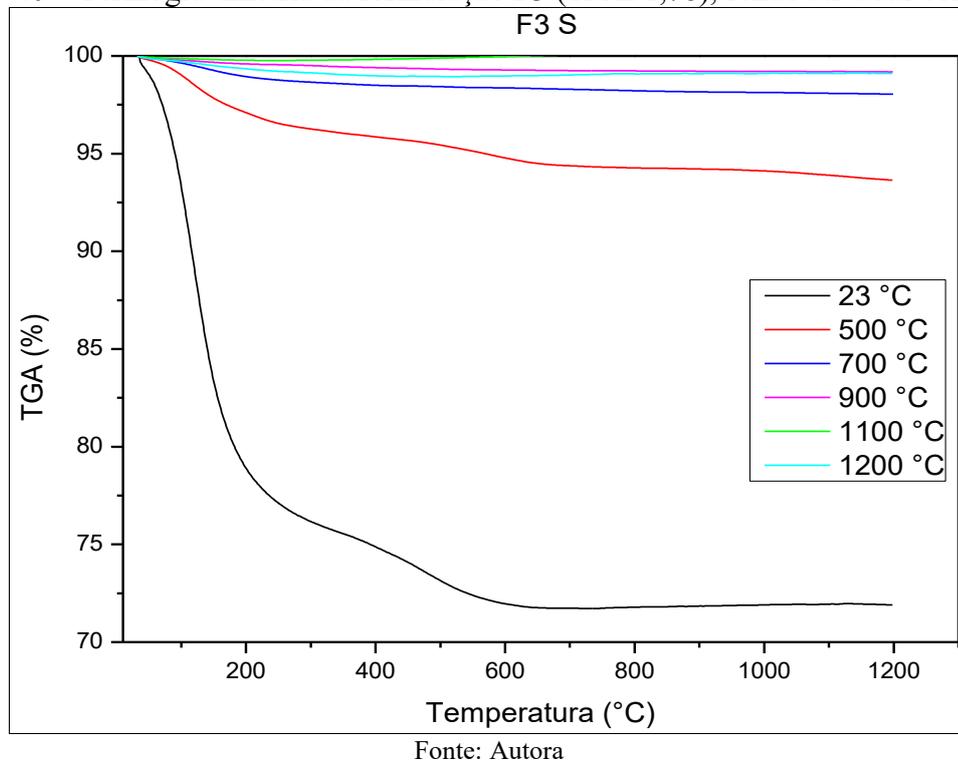


Figura 40 – Termogravimetria da formulação F3 (Si/Al 1,78), sendo ativadas com sódio



Conforme verificado nas Figuras 35, 36, 37, 38, 39 e 40, as perdas de massa das composições geopoliméricas são maiores para as amostras ativadas com potássio do que para as amostras ativadas com sódio, nas temperaturas de 500, 700, 900, 1100 e 1200 °C, exceto

para a temperatura de referência (23 °C) que apresentou maior redução, sendo 28 % para sódio e 17 % para potássio.

Em todas as composições, 80% da perda de massa ocorreu até 200 °C confirmando estudos já realizados (BARBOSA, MACKENZIE, 2003; DUXSON *et al.*, 2007; KONG; SANJAYAN; SAGOE-CRENTSIL, 2008). Acima da temperatura de 700 °C houve estabilização, pois a água que fica no geopolímero é fortemente ligada na reação (PROVIS *et al.*, 2009).

Sarker, Kelly e Yao (2014) registraram que as perdas médias em uma massa dos concretos geopoliméricos foram de 4,8 % após a exposição à temperatura de 1000 °C. A microestrutura do geopolímero manteve-se consistentemente estável e compacta após exposição a temperatura elevada através do fogo. No entanto, a perda de resistência deveu-se principalmente à deformação formulada pelos crescimentos diferenciais entre os agregados e a matriz do geopolímero.

Os estudos e pesquisas de Pan, Sanjayan e Collins (2014) foram responsáveis por resultados de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais em geopolímeros. O geopolímero sofreu perda de massa com o aumento da temperatura. Foi observado redução de massa média de 10,1 % após a exposição à temperatura para o geopolímero. Uma taxa comparativamente mais alta de perda de massa foi monitorada entre a temperatura ambiente até cerca de 250°C. A perda de massa que ocorreu nesta faixa de temperatura foi de quase 80 % das perdas de peso. A referida perda de peso pode ser acompanhada pelas perdas de água combinada e adsorvida em gel tipo N-A-S-H. Além da exposição à temperatura de 250°C, houve uma perda de peso incessante até 550°C, no entanto, a taxa de perda de peso diminuiu sensivelmente. Esta perda de peso pode ser atribuída por condensação ou polimerização à descarga de água.

Nos estudos de Albidah *et al.* (2022) a perda de massa está principalmente relacionada com a perda de água livre, adsorvida e quimicamente ligada por evaporação. A decomposição de compostos hidratados e não hidratados em temperaturas acima de 400 °C também contribuiu para a perda de peso, explicando a alta perda de peso observada pelos autores nas misturas quando expostas a 600 °C em comparação com as misturas aquecidas a temperaturas mais baixas.

Para He, Dai e Wang (2020) dois efeitos são responsáveis pela perda de massa dos geopolímeros em alta temperatura, que são a evaporação da água e a desidroxilação. Materiais geopoliméricos endurecidos contêm água física, água química e hidroxila. Cada tipo de água evapora em diferentes faixas de temperatura. A água física e a água química evaporam entre 20

e 100°C e entre 100 e 300°C, respectivamente, enquanto os grupos hidroxila evaporam a temperaturas acima de 300°C.

Para Hanumananaik, Reddy e Subramaniam (2022), o aquecimento do geopolímero é responsável pelo dano físico do mesmo. O dano físico está intimamente relacionado à perda de massa e estrutura dos poros. Segundo os autores, até 200°C, a perda de massa está associada à perda de água do sistema. O dano físico induzido no material depende do teor inicial de água. O dano adicional induzido pela pressão de vapor devido à umidade na matriz do geopolímero resulta em um aumento da porosidade. A porosidade adicional é criada na faixa de 100 nm. Há também um aumento no teor de gel geopolimérico com temperatura de até 200°C. O efeito combinado de danos físicos e geopolimerização adicional resulta em uma diminuição da resistência.

Na faixa de temperatura entre 200°C e 600°C, a perda de massa e a taxa de redução de resistência foi quase constante em todas as amostras ensaiadas por Hanumananaik, Reddy e Subramaniam (2022). Eles justificam que as mudanças de fase e a decomposição do gel NASH entre 200°C e 600°C produzem uma diminuição consistente na resistência à compressão em todas as amostras.

Ao final, Hanumananaik, Reddy e Subramaniam (2022) concluem que os resultados do estudo indicam claramente que o dano físico no geopolímero até 200°C é produzido pela pressão de vapor da conversão de água livre no geopolímero em vapor. O nível de dano físico depende da estrutura do poro, no entanto, também é determinado pela taxa de aumento de temperatura. Um acúmulo de pressão de vapor significativamente maior é esperado para um aumento de temperatura mais rápido, resultando em maiores danos. Há também um aumento na geopolimerização até 200°C, o que contribui para um ganho de resistência. As inconsistências no ganho de resistência relatadas na literatura até 200°C estão, portanto, relacionadas aos diferentes regimes de aquecimento, resultando em diferentes níveis de danos ao material.

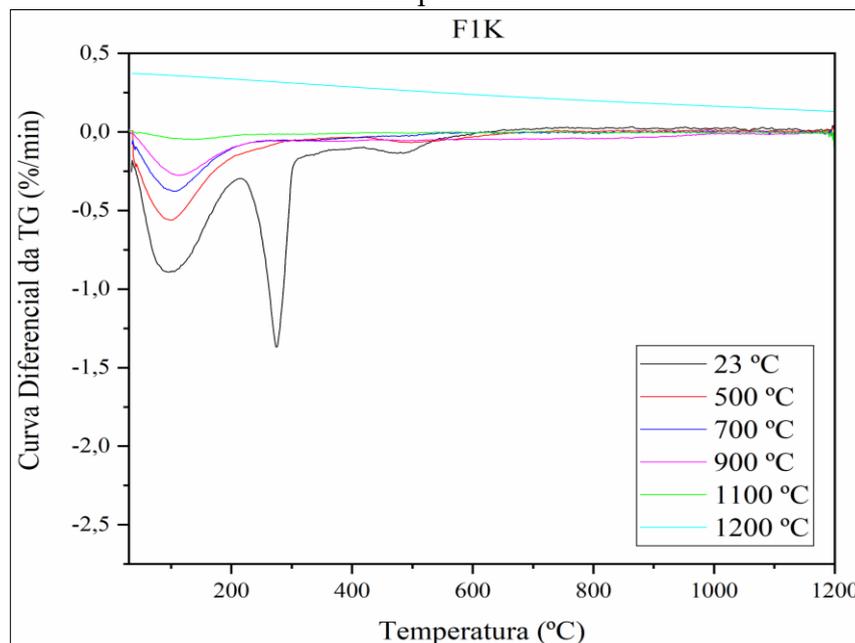
Para Salih *et al.* (2022), após aquecimento, a estabilidade termofísica da forma e das dimensões dos geopolímeros pode ser atribuída a duas razões principais. A primeira razão é o sistema de poros esféricos gerado na matriz durante a mistura no estado fresco que se desenvolveu e se acumulou após exposição a temperaturas elevadas. Este sistema de poros permite que a água vaporizada seja liberada após a exposição às temperaturas elevadas para ser evacuada para fora da massa da amostra e evitar o dano que se espera que seja causado pela pressão interna. A pressão interna de vapor aumentará continuamente com o aumento da temperatura, atingindo gradualmente seu nível ótimo e produzindo tensões térmicas. Este

processo é conhecido como o “fenômeno do efeito vapor” que faz com que o corpo de prova seja danificado e colapse quando não há sistema de escape na matriz mais densa.

Para Klima *et al.* (2022), a estrutura dos poros é formada durante a formação do gel e o aquecimento leva à evaporação da água acumulada nos poros e canais. A conectividade dos poros permite o transporte de água através da matriz e, assim, reduz a fragmentação em altas temperaturas. No outro caso, a alta tensão nas paredes dos poros durante a transferência de água não ligada causa o colapso dos poros e o desenvolvimento de fissuras de retração. Durante a formação do gel, os grandes poros são preenchidos e a rede Si-O-Al (cadeias e ramificações) é formada, esta estrutura porosa tem um caráter principalmente mesoporo. Poros largos que não são preenchidos são macroporos. Para os autores, a microestrutura do gel e a morfologia dos poros afetam o potencial de fragmentação do geopolímero em alta temperatura.

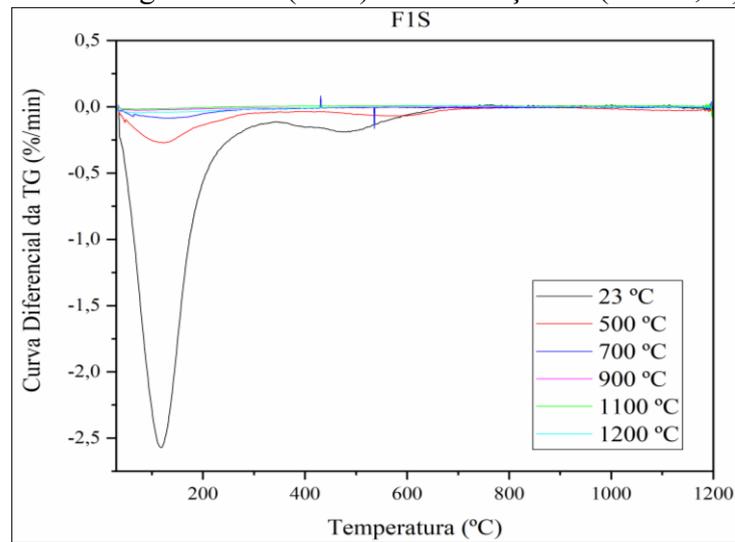
Na sequência, as Figuras 41 e 42 permitem observar os resultados da derivada da termogravimetria (DTG) da formulação F1 com menor relação Si/Al (1.01) das amostras geopoliméricas ativadas com potássio e sódio, respectivamente. Já as Figuras 43 e 44 representam a DTG da formulação F2 com relação Si/Al 1.31 ativadas com potássio e sódio, respectivamente. As Figuras 45 e 46, por sua vez, ilustram os resultados da DTG das formulações F3 com a maior relação Si/Al (1.78) ativadas com potássio e sódio, respectivamente.

Figura 41 - Derivada da Termogravimetria (DTG) da formulação F1 (Si/Al 1,01) ativadas com potássio



Fonte: Autora

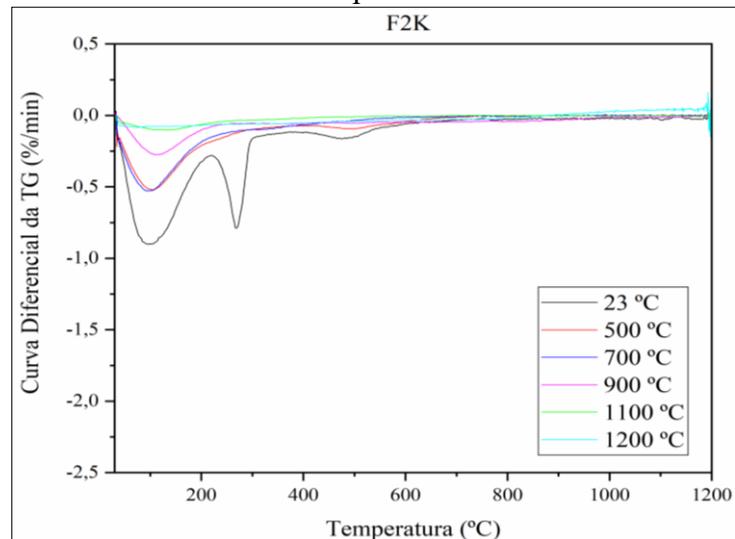
Figura 42 – Derivada da termogravimetria (DTG) da formulação F1 (Si/Al 1,01) ativadas com sódio



Fonte: Autora

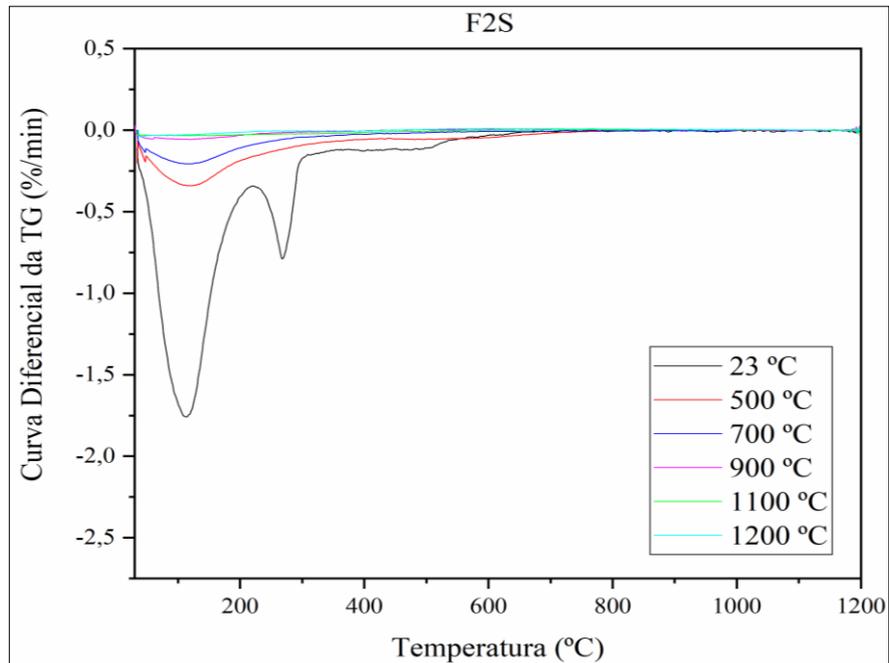
Analisando a formulação F1, com relação Si/Al 1.01 para as amostras ativadas com potássio (Figura 41), é possível observar o surgimento de três principais picos endotérmicos (em 100, 300 e próximo de 500 °C), caracterizando três principais picos de máximas taxas de velocidade de perda de massa. Observa-se que o máximo percentual de perda de massa relacionado à água física ocorre em 100 °C (-0,75 %/min), já o máximo percentual de perda de massa relacionado à água química ocorre em 300 °C (-1,4 %/min). Já para as amostras da formulação F1 ativadas com sódio (Figura 42), foram observados picos endotérmicos em apenas duas temperaturas (em 100 e próximo de 500 °C). A Figura 42 mostra que o máximo percentual de perda de massa relacionado à água física para esta composição ocorre em 100 °C (-2,5 %/min).

Figura 43 – Derivada da Termogravimetria (DTG) da formulação F2 (Si/Al 1,31) ativadas com potássio



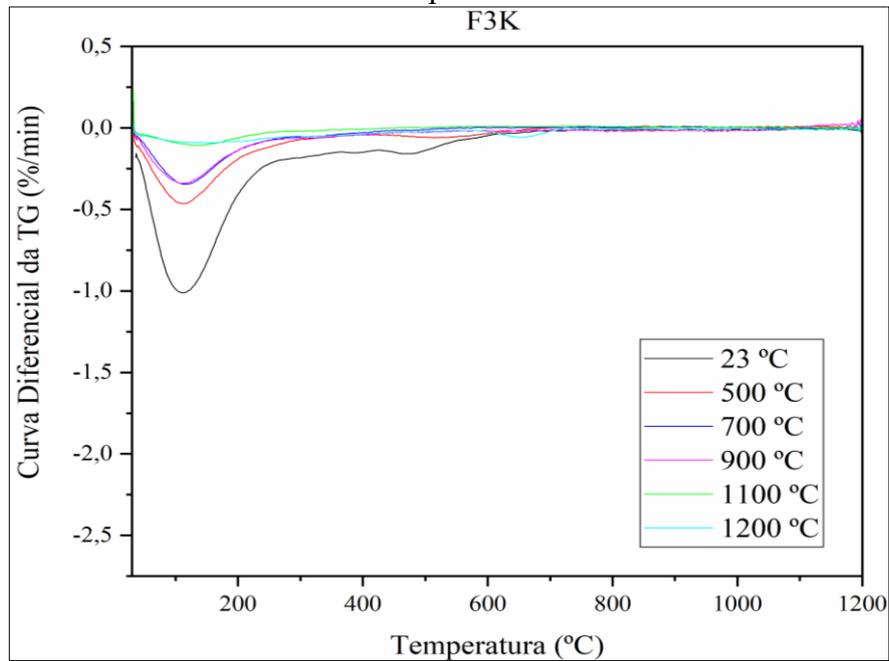
Fonte: Autora

Figura 44 – Derivada da Termogravimetria (DTG) da formulação F2 (Si/Al 1,31) ativadas com sódio



Fonte: Autora

Figura 45 – Derivada da Termogravimetria (DTG) da formulação F3 (Si/Al 1,79) ativadas com potássio

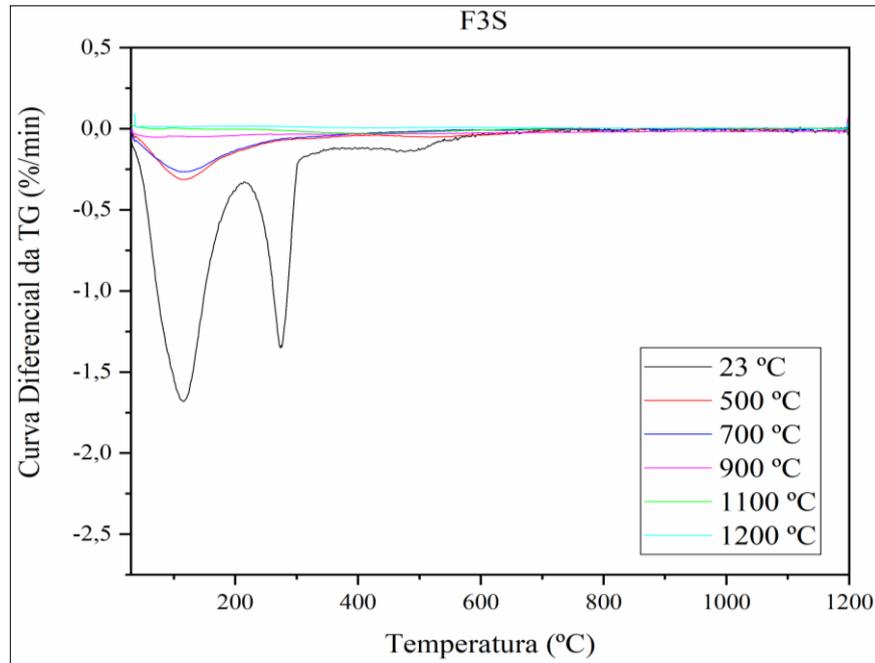


Fonte: Autora

Para a relação Si/Al 1.31, formulação F2, as amostras ativadas com potássio (Figura 43) apresentam picos endotérmicos em 100, 300 e 500 °C, enquanto que as amostras ativadas com sódio (Figura 44) apresentam picos endotérmicos em apenas 100 e 300 °C. Desta forma é possível afirmar que o máximo percentual de perda de água física ocorre na temperatura de

100 °C (-0,9 %/min) e o máximo percentual de perda de água química ocorre em 300 °C (0,6 %/min) para amostras ativadas com potássio. Para as amostras ativadas com sódio o mesmo efeito pode ser observado, porém com maior intensidade a 100 °C (-1,75 %/min) para água física e a 300 °C velocidade é a mesma que para as amostras ativadas com potássio (-0,6 %/min).

Figura 46 – Derivada da Termogravimetria (DTG) da formulação F3 (Si/Al 1,79) ativadas com sódio



Fonte: Autora

Para as amostras produzidas com a maior relação Si/Al de 1.79, formulação F3, foram detectados apenas picos endotérmicos em 100 °C (-1 %/min) para as amostras ativadas com potássio (Figura 45), sendo este pico correspondente a máxima perda de massa relativa a água física. Para as amostras ativadas com sódio, picos endotérmicos nas temperaturas de 100 °C (-1,8 %/min) correspondente a máxima perda de massa relativa a água física e 300 °C (-1,3 %/min) representando o máximo percentual de perda de massa relacionado a água química (Figura 46).

De maneira geral, analisando os gráficos de derivada da termogravimetria (Figuras 41, 42, 43, 44, 45 e 46) é possível afirmar que as amostras ativadas com potássio indicam melhor desempenho em altas temperaturas, isso porque o percentual de perda de massa por minuto é em média menor para as amostras ativadas com potássio em relação as amostras ativadas com sódio.

Nos estudos de Sabbatini *et al.* (2016) os perfis de curva de fluxo de calor e perda de massa obtidos para as amostras geopoliméricas estudadas exibem picos endotérmicos

associados à perda de massa devido à liberação de água da rede geopolimérica. Ao estudar os perfis das curvas de fluxo de calor derivadas (DTG), três zonas diferentes foram observadas. A primeira zona está limitada à faixa de temperatura de 45 a 55 °C, a segunda encontra-se entre 55 e 120 °C e a terceira está na faixa de 120 a 400 °C. Ocorreu uma perda completa de água quando a temperatura atingiu 400 °C. A maior perda de água foi encontrada na segunda área (entre 55 e 120 °C), quando ocorreu a evaporação da água adsorvida (a água nos poros) da rede geopolimérica. A primeira perda de massa é devido à água livre presente nas amostras, enquanto a terceira perda de massa é característica do processo de desidroxilação na estrutura interna dos geopolímeros.

Nos estudos de Salih *et al.* (2022) os resultados de TGA/DTG mostraram que o comportamento endotérmico foi a propriedade dominante, indicando um ligante sólido com o mínimo de água. Este resultado pode ser atribuído à perda de peso mínima após a exposição a temperaturas elevadas. A argamassa geopolimérica estudada pelos autores apresentou um material de estabilidade térmica muito alta.

Nos estudos de Rocha *et al.* (2018) as curvas TGA e seus diferenciais correspondentes as argamassas geopoliméricas indicam perda de massa relativamente alta (80 %) em temperatura de até 300 °C. Os autores atribuíram esta alta perda de massa a evaporação tanto da água livre quanto de uma parte da água quimicamente ligada ao geopolímero, resultando em uma reação endotérmica nesta faixa de temperatura. O mesmo fenômeno foi observado nos resultados de DTA, onde a perda de massa continuou até 1000 °C, mas a taxa diminuiu consideravelmente. Além disso, a taxa de perda de massa estabilizou após 780 °C, sendo este comportamento atribuído a evaporação da água quimicamente ligada ao geopolímero. Acima desta temperatura nenhuma perda de massa significativa pode ser observada nas argamassas geopoliméricas estudadas pelos autores. Os termogramas de DTA apresentaram um pico endotérmico entre 25 e 250 °C, que foi atribuído a evaporação da água livre e da parte da água quimicamente ligada. Davidovits (2008) sugere que a evaporação da água não causa tensões prejudiciais a estrutura, exceto por uma pequena retração, embora a água livre contribua para cerca de 60 % do conteúdo total de água nos geopolímeros. No entanto, o teor de água restante (40 %) que evapora contribui para cerca de 90 % da retração total em altas temperaturas. As menores perdas de massa em argamassas produzidas com potássio indicam a alta estabilidade térmica desses materiais em altas temperaturas.

De maneira geral, ao analisar as Figuras 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45 e 46, os resultados mostram que as temperaturas de pico necessárias para a perda de massa significativa do material variam entre 100 e 500 °C. Entre 100 e 300 °C os picos estão

relacionados a evaporação da água física e química, já o pico em torno de 500 °C representa a decomposição do material ocorrida pela evaporação dos grupos de hidroxila (HE; DAI; WANG, 2020). Dessa forma é possível afirmar que o teor de água presente na composição comandará o comportamento do material geopolimérico frente a altas temperaturas. Neste estudo foi possível observar estabilidade de fases cristalinas em temperaturas de até 900 °C para potássio e 700 °C para sódio, além de estabilidade de ligações químicas em altas temperaturas. Contudo, os picos de maior percentual de perda de massa apresentados na termogravimetria, bem como, na sua derivada apontam que, em temperaturas abaixo de 500 °C, ocorrem modificações na estrutura do material relacionadas a evaporação da água que podem afetar de maneira significativa o comportamento do material nas propriedades mecânicas.

4.4 CALORIMETRIA (DSC)

As Figuras 47, 48, 49, 50, 51 e 52, na sequência, ilustram os resultados de calorimetria (DSC) para as amostras geopoliméricas ativadas com potássio e sódio para as formulações F1 com relação Si/Al 1,01 (Fig. 47 e 48), F2 com relação Si/Al 1,31 (Fig. 49 e 50), e F3 com relação Si/Al 1,78 (Fig. 51 e 52), respectivamente.

Em todas as formulações, independentemente do tipo de ativador, são observados picos endotérmicos em 100 e/ou 300 °C. Nesta faixa de temperatura também foram observadas perdas de massa significativas. Os picos endotérmicos em 100 °C são observados nas formulações F1K, F1S, F2S e F3S de referência (23 °C).

O primeiro pico endotérmico entre 0 e 100 °C, de acordo com Duxson *et al.* (2005), é decorrente da evaporação de água dos poros livres, sendo que esta perda se torna completa aproximadamente aos 300 °C. Os picos endotérmicos em 300 °C são observados nas formulações F1K, F2K, F1S, F2S e F3S. Vários autores (SELMANI; CHABANE; BOUGUEDOURA, 2017; DAVIDOVITS, 2015; BERNAL *et al.*, 2011) justificam que o aparecimento destes picos juntamente com a ocorrência das perdas de massa que ocorrem abaixo de temperaturas de 300 °C, e, sugerem a liberação de água dos geopolímeros. Estes picos não foram observados nas demais amostras (pós-aquecimento) provavelmente por estas já terem evaporado a água dos poros durante o aquecimento.

De acordo com Davidovits (2015), a calorimetria dos geopolímeros pode ser dividida em três fases: A primeira fase de 20 °C a 100 °C que indica perda de massa devido à água fisicamente ligada, ou seja, água evaporada. A segunda fase de 100 °C a 300 °C que indica perda de massa devido à água quimicamente ligada e acima de 300 °C devido à

desidroxilação dos grupos OH e policondensação na ligação Si-O-Si ligando partículas geopoliméricas vizinhas.

Figura 47 – Calorimetria da formulação F1 (Si/Al 1,01) ativadas com potássio

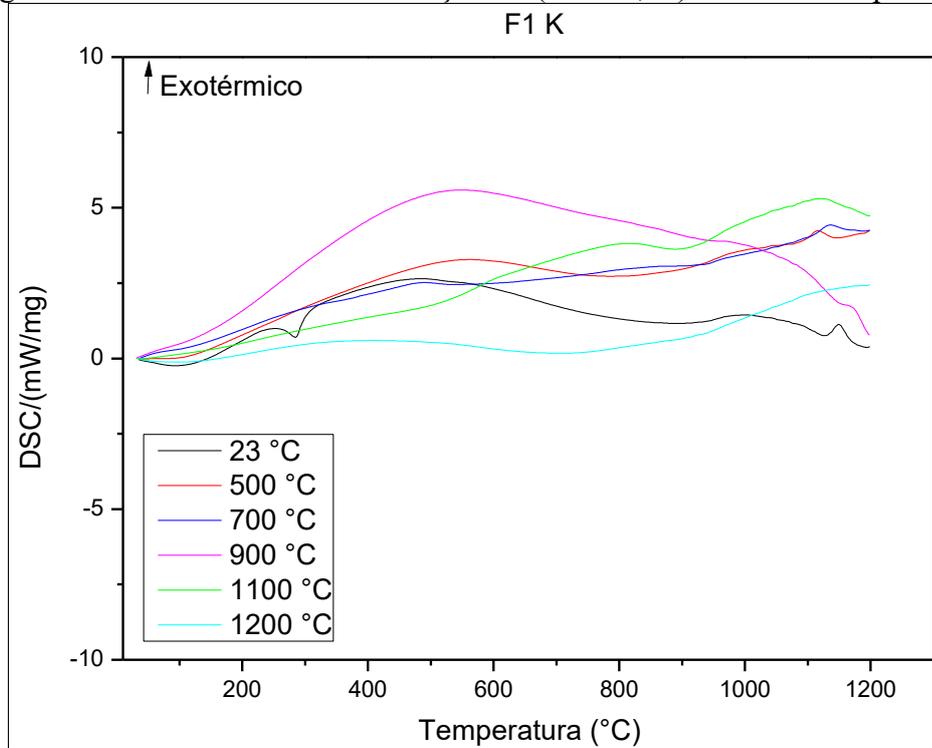


Figura 48 – Calorimetria da formulação F1 (Si/Al 1,01) ativadas com sódio

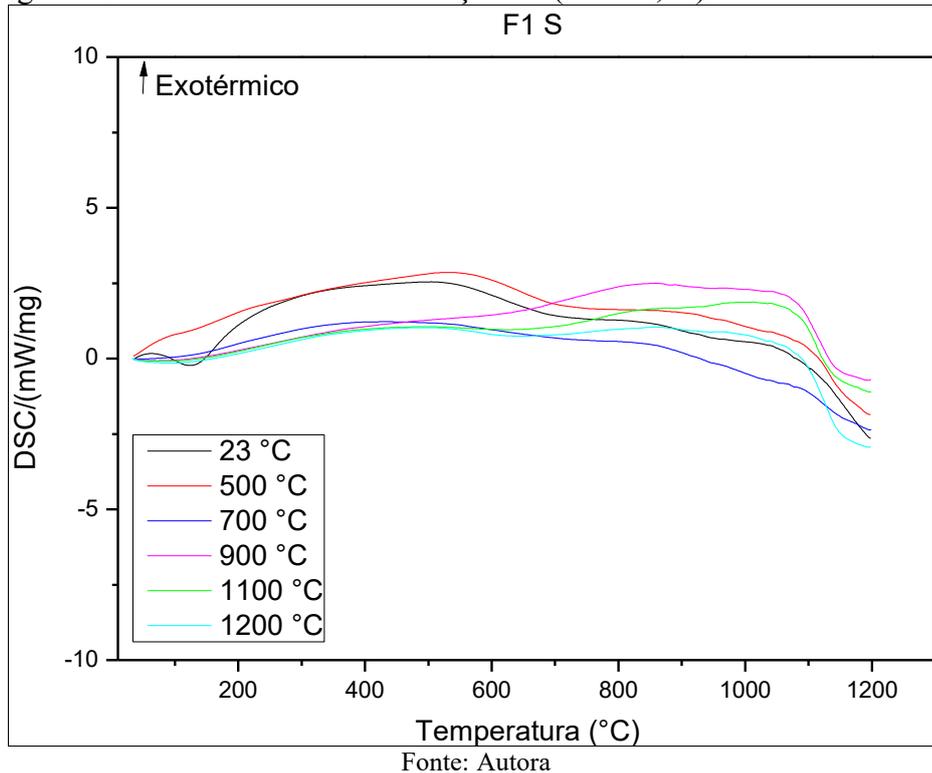


Figura 49 – Calorimetria da formulação F2 (Si/Al 1,31) ativadas com potássio

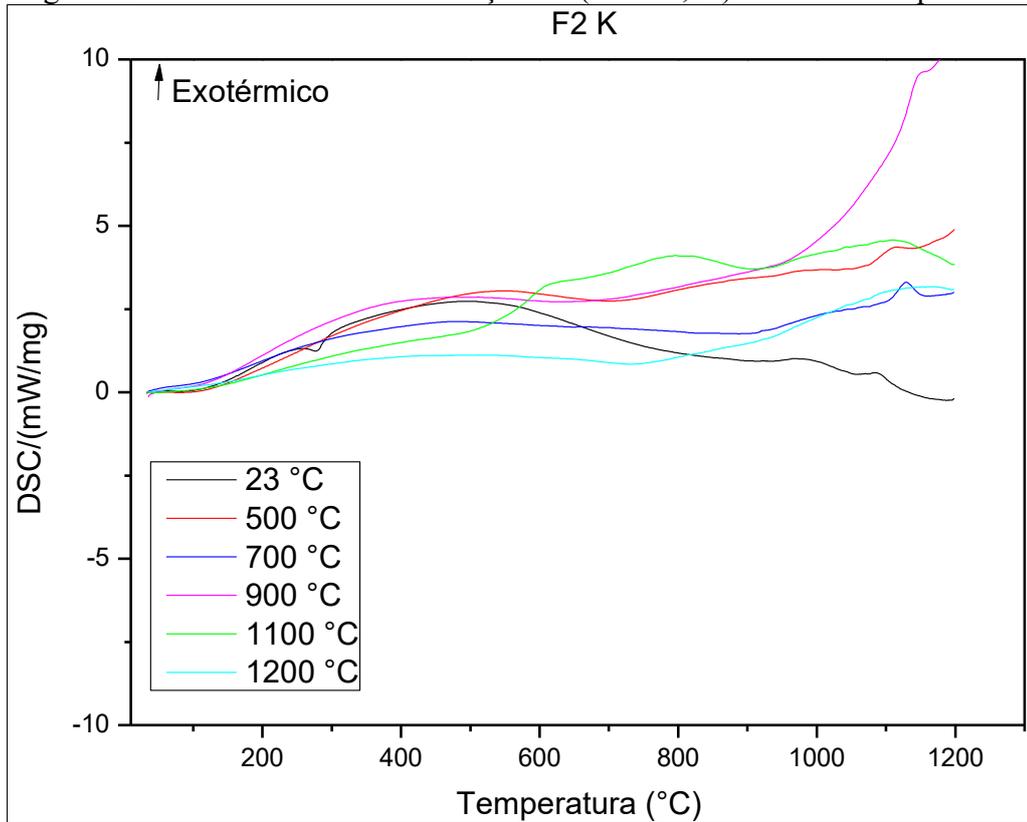


Figura 50 – Calorimetria da formulação F2 (Si/Al 1,31) ativadas com sódio

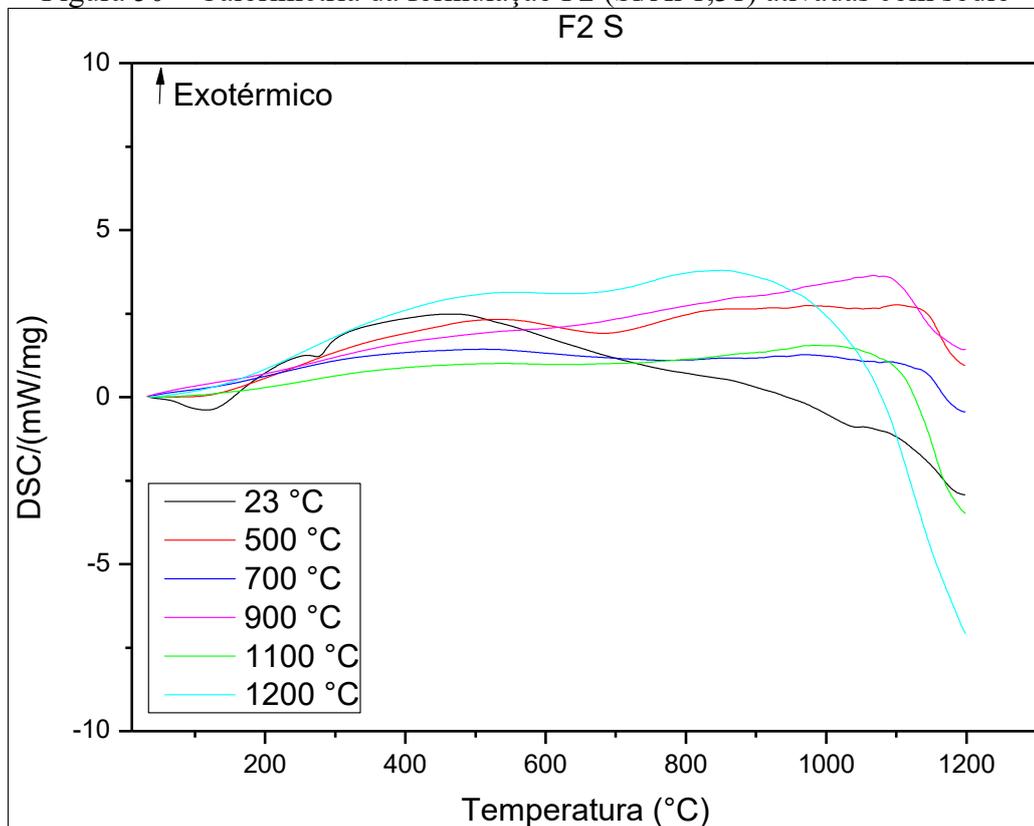
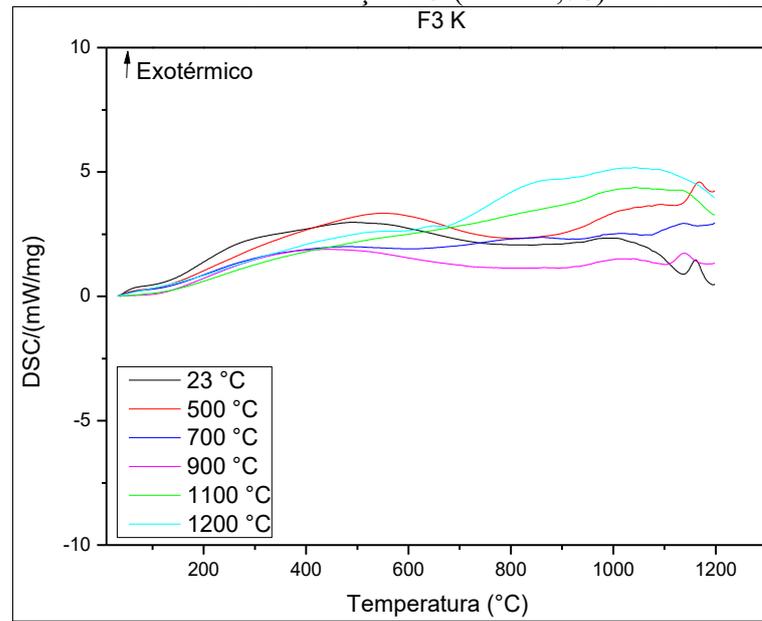
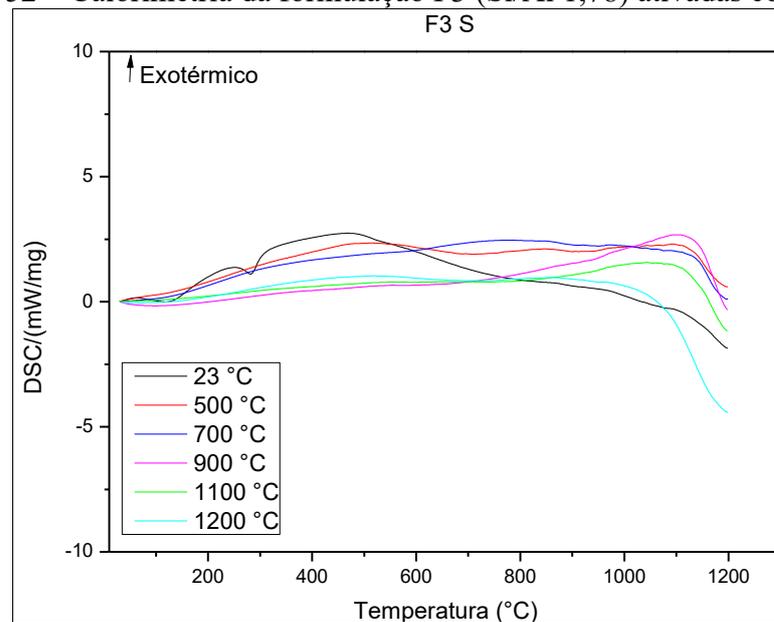


Figura 51 – Calorimetria da formulação F3 (Si/Al 1,78) ativadas com potássio



Fonte: Autora

Figura 52 – Calorimetria da formulação F3 (Si/Al 1,78) ativadas com sódio



Fonte: Autora

Percebe-se que em torno de 1100 e 1200 °C surgem picos exotérmicos que podem ser justificados pelo aparecimento das fases nefelina nos geopolímeros ativados com sódio e leucita nos geopolímeros ativados com potássio de acordo com os resultados obtidos pelo DRX.

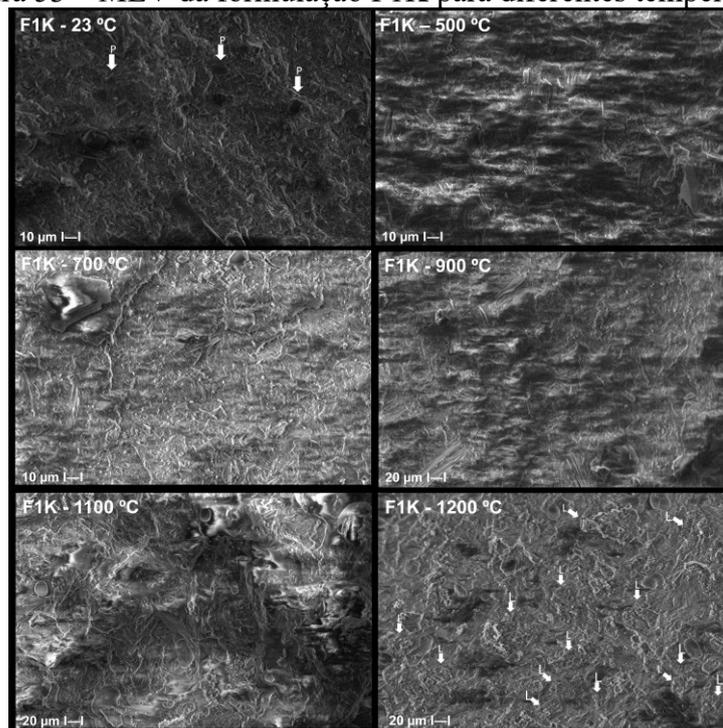
Conforme mostrado na Figuras 47, 48, 49, 50, 51 e 52, todas as curvas demonstram um pequeno pico endotérmico entre 50 e 150°C, correspondendo à evaporação da água livre. Depois disso, um pico exotérmico mais forte aparece na faixa de temperatura entre 300 e 500°C, que é atribuído à transição de fase das composições minerais (HE; DAI; WANG, 2020).

De modo geral, os resultados da calorimetria, assim como da termogravimetria e sua derivada, indicam que o principal efeito de altas temperaturas nos geopolímeros está relacionado à perda de água do material, o que, conseqüentemente acarreta em redução de massa e indica decomposição do mesmo. Especial atenção deve ser dada à composição dos geopolímeros, tendo cuidado com a quantidade de água da mistura, pois os resultados deste trabalho apontam que esta é responsável pela resposta do material frente a altas temperaturas.

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

Na Figura 53, são mostradas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da formulação F1K, com menor relação Si/Al (1.01) ativadas com potássio para as temperaturas de 23, 500, 700, 900, 1100 e 1200 °C. Observa-se que a temperatura não influenciou na morfologia da amostra. A amostra é densa à temperatura ambiente, sendo observados poucos poros e permanece densa após aquecida. Em 1200 °C é possível observar a presença de cristais que sugerem a presença de leucita, tendo em vista que as características dos cristais encontrados são semelhantes aos do estudo de Svetlana *et al.* (2020) conforme ilustrado na imagem. Desta forma, pode-se reforçar que a temperatura não afetou a estabilidade térmica da microestrutura da amostra, pois esta não apresentou sinais de degradação ou desintegração.

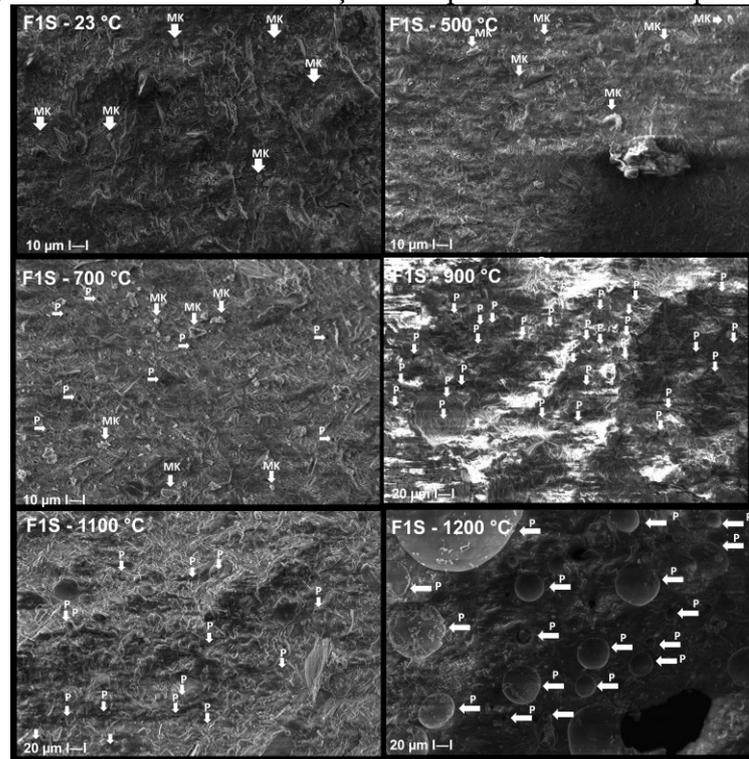
Figura 53 – MEV da formulação F1K para diferentes temperaturas



Fonte: Autora

Na Figura 54, são mostradas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da formulação F1S, com menor relação Si/Al (1.01) ativada com sódio para as temperaturas de 23, 500, 700, 900, 1100 e 1200 °C. Observa-se que nas temperaturas de 23, 500 e 700 °C há partículas de metacaulim não reagidas. A partir de 900 °C é observada grande quantidade de poros na matriz geopolimérica.

Figura 54 – MEV da formulação F1S para diferentes temperaturas

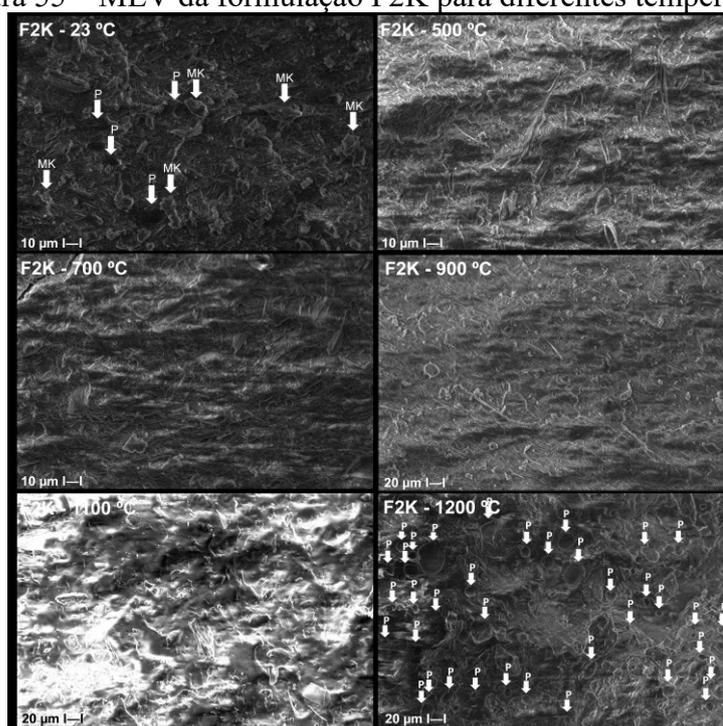


Fonte: Autora

Comparando as Figuras 53 e 54, é possível afirmar que o ativador alcalino apresentou influência na morfologia das amostras geopoliméricas, visto que as amostras ativadas com potássio apresentaram estrutura densa em todas as temperaturas e cristalização de leucita em 1200 °C, enquanto que as amostras ativadas com sódio apresentaram estrutura porosa a partir de 900 °C. Nos estudos de Soares, Azevedo e Dias (2022) os geopolímeros produzidos com potássio apresentaram estrutura mais densa e homogênea quando comparados aos geopolímeros produzidos com sódio.

Na Figura 55, a seguir, são mostradas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da formulação F2K, com relação Si/Al (1.31) ativada com potássio. Em temperatura ambiente, existem partículas de metacaulim não reagidas. A matriz da estrutura é densa, tendo sua morfologia mantida até 1100 °C, sendo que, em 1200 °C, são observados poros.

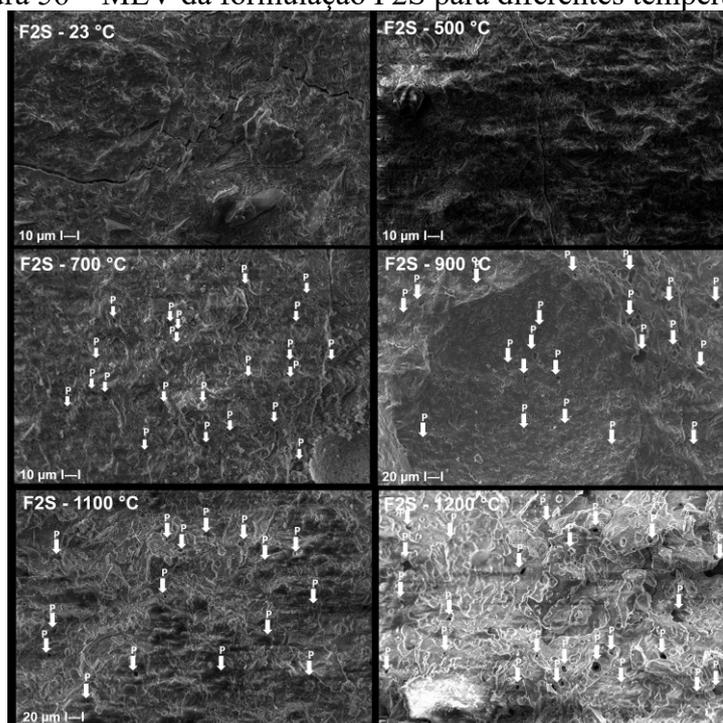
Figura 55 – MEV da formulação F2K para diferentes temperaturas



Fonte: Autora

A Figura 56 mostra as imagens de MEV da formulação F2S com relação Si/Al (1.31) ativada com sódio. Nas temperaturas de 23 e 500 °C a matriz da estrutura é densa, mas a partir de 700 °C até 1200 °C a matriz torna-se totalmente porosa, evidenciando a influência da temperatura.

Figura 56 – MEV da formulação F2S para diferentes temperaturas

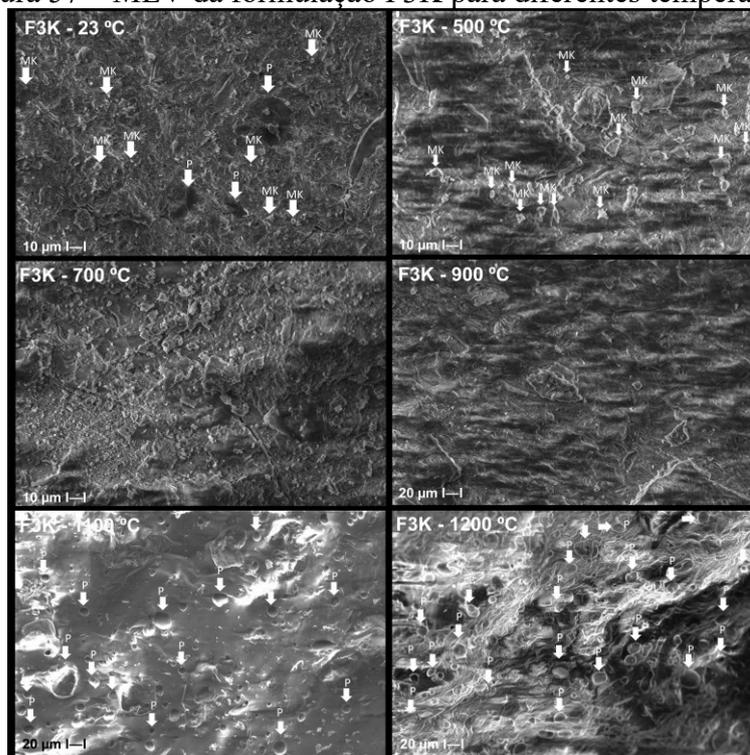


Fonte: Autora

Ao comparar as Figuras 55 e 56, apresentadas na página anterior, para a formulação F2 das amostras ativadas com potássio e sódio, é possível observar que as matrizes da estrutura das amostras ativadas com potássio são mais resistentes à temperatura, visto que permaneceram densas até 1100 °C, enquanto que as matrizes das amostras ativadas com potássio apresentaram porosidade já a partir de 700 °C, sendo mais afetadas pelo aumento da temperatura.

Na Figura 57, são mostradas as imagens de MEV da formulação F3K com relação Si/Al (1.78) ativada com potássio. A estrutura é porosa em temperatura ambiente apresentando partículas de metacaulim não reagidas até 500 °C. A partir de 700 °C não se visualizam mais partículas de metacaulim e a estrutura torna-se densa até 900 °C. Este fechamento dos poros pode estar relacionado ao efeito de sinterização viscosa que ocorre na matriz pelo aumento de temperatura. A partir de 1100 °C a matriz da estrutura torna-se porosa.

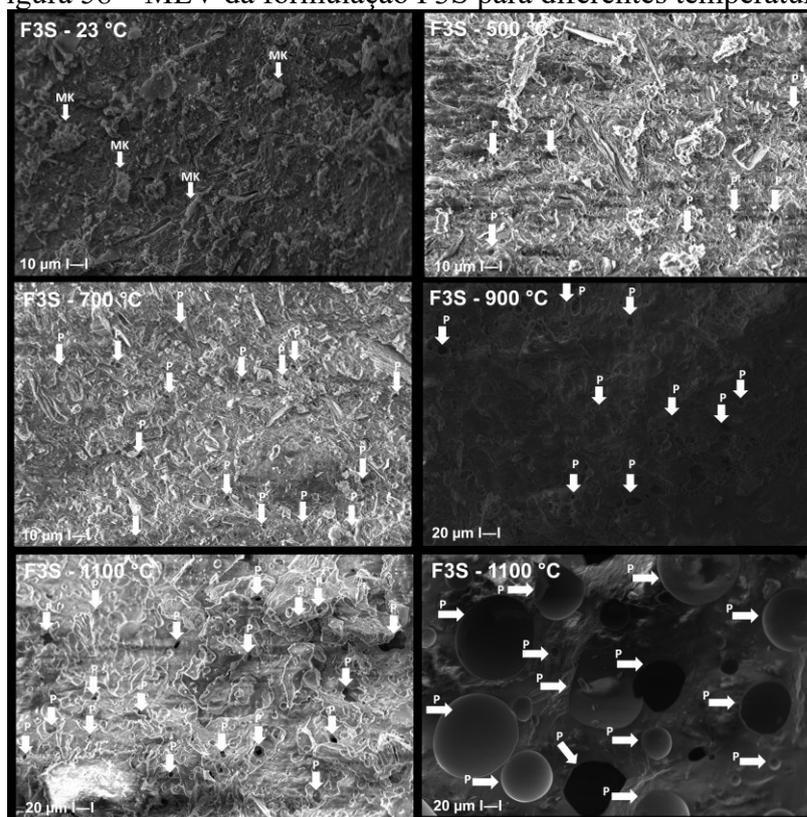
Figura 57 – MEV da formulação F3K para diferentes temperaturas



Fonte: Autora

A Figura 58, na sequência, mostra as imagens de MEV da formulação F3S com relação Si/Al (1.78) das amostras ativadas com sódio. Esta formulação foi totalmente afetada pelo aumento da temperatura, pois, a partir de 500 °C, são visualizados poros em grande quantidade até 1200 °C.

Figura 58 – MEV da formulação F3S para diferentes temperaturas



Fonte: Autora

Comparando as Figuras 57 e 58, observa-se que as amostras ativadas com potássio apresentam estrutura densa até 900 °C, enquanto as amostras ativadas com sódio são totalmente afetadas pela temperatura, já apresentando poros a partir de 500 °C.

Lahoti *et al.* (2018) concluíram usando as imagens de análise MEV que após o período de exposição à temperatura elevada, os geopolímeros preparados mantendo a razão Si/Al superior a 1.50 possuem estrutura de gel mais compacta e menor porosidade em comparação com aqueles com razão de Si/Al menor ou igual a 1.50.

Vickers, Rickard e Van Riessen (2014) obtiveram imagens de MEV de rachaduras na superfície de corpos de prova antes e após à exposição térmica. A análise da microestrutura da mistura não aquecida inclui múltiplas fases juntamente com gel geopolimérico com partículas de cinzas volantes não reagidas com uma variedade de tamanhos. Após o aquecimento, a microestrutura encontra-se mais homogênea com uma menor quantidade de desintegração. Encontrou-se uma quantidade visível de aumento de poros em comparação com a microestrutura da mistura não aquecida.

Nos estudos de Albidah *et al.* (2022), as micrografias após aquecimento a 400 °C mostram uma estrutura relativamente porosa e esponjosa para as misturas de geopolímeros, que foi responsável pela redução de resistência.

Após aquecimento, as imagens de MEV, obtidas no estudo de Gomez-Casero *et al.* (2022), mostraram que o geopolímero à base de metacaulim apresentou uma estrutura menos densa, com uma proporção muito pequena de partículas de metacaulim não reagidas, microfissuras e poros, com maior proporção de gel NASH. Os autores justificam que as microfissuras são formadas pela evaporação da água e retração durante a cura térmica.

De modo geral, é possível perceber que as matrizes de todas as formulações ativadas com potássio tendem a ser mais estáveis após tratamento térmico, enquanto as amostras ativadas com sódio se transformam em estruturas porosas rapidamente após tratamento térmico. Quanto ao efeito da relação Si/Al, observa-se que as matrizes com menores relações apresentam características mais densas e com poucos poros. À medida em que a relação Si/Al é aumentada as matrizes geopoliméricas apresentam-se mais frágeis com o incremento de temperatura.

4.6 DEFORMAÇÃO TÉRMICA OU ESTABILIDADE DIMENSIONAL TÉRMICA

A capacidade de um material de resistir a mudanças volumétricas e trincas termicamente induzidas e manter sua resistência à compressão em temperaturas elevadas é referida como estabilidade térmica em meso e macro escala, sendo este conhecimento necessário para qualquer potencial de aplicação do material para aplicações estruturais (LAHOTI *et al.*, 2018).

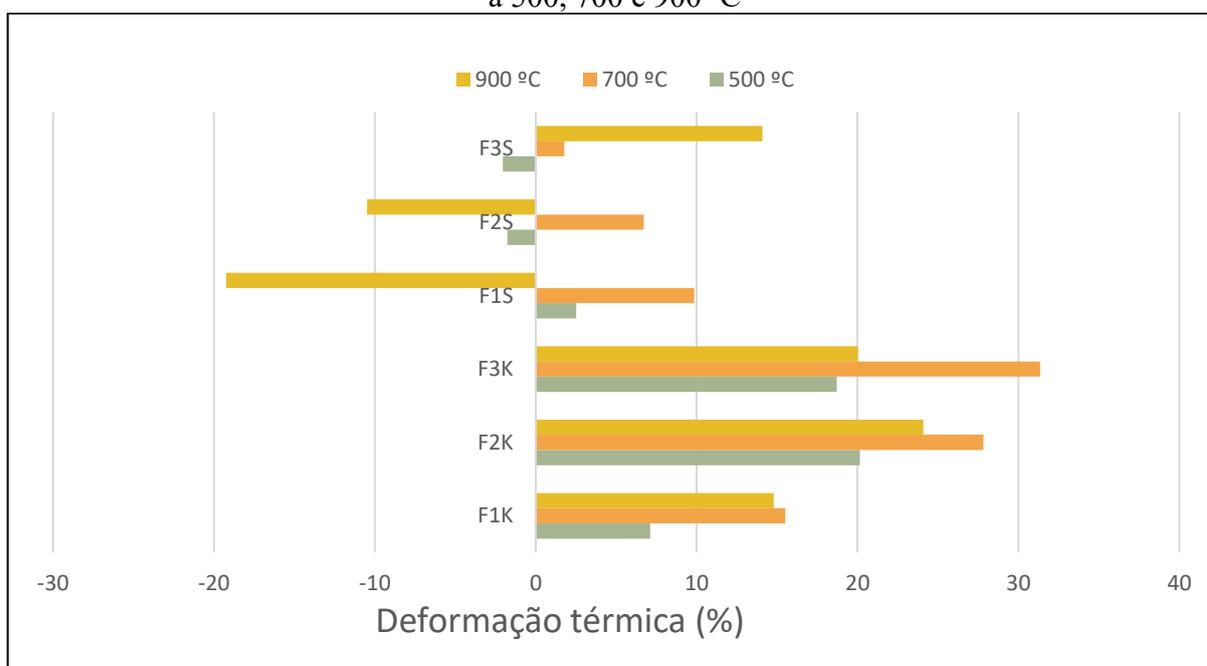
Para He, Dai e Wang (2020), a deformação térmica, expansão ou encolhimento, é a tendência de a matéria mudar de forma, área e volume em resposta a uma mudança de temperatura, podendo não apenas caracterizar as propriedades térmicas dos materiais, mas também estar intimamente relacionada a outras propriedades, como estabilidade térmica, capacidade térmica e temperatura de fusão.

Para Klima *et al.* (2022), a retração térmica é um fenômeno no qual uma amostra está sujeita a mudanças de tamanho/volume devido à exposição à temperatura. A retração térmica é determinada por vários parâmetros, por exemplo, matéria-prima, tipo de ativador e regime de cura. A faixa de temperatura crucial para a retração térmica está entre 200 e 350 °C, principalmente devido à evaporação da água e colapso dos poros e acima de 600 °C quando ocorre o processo de sinterização. Essas instabilidades volumétricas provocam a formação de fissuras e deformações de forma, cuja presença inviabiliza a utilização do material para fins de resistência ao fogo.

Para Van Riessen, Rickard e Sanjayan (2009), a sinterização viscosa causa o colapso dos nanoporos, uma ligação mais forte entre as partículas, cicatrização de microfissuras e densificação da matriz geopolimérica.

A Figura 59 mostra os resultados de alteração do volume das pastas geopoliméricas após serem expostas às temperaturas de 500, 700 e 900 °C (Fig. 59). Pode-se perceber que o aumento da temperatura causa uma alteração no volume das amostras geopoliméricas estudadas. Para Lahoti *et al.* (2018), esta alteração volumétrica causada pelo aumento da temperatura pode apresentar graves consequências na macroescala das amostras geopoliméricas em forma de redução de resistência.

Figura 59 – Deformação térmica (% obtido por diferença de volume) das amostras aquecidas a 500, 700 e 900 °C



Fonte: Autora

O aumento da temperatura causou expansão nas amostras geopoliméricas ativadas com potássio. A menor relação Si/Al (F1K = 1,01) resultou em menores expansões do material frente às altas temperaturas. Observa-se também que a temperatura crítica para os efeitos de expansão deste grupo é 700 °C, pois em 900 °C, todas formulações ativadas com potássio apresentaram menores valores de expansão em relação aos valores encontrados nas amostras aquecidas a 700 °C.

A retração em geopolímeros de metacaulim pode ser atribuída à tensão capilar, reações de desidroxilação e sinterização viscosa para diferentes regiões de temperatura (DUXSON; LUKEY; VAN DEVENTER, 2007). Vários autores relatam que a exposição à alta temperatura

pode causar retração ou expansão térmica em geopolímeros, que por sua vez causa macro fissuração (LAHOTI *et al.*, 2018; KONG *et al.*, 2008).

Para as formulações ativadas com sódio observa-se que em 500 °C a menor relação Si/Al (F1S = 1.01) causou uma pequena expansão, em torno de 2,5 %, enquanto as formulações F2S e F3S com relações Si/Al 1.31 e 1.79 causaram retrações de 1,8 e 2,0 %, respectivamente. Para a temperatura de 700 °C observa-se que todas formulações apresentaram expansões volumétricas, e quanto menor a relação Si/Al nesta temperatura, maiores foram as expansões. Já em 900 °C observa-se retração de aproximadamente 19 e 10 % para as formulações F1S e F2S e expansão de 14% para a formulação F3S.

De acordo com Duxson *et al.* (2007), entre 500 e 700 °C as amostras ativadas com sódio e com menores relações Si/Al (1.01 e 1.31) têm estabilidade térmica devido ao processo de desidroxilação lenta, que envolve uma leve condensação dentro da estrutura e, portanto, podem resultar em uma pequena retração.

Foram observadas fissuras e rachaduras nas amostras geopoliméricas após a exposição térmica. Para Zheng, Chene e Gbozee (2016), as rachaduras surgem da migração e evaporação da água durante o aquecimento. Inicialmente, os gradientes de umidade podem evoluir dentro de um geopolímero em particular durante a perda de água, causando tensões de tração perto da superfície exposta e tensões de compressão nas camadas internas. Quando as tensões de tração induzidas excedem a resistência à tração, rachaduras e/ou fragmentação podem ocorrer de forma irreversível. Posteriormente, a água intersticial perdida se transforma em vapor e migra para a atmosfera, o que alivia a pressão de vapor dentro do material. Quando é difícil para a água migrar, a pressão de vapor acumulada causará rachaduras internas (HE *et al.*, 2011).

Gourley e Johnson (2005) mencionam que a resistência térmica dos geopolímeros é satisfatória devido ao fato destes serem considerados vidros. Assim, com o aumento da temperatura acima de 1000 °C, o material amolece, em vez de liberar água de forma explosiva ou desidratar em pó, como ocorre com o cimento Portland. Isso ocorre devido ao fato de que os geopolímeros possuem água nos poros que absorve o aquecimento durante um determinado tempo, reduzindo assim a temperatura da amostra. Quando esta água se torna vapor e sai, não danifica a amostra pelo fato de possuir estrutura de poros permeáveis.

Duxson *et al.* (2007) e Rickard, Van Riessen e Walls (2010) relatam que entre 550 e 900 °C, ocorre encolhimento dos geopolímeros devido à densificação, pois a matriz geopolimérica tende a sinterizar por fluxo viscoso, preenchendo os poros.

Assim como nessa pesquisa, outros autores também encontraram inconsistências em tendências de deformação. Rahier *et al.* (1997) e Rickard, Van Riessen e Walls (2010),

verificaram resultados de expansão térmica, bem como retração térmica em geopolímeros aquecidos neste intervalo de temperatura. Já nos estudos de Duxson *et al.* (2007) e Dombrowski, Buchwald e Weil (2007) apenas retração foi observada.

Duxson, Lukey e Van Deventer (2006) verificaram que a retração térmica é influenciada pela relação Si/Al e pelo tipo de ativador alcalino, pois as composições geopoliméricas ativadas com potássio apresentaram retração térmica reduzida quando comparadas às amostras geopoliméricas ativadas com sódio.

Sabbatini *et al.* (2016) revelaram que o encolhimento observado para cada amostra na faixa de temperatura entre 100 e 200 °C, é devido à desidratação das amostras e também varia de acordo com a quantidade inicial de água, bem como o tipo de ativador existente quando os geopolímeros foram sintetizados. Os autores concluíram que os corpos de prova contendo potássio, apresentaram valores de retração variando de -0,75 a -2,33 %, enquanto os corpos de prova contendo sódio foram encontrados com variação entre -3,37 a -5,66 % a 200 °C. A retração do geopolímero na referida faixa de temperatura se deve à desintegração de alguns poros por evaporação da água adsorvida. Conseqüentemente, a estrutura do gel é redefinida na escala microestrutural.

De acordo com o mecanismo de deformação térmica dos geopolímeros sob várias temperaturas, estudos anteriores revelaram e definiram seis etapas ao longo de um processo de aquecimento completo (SALAHUDDIN; NORKHAIRUNNISA; MUSTAPHA, 2015). Uma pequena expansão é gerada no primeiro estágio (abaixo de 100 °C) devido à evaporação da água absorvida contida nos geopolímeros. Na segunda etapa (entre 100 e 300 °C), a retração capilar após a desidratação dos geopolímeros resulta em alta deformação. Quando a temperatura atinge entre 300 e 350 °C, o encolhimento dos geopolímeros permanece estável. Os geopolímeros (como os geopolímeros produzidos com cinzas volantes) podem densificar no quarto estágio (entre 550 e 650 °C).

Em alguns casos, o gel de aluminossilicato é densificado em um estado de vidro ou cerâmica a uma taxa de aquecimento crescente devido ao amolecimento e sinterização viscosa. A expansão ou retração rápida ocorre no quinto estágio (entre 650 e 800°C). Retração rápida pode ser observada em alguns casos, podendo ser ocasionada devido à proporção de mistura de tipos de aluminossilicatos (cinzas volantes, metacaulim, cinza de casca de arroz, etc.) ou dos próprios geopolímeros. No entanto, as causas de sua expansão ou retração repentina não foram estudadas pelos autores. Quando a temperatura excede 800°C, a estrutura dos poros colapsa, os geopolímeros começam a derreter e uma contração adicional pode ser observada (SALAHUDDIN; NORKHAIRUNNISA; MUSTAPHA, 2015).

De modo geral, observou-se tendências de retração e expansão das amostras geopoliméricas para as diferentes temperaturas de estudo e diferentes ativadores. Estas deformações estão intimamente ligadas a perda de água do material que ocorre durante o aquecimento e podem refletir no comportamento mecânico dos mesmos.

4.7 ASPECTO VISUAL

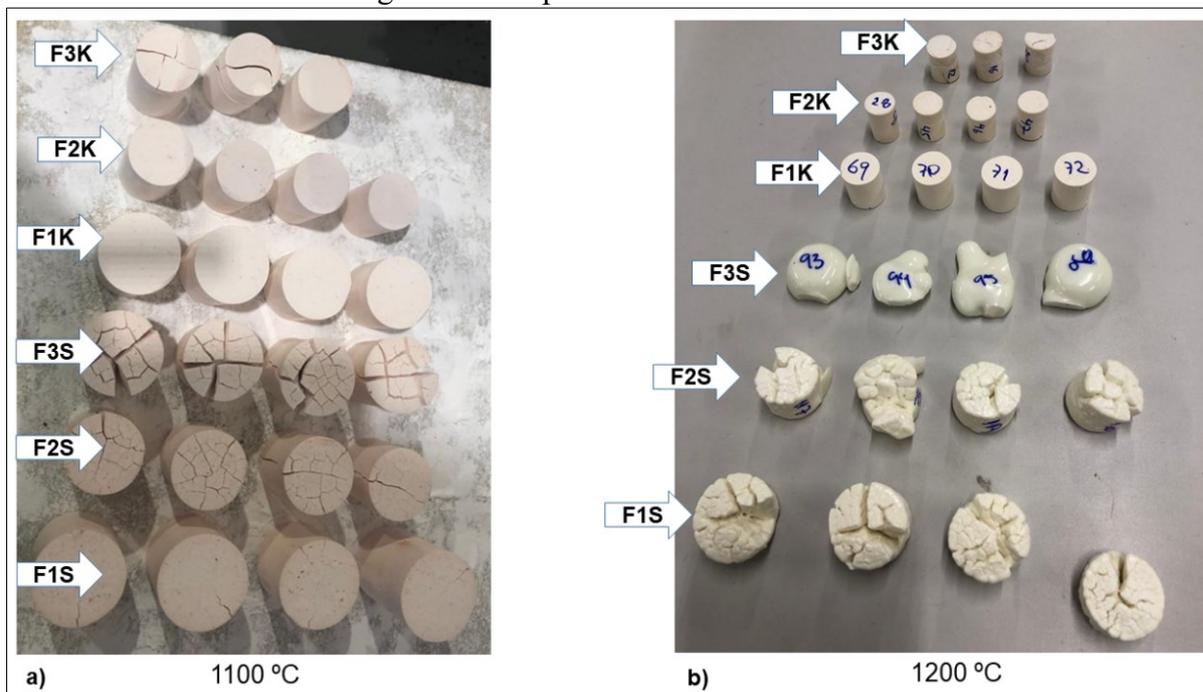
Foram observadas variações volumétricas distintas, bem como fissuras nas amostras em função da temperatura. A Figura 60, na sequência, exhibe as amostras após aquecimento a 1100 e 1200 °C (Fig. 60a e 60b), sendo que não estão apresentadas as figuras nas temperaturas de 500, 700 e 900 °C, pois estas são semelhantes às amostras aquecidas a 1100 °C. A partir do aquecimento a 1200 °C é possível observar que as amostras ativadas com potássio (F1K, F2K e F3K) permanecem íntegras, enquanto que as amostras ativadas com sódio (F1S, F2S e F3S) apresentam diversas rachaduras e até amolecimento como é o caso das amostras com maior relação Si/Al (F3S).

Para Klima *et al.* (2022) a decomposição em temperaturas mais baixas para um sistema à base de sódio é causada pelo maior coeficiente de difusão de sódio em alta temperatura. Além disso, Barbosa e MacKenzie (2003) afirmaram que os geopolímeros à base de potássio fundem apenas a 1400 °C e sua estabilidade térmica está relacionada à recristalização parcial em feldspatos. Em sistemas de aluminossilicatos, a presença de sódio reduz a temperatura de fusão de todo o sistema pela formação de fases cristalinas. A ativação de potássio em sistemas de baixa alumina (<10 %) também reduz a temperatura de fusão do geopolímero devido à formação de silicatos de potássio de alta sílica, com temperatura de fusão 770 °C e 976 °C, respectivamente. No entanto, um teor de alumina acima de 10 % resulta na formação de fases como leucita com um ponto de fusão mais alto (1693 °C).

Kovářík *et al.* (2017) mostraram que a faixa de temperatura de 800 a 1000 °C é caracterizada por uma massa estável e a decomposição de geopolímeros a uma temperatura de cerca de 1000°C é causada principalmente pelo processo de fusão. Pan, Sanjayan e Kong (2012) concluíram que a temperatura de amolecimento (temperatura na qual a transição reversível em regiões amorfas do estado sólido para o viscoso) atingiu o maior valor para o geopolímero à base de potássio (800°C) e o menor valor para o ativador misto sódio/potássio (570°C), enquanto foi de 610°C para o sódio. Os autores sugeriram que o mecanismo que determina o comportamento é semelhante ao que ocorre na estrutura do vidro e se aplica tanto a ativadores alcalinos simples quanto mistos. O vidro de aluminossilicato de sódio tem uma temperatura de

amolecimento mais baixa do que o vidro de potássio, e os ativadores alcalinos mistos (Na-K) causam uma diminuição adicional na temperatura de amolecimento. Esse efeito específico pode ser explicado pelo menor raio atômico do sódio em relação ao potássio.

Figura 60 – Aspecto visual das amostras



Fonte: Autora

Em resumo é visível que os geopolímeros ativados com potássio apresentam maior estabilidade visual após aquecimento que os geopolímeros ativados com sódio.

4.8 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

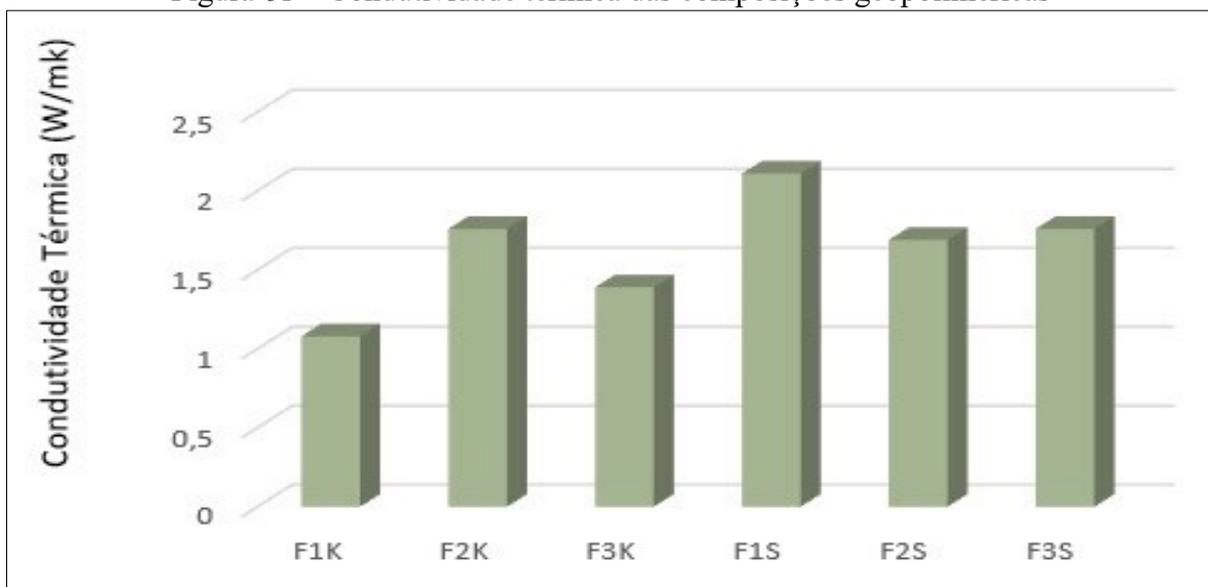
Determinar a condutividade térmica dos geopolímeros é uma medida importante quando se consideram suas aplicações de isolamento térmico em edifícios. A condutividade térmica mede a transferência de calor em um material, portanto, um valor de condutividade térmica mais baixa indica melhor isolamento térmico da edificação com a economia de energia que isso acarreta (NOVAIS *et al.*, 2016). Os geopolímeros possuem condutividades térmicas mais de 50% inferiores às dos materiais de cimento Portland (FENG *et al.*, 2015; FONGANG *et al.*, 2015).

De acordo com Sarazin *et al.* (2021), os geopolímeros são materiais heterogêneos que podem ser considerados como materiais porosos constituídos por um esqueleto sólido (geopolímero) e um fluido (ar). A condução térmica em tais materiais é um processo complexo

que envolve diferentes tipos de mecanismo de calor dependendo de sua estrutura, distribuição de tamanho de poro, composição química e assim por diante.

A Figura 61 mostra os resultados de condutividade térmica das amostras geopoliméricas produzidas a partir dos ativadores potássio (FK) e sódio (FS) para as relações Si/Al de 1,01, 1,31 e 1,79 respectivamente (Fig. 61). É possível observar que a menor condutividade térmica encontrada (1,08 W/mK) foi obtida nas amostras geopoliméricas ativadas com potássio e com a menor relação Si/Al de 1,01. Já para as amostras ativadas com sódio, a menor relação Si/Al resultou em uma maior condutividade térmica (2,11 W/mK). Severo *et al.* (2013) explicam que matrizes contendo potássio exibem menores valores de condutividade térmica comparadas a matrizes produzidas com sódio, sendo esta propriedade de grande importância para o desempenho térmico dos geopolímeros. Shuai *et al.* (2020) afirmam que condutividades térmicas baixas ocasionam melhores comportamentos térmicos dos geopolímeros.

Figura 61 – Condutividade térmica das composições geopoliméricas



Fonte: Autora

Para a relação Si/Al 1,31, não foram observadas diferenças estatísticas significativas nos valores de condutividade térmica encontrados, sendo 1,76 W/mK e 1,69 W/mK para as amostras ativadas com potássio e sódio, respectivamente. Já para a relação Si/Al de 1,79 é possível observar que as amostras ativadas com potássio apresentam menores valores de condutividade térmica se comparadas às amostras ativadas com sódio, sendo 1,39 W/mK e 1,76 W/mK para potássio e sódio respectivamente.

Para Junaedi e Van Riessen (2007), a condutividade térmica e a resistência à compressão dos geopolímeros ativados com sódio podem variar de acordo com a composição

química do geopolímero. De acordo com Sakkas *et al.* (2014), a condutividade térmica é importante para o desempenho dos materiais resistentes ao fogo, pois determina sua capacidade de operar como barreiras de fluxo de calor eficientes. A condutividade térmica influencia a taxa de transferência de calor para os elementos da estrutura e, portanto, é fundamental para o desempenho termomecânico desta. De forma geral, para um determinado fluxo de calor, quanto menor for a condutividade térmica, maior será o gradiente de temperatura estabelecido no material resistente ao fogo. Portanto, neste trabalho, os geopolímeros ativados com potássio parecem, do ponto de vista da condutividade térmica, ter melhor desempenho que os geopolímeros ativados com sódio.

Os resultados de Kamseu *et al.* (2012) mostraram que a condutividade térmica efetiva é controlada pela morfologia dos poros, um parâmetro que é dependente da razão Si/Al. Os autores afirmam que a estrutura fina dos poros e a distribuição homogênea são importantes para um melhor desempenho térmico dos geopolímeros. Hajimohammadi *et al.* (2017) também afirmam que a relação Si/Al é um parâmetro chave que precisa ser controlado para produzir geopolímeros para fins de isolamento acústico, isolamento térmico e suporte de carga

Os valores de condutividade térmica obtidos por Kamseu *et al.* (2012) foram de 0,30–0,59 W/m K. Os autores sintetizaram cinco composições de geopolímeros a base de metacaulim com Si/Al de 1.23 a 2.42 e puderam observar que a variação da condutividade térmica foi linear com a razão molar Si/Al. A condutividade térmica dos geopolímeros aumentou com o aumento da razão molar Si/Al. Segundo os autores, a propriedade de isolamento dos geopolímeros depende da sua porosidade e das propriedades amorfas das fases principais. O aumento da razão molar Si/Al leva ao teor excessivo de Si, que é útil para fortalecer os polissilicatos formados, de modo a melhorar as propriedades mecânicas da matriz. No entanto, o aumento do teor de silício não tem contribuição positiva para o desempenho do isolamento.

Agustini *et al.* (2020) obtiveram geopolímeros com razão de sólidos variando de 0,16 a 0,31 obtendo valores de condutividade térmica variando de 0.75 a 1.54 W/m K, e semelhantes aos obtidos por Baran *et al.* (2021) com valores de condutividade térmica de 0,431 W/mK.

Kanseu *et al.* (2014) explicam que a condutividade térmica efetiva dos geopolímeros é controlada pela distribuição do tamanho dos poros e pelo volume dos poros. Para os autores, o tamanho dos poros varia com a relação Si/Al. A porosidade inclui poros interconectados que variam de escala nano a micrométrica (entre 10 e 50 nm para relação Si/Al 1 e menor que 10 nm para relação Si/Al 1.65) e poros muito finos (5 nm) para relação Si/Al 2.5. Além desses poros finos, geralmente são observados alguns poros dispersos de diâmetro maior que podem

ser controlados durante o processamento. Para os autores, a estrutura dos poros é determinada pela natureza e tamanho dos polissialatos formados, bem como pelas interações entre as várias fases presentes no material. Os autores justificam que a distribuição e a interconectividade dos poros, o ordenamento de curto alcance da fase de gel e a composição nominal provavelmente desempenham papéis na determinação das propriedades de transporte de calor dos géis geopoliméricos.

Para He, Dai e Wang (2020), a condutividade térmica dos geopolímeros é menor do que a dos materiais de construção convencionais. No estudo dos autores, por exemplo, quando a densidade dos geopolímeros produzidos com metacaulim ficou entre 1430 e 1890 kg/m³, sua condutividade térmica obtida foi entre 0,550 e 0,650 W/(m·K). E a condutividade térmica dos geopolímeros encontrada à base de sódio foi maior do que a dos geopolímeros originais a base de potássio. Os autores também concluíram que a condutividade térmica dos geopolímeros produzidos com metacaulim foi de 0,067 W/(m·K) quando a densidade era 270 kg/m³, aumentando para 0,160 W/(m·K) quando a densidade ficou entre 350 e 400 kg/m³.

Nos estudos de Degefu *et al.* (2022), a condutividade térmica das amostras aumentou quando a razão de silício para alumínio foi aumentada. Pelo fato de ser uma maior concentração de silício solúvel na solução ativadora reduziu a energia livre na interface das fases e dificultou a agregação de poros durante a policondensação e endurecimento. Com isso, os poros ficaram menores uniformemente distribuídos ao redor da estrutura de gel, em vez de poros grandes, diminuindo a porosidade das amostras. Além disso, a alta viscosidade com o aumento do teor de sílica também pode limitar a formação de poros. Portanto, à medida que a relação Si/Al aumentou, o volume dos poros diminuiu e o espaço disponível para ser ocupado pelo ar diminuiu. Os autores concluem que as propriedades térmicas dos geopolímeros variaram significativamente em função da razão molar Si/Al. A condutividade térmica das amostras aumentou à medida que a razão Si/Al aumentou, sendo este efeito associado a uma diminuição na porosidade dos corpos de prova geopoliméricos.

De modo geral, no presente estudo, conforme a Figura 61, observa-se uma tendência de menor condutividade térmica para os geopolímeros ativados com potássio.

4.9 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Os resultados mecânicos, de resistência à compressão, podem ser observados na Figura 62, considerando os efeitos dos ativadores, relações Si/Al e temperatura.

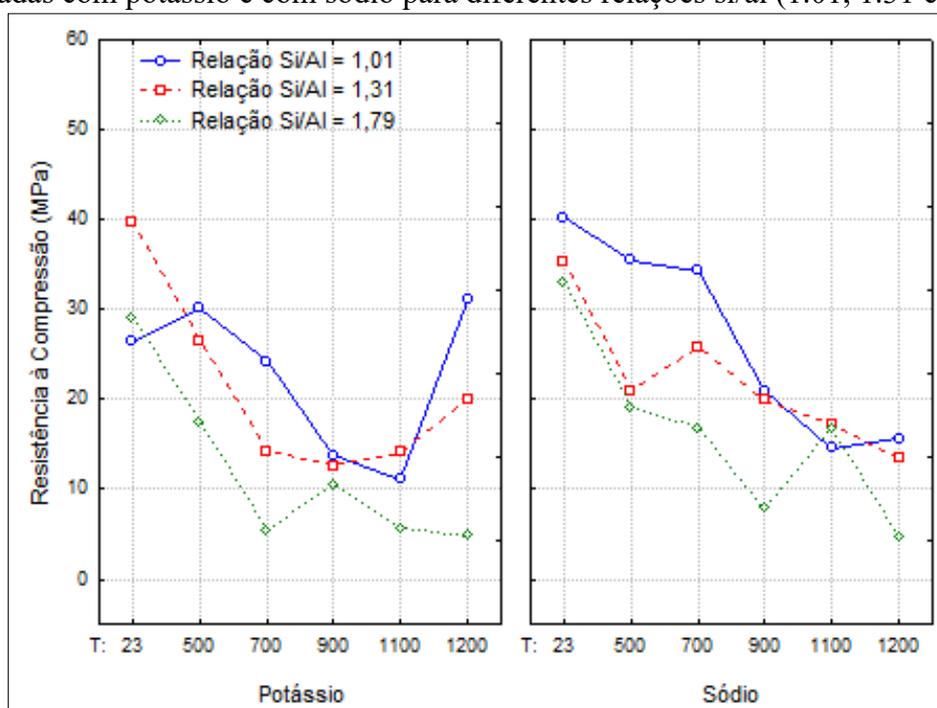
Considerando a análise estatística de variância, de acordo com a Tabela 13, abaixo, é possível observar que as variáveis do estudo que apresentaram influência significativa na resistência à compressão são a relação Si/Al e a temperatura, sendo que, quando se analisa o tipo de ativador, não é observada diferença significativa (Fig. 62).

Tabela 13 – Resumo da análise estatística de variância Anova

Fontes de variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F	p
Ativador	255,58	1	255,58	4,1897	0,044322
Relação Si/Al	2104,25	2	1052,12	17,2474	0,000001
Temperatura (C)	5842,86	5	1168,57	19,1563	0,000000
Ativador*Relação Si/Al	64,43	2	32,21	0,5281	0,592002
Ativador*Temperatura (C)	854,14	5	170,83	2,8004	0,022869
Relação Si/Al*Temperatura (C)	1011,74	10	101,17	1,6585	0,107639
Erro	4392,15	72	61,00		

Fonte: Autora

Figura 62 – Resultados de resistência à compressão axial das amostras geopoliméricas ativadas com potássio e com sódio para diferentes relações si/al (1.01, 1.31 e 1.79)



Fonte: Autora

Em temperatura ambiente é possível observar uma tendência de maiores resistências para composições geopoliméricas com menores relações Si/Al. Este

comportamento ficou evidenciado para as composições ativadas com sódio. Para as composições ativadas com potássio observou-se a mesma tendência, exceto para a formulação 1 com relação Si/Al 1,01.

Na Figura 62, é possível observar que, após o aquecimento, os valores de resistência à compressão residuais são alterados. Para todas as composições, é possível observar que as amostras geopoliméricas apresentam uma redução da resistência conforme há aumento da temperatura. Percebe-se que, dentre as distintas relações Si/Al estudadas, as menores relações resultam em melhores comportamentos mecânicos após o aquecimento. Para os geopolímeros ativados com potássio, é possível observar uma tendência de aumento de resistência a partir dos 1200 °C para as menores relações Si/Al (1,01 e 1,31).

Observa-se que, em temperatura ambiente, a formulação F1K apresentou resistência média de 26,4 MPa, enquanto, após a exposição a 1200 °C, a resistência obtida para esta composição foi de 31,0 MPa. Este aumento de resistência nesta temperatura pode estar relacionado ao surgimento da fase cristalina leucita, conforme verificado por análise de DRX. Alguns autores (DAVIDOVITS, 1994b; PHAIR *et al.*, 2003 *apud* BEZERRA *et al.*, 2013) apontam que formulações com relações Si/Al em torno de 1,01 indicam a formação de um polissialatossiloxo, recomendado como material refratário.

Burciaga-Díaz, Escalante-Garcia e Magallanes-Rivera (2015) estudaram a resistência à compressão e a evolução microestrutural de pastas geopoliméricas produzidas com metacaulim e ativadas com sódio. As relações Si/Al estudadas foram 1.3, 1.4 e 1.5 e as temperaturas de exposição foram 20, 200, 400, 600 e 800 °C. Como no presente estudo, os autores também constataram menor redução de resistência em altas temperaturas para as menores relações Si/Al utilizadas.

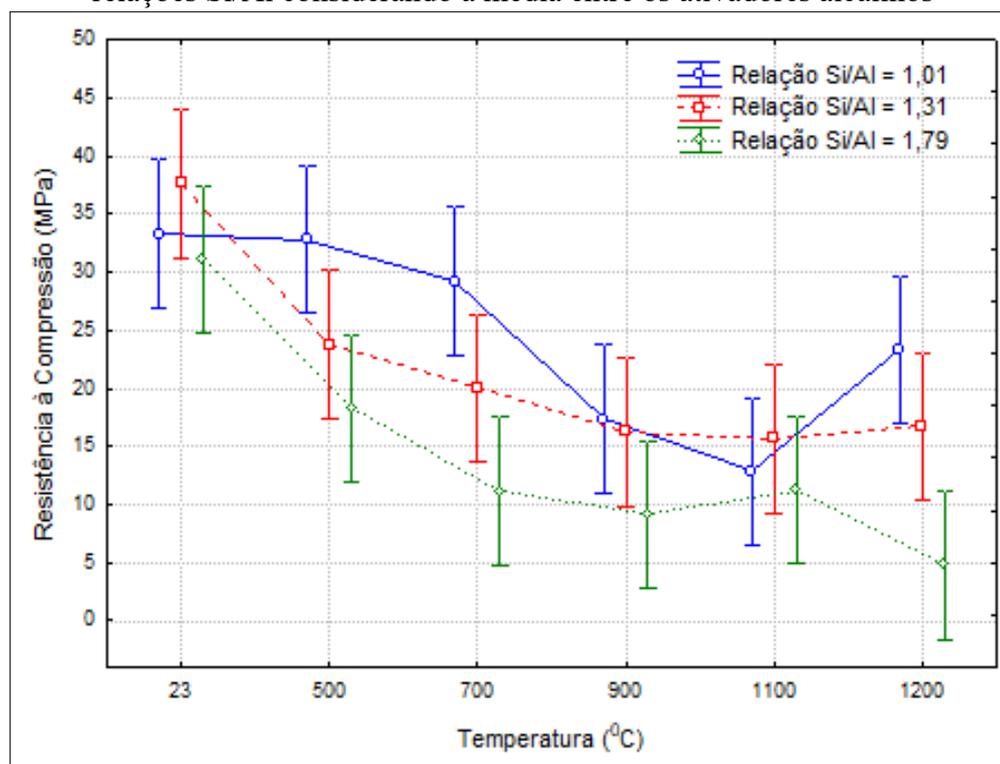
A justificativa de Burciaga-Díaz, Escalante-Garcia e Magallanes-Rivera (2015) para a redução da resistência dos geopolímeros em função da temperatura se dá devido aos efeitos causados pelas expansões e contrações ocorridas no material em função da perda de água durante o aquecimento. Há a desidroxilação das amostras, provocando a formação de fissuras e enfraquecendo a estrutura do geopolímero. Além disso, o geopolímero com menor relação Si/Al (1.3) apresentou a maior resistência a altas temperaturas, uma vez que foi a formulação em que possivelmente houve menor quantidade de moléculas de água e condensação de sílica gel na matriz de produtos de reação.

Para avaliar apenas o efeito da relação Si/Al em diferentes temperaturas, foi realizada uma análise considerando os valores médios dos ativadores com as 3 relações Si/Al estudadas

1.01, 1.31 e 1.78 conforme ilustrado na Figura 63. De acordo com a Figura 63, é possível observar que menores relações Si/Al resultam em maiores resistências residuais dos geopolímeros. Para a menor relação Si/Al (1.01), é observado que a resistência residual se mantém em 500 °C, apresentando redução em 700, 900 e 1100 °C e posterior incremento de resistência na temperatura de 1200 °C (Fig. 63).

Nos estudos de Kamseu *et al.* (2012), o aumento na razão molar Si/Al das composições dos materiais geopoliméricos estudados resultou no excesso de Si que contribuiu para reforçar os polissialatos formados (cadeias e anéis de polissialatos) e atuou como enchimento para a melhora das propriedades mecânicas das matrizes. Contudo, este suplemento de Si que se verificou ser cristalino ou semi-cristalino, foi resultante de resíduos de sílica do aluminossilicato utilizado, e não contribuiu positivamente para o comportamento térmico da matriz do geopolímero estudado.

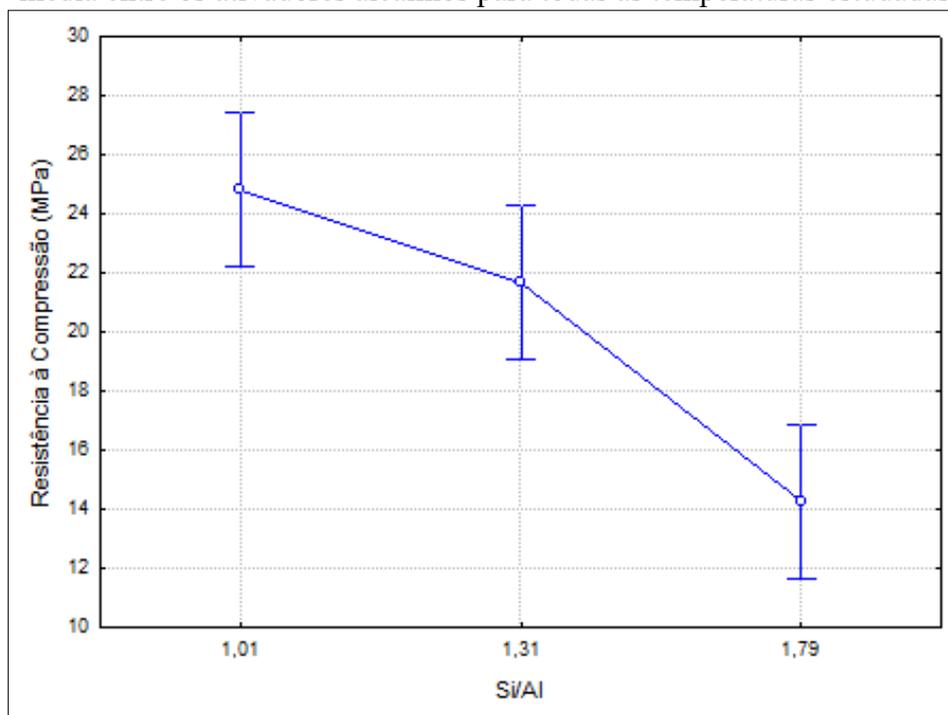
Figura 63 – Redução da resistência à compressão em função da temperatura para diferentes relações Si/Al considerando a média entre os ativadores alcalinos



Fonte: Autora

Para analisar apenas a influência da relação Si/Al, foi realizada uma análise considerando a média entre os ativadores alcalinos entre todas as temperaturas estudadas conforme ilustrado na Figura 64, a seguir. As relações 1, 2 e 3 indicam valores de relação Si/Al de 1,01, 1,31 e 1,79 respectivamente (Fig. 64).

Figura 64 – Redução da resistência à compressão em função da relação Si/Al considerando a média entre os ativadores alcalinos para todas as temperaturas estudadas



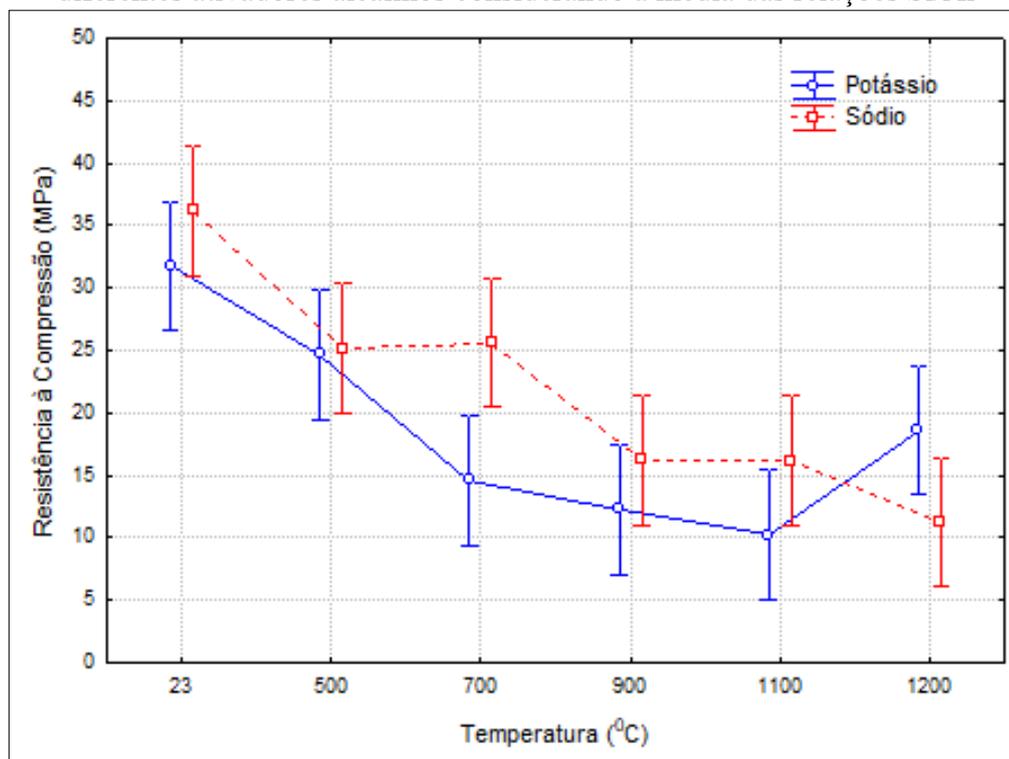
Fonte: Autora

Ao se avaliar a Figura 64, percebe-se que, independente do ativador alcalino utilizado, a influência da relação Si/Al é significativa no comportamento térmico dos geopolímeros. É possível verificar que quanto menor a relação Si/Al, maior é a resistência à compressão dos geopolímeros para diferentes temperaturas.

Lahoti *et al.* (2018) investigaram o efeito da relação Si/Al na resistência à compressão residual de geopolímeros produzidos com metacaulim. Os autores observaram uma grande quantidade de trincas e afirmam que estas afetam a estabilidade em macro escala dos geopolímeros.

Para analisar exclusivamente o efeito do ativador alcalino, foi realizada uma análise considerando a média das relações Si/Al conforme ilustrado na Figura 65, onde se pode observar que a influência da temperatura foi significativa na alteração da resistência residual dos geopolímeros, porém não foram observadas diferenças estatísticas significativas entre os ativadores analisados. Contudo, é possível observar que em 1200 °C o valor médio da resistência residual dos geopolímeros ativados com potássio apresentou uma tendência de aumento (Fig. 65, na sequência). Embora a influência significativa estatística entre os ativadores não tenha sido observada neste trabalho, é possível observar na Figura 65 uma tendência de melhor comportamento termomecânico para as misturas ativadas com sódio, exceto em 1200 °C.

Figura 65 – Redução da resistência à compressão axial em função da temperatura para diferentes ativadores alcalinos considerando a média das relações Si/Al



Fonte: Autora

Barbosa e Mackenzie (2003) estudaram o comportamento térmico dos geopolímeros ativados à base de sódio e potássio. Os autores relatam que os geopolímeros sintetizados a partir do metacaulim obtiveram uma estrutura relativamente estável até 1200 °C. Lemouagna *et al.* (2013) testaram a influência da solução ativadora na estabilidade e nas propriedades termomecânicas dos geopolímeros. O geopolímero preparado a partir da solução de silicato de potássio resultou ser termicamente mais estável do que o geopolímero a partir da solução de silicato de sódio.

Villaquirán-Caicedo e Gutiérrez (2018) obtiveram em seus estudos resultados semelhantes para os geopolímeros ativados com potássio. Os autores observaram redução de resistência residual após aquecimento a 900 °C e aumento de 295 % após aquecimento a 1200 °C em relação às amostras testadas à temperatura ambiente. Esta redução de resistência a 900 °C está associada com o aumento da energia superficial do gel causada pela perda de água da superfície e pelo aparecimento de pequenos poros na estrutura do gel geopolimérico, causando o colapso da sua estrutura. Já o aumento de resistência a 1200 °C ocorre devido à densificação e cristalização do gel geopolimérico, sendo que nesta temperatura ocorre a reorganização do gel e a formação de novas fases cristalinas (VILLAQUIRÁN-CAICEDO; GUTIÉRREZ, 2018).

O estudo de Hosan, Haque e Shaikh (2016) demonstrou que as argamassas geopoliméricas contendo potássio apresentam uma maior resistência em comparação às produzidas com sódio. Os autores atribuem este comportamento pelo fato de o potássio possuir menor coeficiente de difusão quando comparado ao sódio, sendo que em temperaturas elevadas as argamassas produzidas com potássio apresentam uma temperatura de fusão mais elevada que as argamassas produzidas com sódio.

Barbosa e Mackenzie (2003) relatam que geopolímeros à base de potássio possuem alta estabilidade térmica (acima de 1300 °C) devido à recristalização de feldspatos e leucita a 1000 °C. Os autores ainda comentam que volumes maiores de água e/ou silicato de sódio podem gerar redução na resistência térmica do material geopolimérico.

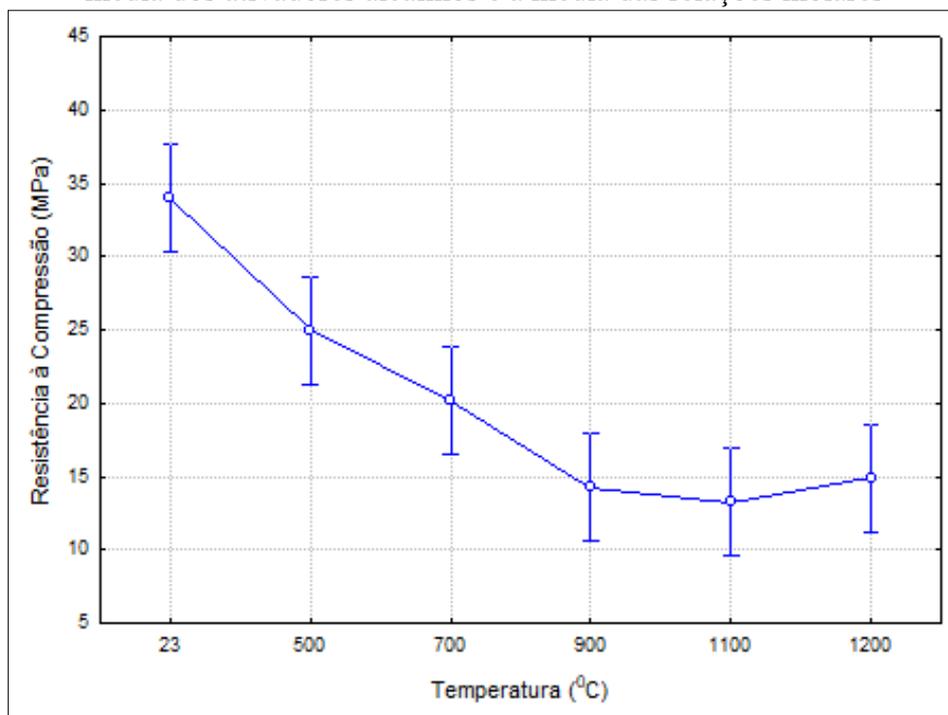
Nos resultados encontrados por Lahoti *et al.* (2018), geopolímeros ativados com potássio apresentaram aumento de resistência (de 30 a 40 %), enquanto os geopolímeros ativados com sódio apresentaram redução de resistência (10 %) após a elevação da temperatura.

Para Sakkas *et al.* (2014), a refratariedade das fases dos geopolímeros ativados com potássio é superior à de geopolímeros ativados com sódio. Esta justificativa se dá devido à formação da fase refratária leucita pelo geopolímero ativado com potássio quando submetido a altas temperaturas. Esta fase, por sua vez, dá a estes geopolímeros propriedades térmicas superiores, podendo então justificar o aumento de resistência que foi obtido no presente trabalho para os geopolímeros ativados com potássio (relação Si/Al 1,01) e aquecidos a 1200 °C.

O efeito da temperatura na resistência à compressão dos geopolímeros foi analisado para a média dos diferentes ativadores alcalinos e diferentes relações molares, conforme ilustrado na Figura 66, a seguir. Desta forma, é possível observar que a partir do incremento de temperatura o geopolímero tende a reduzir sua resistência (Fig. 66). No entanto, observa-se uma tendência de aumento de resistência em 1200 °C. A redução da resistência com o aumento da temperatura provavelmente se deve à desidratação da matriz do geopolímero, enfraquecendo a estrutura, e também ao possível desenvolvimento concomitante de fissuras superficiais e danos internos na estrutura geral do geopolímero (LEMOUGNA; MACKENZIE; MELO, 2011).

É possível observar que a temperatura apresenta influência significativa na redução da resistência dos geopolímeros. Até os 900 °C observa-se uma tendência de redução da resistência, sendo que, para a temperatura de 1100 °C observa-se a manutenção da resistência em comparação às amostras aquecidas a 900 °C e uma leve tendência de aumento da resistência a 1200 °C.

Figura 66 – Redução da resistência à compressão em função da temperatura considerando a média dos ativadores alcalinos e a média das relações molares



Fonte: Autora

Resultados semelhantes a esta pesquisa foram encontrados por Kohout e Koutnik (2020), onde os autores produziram geopolímeros ativados com potássio e perceberam que os padrões de raios X das amostras examinadas mostram fase amorfa estável até 1000 °C, cristalizando a leucita entre 1000 e 1200 °C. Foram observadas altas retrações térmicas após aquecimento, bem como, as propriedades mecânicas diminuíram significativamente com o aumento da temperatura até 1000 °C e aumentaram em temperaturas entre 1000 e 1200 °C provavelmente devido à cristalização da leucita. Os autores atribuem a diminuição significativa de resistência obtida até 1000 °C à desidratação da matriz geopolimérica, que consequentemente enfraquece a estrutura, e também as possíveis formações de fissuras na matriz que estão diretamente relacionadas às variações volumétricas das amostras após aquecimento.

Do ponto de vista da estabilidade térmica, é possível afirmar que o cimento geopolimérico apresenta-se vantajoso em comparação ao cimento Portland. A literatura cita que após exposição a altas temperaturas o cimento Portland apresenta decomposição da pasta referente a desidratação. Entre 400 e 600 °C, ocorre a decomposição do C-S-H. Acima de 400 °C ocorre a desidratação da portlandita, que gera retração e microfissuração da pasta de cimento e também o aumento da porosidade. Próximo à temperatura de 600 °C, pode ser considerada como a temperatura limite para manter a integridade estrutural do concreto produzido com cimento Portland (NEVILLE, 2016).

Desta forma, enquanto o cimento Portland perde sua integridade estrutural próximo à temperatura de 600 °C, neste trabalho, foi possível verificar que o cimento geopolimérico pode ser uma alternativa viável para utilização em estruturas submetidas a altas temperaturas, visto que, até 1200 °C, não foram observadas alterações nas suas propriedades cristalinas, bem como ligações químicas mantidas. No entanto, atenção especial deve ser dada ao efeito da retração térmica que ocorre com a evaporação da água da estrutura que gera tensões internas, fissuração e, conseqüentemente, pode provocar redução de sua resistência mecânica. Desta forma, controlar o teor de água da mistura parece ser uma alternativa viável para melhorar a resposta do cimento geopolimérico frente a altas temperaturas.

Conforme mostrado nas Figuras 62, 63, 64, 65 e 66, todas as amostras de geopolímero sofreram redução nas resistências à compressão após exposição a altas temperaturas. Embora as misturas de geopolímeros de metacaulim possuam boa estabilidade química em microescala, como mostrado a partir dos resultados de DRX e FTIR, elas exibiram baixa estabilidade de volume em mesoescala com deformação térmica muito alta, o que causa a formação de trincas e reduz a resistência mecânica em macroescala. Embora as misturas de geopolímeros não se decomponham após a exposição a altas temperaturas, elas sofreram rachaduras severas e redução de resistência. Isto é atribuído a deformação térmica que ocorre em temperatura elevada. Além disso, a recristalização de nefelina a alta temperatura como mostrado a partir dos resultados de DRX para as amostras ativadas com sódio pode causar expansão e, portanto, rachadura da matriz dos geopolímeros. É possível afirmar que uma boa estabilidade em microescala ou química, conforme observado para as misturas de geopolímeros de metacaulim, não significa necessariamente boa estabilidade em mesoescala/volume ou estabilidade em macroescala/resistência. De fato, as misturas de geopolímeros exibiram baixa estabilidade de volume e resistência mecânica reduzida, embora não apresentassem qualquer alteração nas propriedades relacionadas a estabilidade química e micro estrutural. Além disso, também pode-se notar que a estabilidade do volume (estabilidade em mesoescala) influencia fortemente a resistência a compressão (estabilidade em macroescala). Assim, para garantir um bom desempenho térmico dos geopolímeros de metacaulim para aplicações estruturais, é importante garantir uma boa resistência mecânica que depende do volume e das estabilidades químicas (LAHOTI *et al.*, 2018).

5 CONCLUSÕES

O efeito da relação Si/Al e do tipo de ativador alcalino foram estudados no comportamento termomecânico de geopolímeros submetidos a elevadas temperaturas (500 a 1200 °C). Após os estudos e a análise dos resultados, é possível destacar as seguintes conclusões:

- a) considerando as relações Si/Al (1,01, 1,31 e 1,79), foi possível constatar que a relação Si/Al de 1,01 resulta em melhor comportamento mecânico após aquecimento, além de mostrar matrizes mais densas e menos degradadas com o efeito do aumento da temperatura;
- b) as micrografias mostraram, após o aquecimento, estruturas mais densas nas composições ativadas com potássio, e mais porosas nas composições ativadas com sódio;
- c) em nível de microescala, para todos os geopolímeros avaliados, foi constatada estabilidade química até a temperatura de 900 °C, sendo observada a formação da leucita (KAlSi_2O_6) a partir de 1100 °C, para os ativados com potássio formadas na menor relação Si/Al (1,01), e formação de nefelina (NaAlSiO_4) para as composições ativadas com sódio nas temperaturas a partir de 900 °C para a formulação com maior relação Si/Al (1,79). Foram observadas ligações químicas mantidas em todas as temperaturas, que podem sugerir que as cadeias moleculares mais fortes não foram afetadas após o aquecimento;
- d) a resistência mecânica à compressão, após aquecimento, apresentou reduções significativas, que podem ser atribuídas à instabilidade dimensional do geopolímero em função da temperatura, considerando que o material sofre retrações e expansões, dependendo do tipo de ativador alcalino. Desta forma, é possível afirmar que a estabilidade térmica dos geopolímeros está diretamente relacionada às deformações térmicas que ocorrem em função da perda de água do material durante o aquecimento, que, por sua vez, geram expansões e retrações, provocando fissuras que comprometem a estabilidade dimensional.

Considerando o conjunto dos resultados, as composições geopoliméricas ativadas com potássio e com menor relação Si/Al de 1.01 mostraram melhor desempenho. É possível verificar uma estabilidade mecânica, por exemplo, até a temperatura de 700 C, o que é um resultado excepcional de um material para uso em estruturas.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base na pesquisa bibliográfica, nos resultados obtidos através deste trabalho e nas experiências vividas no decorrer do seu desenvolvimento, algumas sugestões para trabalhos futuros são feitas na sequência:

- a) repetir este estudo nas temperaturas de 100 e 300 °C, tendo em vista que a derivada da termogravimetria aponta que 80 % da evaporação da água do material ocorre nestas temperaturas;
- b) estudar a influência da relação Si/Al e do tipo de ativador alcalino em geopolímeros produzidos com cinza volante em substituição ao metacaulim.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-GAWWAD, H. A.; ABO-EL-ENEIN, S. A. A novel method to produce dry geopolymer cement powder. **HBRC Journal**, v. 12, n. 1, p. 13-24, 2016.
- ABNT. **NBR 15.200**: projeto de estruturas de concreto em situação de incêndio: procedimento. Rio de Janeiro, 2012.
- ABNT. **NBR 7.215**: cimento Portland: determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019.
- AGUSTINI, N. K. A. *et al.* Effects of water to solid ratio on thermal conductivity of fly ash-based geopolymer paste. **IOP Conference Series: Earth Environmental Science**, v. 426, 012010, 2020.
- ALBIDAH, A. *et al.* Behavior of metakaolin-based geopolymer concrete at ambient and elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 317, n. complete, 125910, 24 jan. 2022.
- AMRAN, M. *et al.* Fire resistance of geopolymer concrete: a critical review. **Construction and Building Materials**, v. 324, e126722, 2022.
- BARAN, P. *et al.* Synthesis of geopolymers derived from fly ash with an addition of perlite. **Journal of Cleaner Production**, v. 293, 126112, 15 apr. 2021.
- BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D. Comportamento térmico de geopolímeros inorgânicos e compósitos derivados de polissialato de sódio. **Materials Research Bulletin**, v. 38, n. 2, p. 319-331, 2003. a
- BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D. Síntese e comportamento térmico de geopolímeros de sialato de potássio. **Materials Letters**, v. 57, n. 9, p. 1477-1482, fev. 2003. b
- 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**, Elsevier, v. 2, n. 4, p. 309-317, 2000.
- BELL, J. L.; DRIEMEYER, P. E.; KRIVEN, W. M. Formation of ceramics from metakaolin-based geopolymers, part II: K-based geopolymer. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 3, p. 607-615, 2009.
- BERNAL, S. A. *et al.* Mechanical and thermal characterization of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 16, p. 5477-5486, 2011.
- BEZERRA, I. M. T. *et al.* Influência da proporção do ativador alcalino nas propriedades mecânicas de materiais ativados alcalinamente. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, n. 2, p. 101-105, 2013.

BOSCHI, A. O.; LOT, A. V.; MELCHIADES, F. G. Efeito das características das matérias-primas de partida no desempenho de geopolímeros. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA*, 60., 2016, Águas de Lindóia, SP. **Anais...** São Paulo: ABCERAM, 2016.

BRITO, W. S. *et al.* Avaliação do comportamento reológica e mecânico de geopolímero sintetizado com reaproveitamento de resíduo. **Revista Matéria**, v. 23, n. 3, 2018.

BURCIAGA-DÍAZ, O.; ESCALANTE-GARCIA, J. I.; MAGALLANES-RIVERA, R. X. Resistência a la compresión y evolución microestructural de geopolímeros base metacaolín expuestos a alta temperatura. **Alconpat**, México, v. 5, n. 1, p. 58-73, apr. 2015.

CHEN, Y. *et al.* Synthesis and characterization of geopolymers composites based on gasification coal fly ash and steel slag. **Construction and Building Materials**, v. 211, p. 646-658, 2019.

CHENG, T.; CHIU, J. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. **Minerals Engineering**, Elsevier, v. 16, n. 3, p. 205-210, 2003.

CILLA, M. S.; MORELLI, M. R. Influência do ativador alcalino sobre a refratariedade de um geopolímero contendo metacaulim e cinzas volantes. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS*, 20., 2012, Joinville. **Anais...** São Paulo: CBECiMat, 2012.

COSTA, D. L. *et al.* Estudo da adição de alumina em corpos geopoliméricos à base de metacaulim. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, n. 2, p. 96-100, 2013.

DAVIDOVITS, J. **Alkaline cements and concretes**. Ukraine: Kiev State Technical University, 1994. a

DAVIDOVITS, J. Application of Ca-based geopolymer with blast furnace slag, a review. *In: INTERNATIONAL SLAG VALORISATION SYMPOSIUM*, 2., 2011, Leuven, Bélgica. **Anals...** Leuven, Belgium: Proceedings, 2011. p. 33-49.

DAVIDOVITS, J. Chemistry of geopolimeric systems, terminology. *In: GEOPOLIMER 1999 CONFERENCE*, 2., 1999, Saint-Quentin, France. **Proceedings...** Saint-Quentin, France: 1999. p. 9-39.

DAVIDOVITS, J. **Environmentally driven geopolymer cement applications**. Melbourne, Austrália: Proceedings Geopolymer Conference, 2002.

DAVIDOVITS, J. Geopolymer cement: a review. **Geopolymer Science and Technics**, v. 21, p. 1-11, 2013.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer chemistry and applications**. Institut Géopolymère: Saint-Quentin, France, 2008.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer, green chemistry and sustainable development solutions: proceedings of the World Congress Geopolymer 2005**. Saint-Quentin, France: Geopolymer Institute, 2005.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer: chemistry and applications**. 4. ed. France: Institut Géopolymère, 2015.

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

DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ALKALINE CEMENTS AND CONCRETES*, 1., 1994, Kiev, Ukraine. **Proceedings...** Kiev, Ukraine: SRIBM, 1994. p. 131-149. b

DAVIDOVITS, J. Solid phase synthesis of a mineral blockpolymer by low temperature polycondensation of aluminosilicate polymers: Na-poly(sialate) or Na-PS and characteristics. *In: SYMPOSIUM ON LONG-TERM PROPERTIES OF POLYMERS AND POLYMERIC MATERIALS*, 1976, Stockholm, Sweden. **Proceedings...** Stockholm, Sweden: J. Wiley, 1979.

DEGEFU, D. M. *et al.* The dependence of thermophysical and hygroscopic properties of macro-porous geopolymers on Si/Al. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 582, p. 141-432, 2022.

DOMBROWSKI, K.; BUCHWALD, A.; WEIL, M. The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 3033-3043, 2007.

DUXSON, P. *et al.* Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 2917-2933, 2007.

DUXSON, P. *et al.* Study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels. **Langmuir**, v. 21, p. 3028-3036, 2005.

DUXSON, P.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Evolução física do geopolímero de Na derivado do metacaulim até 1000 °C. **Journal of Materials Science**, v. 42, v. 9, p. 3044-3054, 2007.

DUXSON, P.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Evolution of gel structure during thermal processing of Na-geopolymer gels. **Langmuir**, v. 22, p. 8750-8757, 2006.

DUXSON, P.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Thermal evolution of metakaolin geopolymers: part 1: physical evolution. **Journal of Non-Crystalline Solids**, p. 5541-5555, sep. 2006.

ELIMBI, A. *et al.* Thermal behavior and characteristics of fired geopolymers produced from local Cameroonian metakaolin. **Ceramics International**, v. 40, n. 3, p. 4515-4520, apr. 2014.

FELIZARDO, V. *et al.* Desenvolvimento de geopolímeros de baixa condutividade térmica. **Revista Matéria**, v. 21, n. 2, p. 429-436, 2016.

FENG, J. *et al.* Development of porous fly ash-based geopolymer with low thermal conductivity. **Materials and Design**, v. 65, p. 529-533, 2015.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. *et al.* High-temperature resistance in alkali-activated cement. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 10, p. 3411-3417, 2010.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: effect of the activator. **Cement and Concrete Research**, Madrid, p. 1204-1209, 2005.

FLETCHER, R. A. *et al.* The composition range of aluminosilicate geopolymers. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 25, p. 1471-1477, 2005.

FONGANG, R. T. T. *et al.* Cleaner production of the lightweight insulating composites: microstructure, pore network and thermal conductivity. **Energy and Buildings**, v. 107, p. 113-122, 2015.

GEPOLYMER INSTITUTE. **About geopolimerization**. 5 apr. 2006. Disponível em: <https://bit.ly/3uUw5h8>. Acesso em: 30 set. 2018.

GOMEZ-CASERO, M. A. *et al.* Physical, mechanical and thermal properties of metakaolin-fly ash geopolymers. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 26, n. 7, 100620, feb. 2022.

GOURLEY, J. T.; JOHNSON, G. B. Developments in geopolymer precast concrete. *In*: DAVIDOVITS, J. (ed.). **World congress geopolymer**. Saint-Quentin, France: Geopolymer Institute, 2005. p. 139-143.

HAJIMOHAMMADI, A. *et al.* Pore characteristics in one-part mix geopolymers foamed by H₂O₂: the impact of mix design. **Materials and Design**, v. 130, p. 381-391, mar. 2017.

HANUMANANAIK, M.; REDDY, M. S. K.; SUBRAMANIAM, K. V. L. High-temperature performance of low-calcium fly ash-based geopolymers. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 34, n. 5, may 2022.

HARDJITO, D.; CHEAK, C. C.; ING, C. H. L. Strength and setting times of low calcium fly ash-based geopolymer mortar. **Modern Applied Science**, v. 2, n. 4, 2008.

HE, P. *et al.* Evolução térmica e cinética de cristalização de geopolímero à base de potássio. **Ceramics International**, v. 37, n. 1, p. 59-63, 2011.

HE, R.; DAI, N.; WANG, Z. Thermal and mechanical properties of geopolymers exposed to high temperature: a literature review. **Advances in Civil Engineering**, v. 3, p. 1-17, 2020.

HOSAN, A.; HAQUE, S.; SHAIKH, F. U. A. Compressive behaviour of sodium and potassium activators synthesized fly ash geopolymer at elevated temperatures: a comparative study. **Journal of Building Engineering**, v. 8, p. 123-130, 2016.

JUNAEDI, S.; VAN RIESSEN, A. Caracterização termomecânica e microestrutural de geopolímeros de sódio-poli (sialato-siloxo) (Na-PSS). **Journal of Materials Science**, n. 42, p. 3117-3123, 2007.

KAMSEU, E. *et al.* Bulk composition and microstructure dependence of effective thermal conductivity of porous inorganic polymer cements. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 1593-1603, 2012.

KLIMA, K. *et al.* Enhancing the thermal performance of class F fly ash-based geopolymer by sodalite. **Construction and Building Materials**, v. 314, part A, e125574, 2022.

KLJAJEVIĆ, L. M. *et al.* Structural and chemical properties of thermally treated geopolymer samples. **Ceramics International**, v. 43, p. 6700-6708, feb. 2017.

KOHOUT, J.; KOUTNIK, P. Effect of filler type on the thermo-mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer composites. **Materials**, v. 13, n. 10, e2395, may 2020.

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

KONG, D. Y.; SANJAYAN, J.; SAGOE-CRENTSIL, K. Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 3, p. 824-831, 2008.

KOVÁŘÍK, T. *et al.* Thermomechanical properties of particle-reinforced geopolymer composite with various aggregate gradation of fine ceramic filler. **Construction and Building Materials**, v. 143, p. 599-606, july 2017.

KRIVEN, W. *et al.* High temperature microhardness of single crystal mullite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 5, p. 970-972, 2004.

KUMAR, A.; KUMAR, S. Development of paving blocks from synergistic use of red mud and fly ash using geopolymerization. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 865-871, jan. 2013.

LAHOTI, M. *et al.* Efeitos da razão molar Si/Al na resistência da força e estabilidade do volume de geopolímeros de metacaulim sujeitos a temperatura elevada. **Ceramics International**, n. 44, p. 5726-5734, 2018.

LEITE, J. G. **Aplicação das técnicas de espectroscopia FTIR e de micro espectroscopia confocal raman à preservação do património**. 2008. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2008.

LEMOUGNA, P. N. *et al.* Influência da composição da solução de ativação na estabilidade e propriedades termomecânicas de polímeros inorgânicos (geopolímeros) de cinzas vulcânicas. **Construction and Building Materials**, n. 48, p. 278-286, 2013.

LEMOUGNA, P. N.; MACKENZIE, K. J. D.; MELO, U. F. C. Síntese e propriedades térmicas de polímeros inorgânicos (geopolímeros) para aplicações estruturais e refratárias de cinzas vulcânicas. **Ceramics International**, n. 37, p. 3011-3018, 2011.

LIMA, F. T.; SILVA, F. J.; THAUMATURGO, C. Xanes na borda-k do Si do sistema caulim-metacaulim-geopolímero. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 90-92, 2005.

- LIN, T. S. *et al.* Thermo-mechanical and microstructural characterization of geopolymers with α -Al₂O₃ particle filler. **International Journal of Thermophysics**, v. 30, n. 5, p. 1568-1577, 2009.
- LIZCANO, M. *et al.* Effects of water content and chemical composition on structural properties of alkaline activated metakaolin-based geopolymers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, p. 2169-2177, 2012.
- LUHAR, S.; NICOLAIDES, D.; LUHAR, I. Comportamento de resistência ao fogo do concreto geopolimérico: uma visão geral. **Edifícios 2021**, v. 11, n. 3, p. 82, feb. 2021.
- LUZ, G. **Efeito de nanotubos de carbono nas propriedades microestruturais, reológicas e mecânicas de pastas geopoliméricas à base de metacaulim**. 2018. 170 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.
- NARAYANAN, A. An experimental investigation on flyash-based geopolymer mortar under different curing regime for thermal analysis. **Energy and Buildings**, v. 138, p. 539-545, 2017.
- NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2016.
- NOVAIS, R. M. *et al.* Porous biomass fly ash-based geopolymers with tailored thermal conductivity. **Journal of Cleaner Production**, v. 119, p. 99-107, 2016.
- PAN, Z.; SANJAYAN, J. G.; COLLINS, F. Effect of transient creep on compressive strength of geopolymer concrete for elevated temperature exposure. **Cement and Concrete Research**, v. 56, p. 182-189, 2014.
- PAN, Z.; SANJAYAN, J. G.; KONG, D. L. Effect of aggregate size on spalling of geopolymer and Portland cement concretes subjected to elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 36, p. 365-372, 2012.
- PELISSER, F. *et al.* Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 547–553, 2013.
- PERERA, D. S.; TRAUTMAN, R. L. Geopolymers with the potential for use as refractory castables. **Advances in Technology of Materials and Materials Processing**, v. 7, n. 2, p. 187-190, 2005.
- PHAIR, J. W.; VAN DEVENTER, J. S. J. Characterization of fly-ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 4242-4251, 2002.
- PINTO, A. T. **Introdução ao estudo dos geopolímeros**. Vila Real: Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 2006. Disponível em: <https://bit.ly/3NNf8Ov>. Acesso em: 27 set. 2018.
- PINTO, A. T. **Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metacaulino**. 2004. 400 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Braga, Portugal, 2004.

PROVIS, J. L. **Modelling the formation of geopolymers**. 2006. 310 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biomolecular) – Departamento de Engenharia Química e Biomolecular, Universidade de Melbourne, 2006.

PROVIS, J. L. *et al.* Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 336, p. 57-63, 2009.

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and related alkali-activated materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, p. 299-327, 2014.

PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? a reexamination of existing results. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 3075-3085, 2005.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications**. Washington/EUA: CRS Press, 2009.

RAHIER, H. *et al.* Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. **Journal of Materials Science**, n. 31, p. 71-79, 1996.

RAHIER, H. *et al.* Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses: part III: influence of the composition of the silicate solution on production, structure and properties. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 9, p. 2237-2247, 1997.

RAMOS, G. A. *et al.* Effect of porcelain tile polishing residue on geopolymer cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 191, p. 297-303, aug. 2018.

RASHAD, A. M.; OUDA, A. S. Thermal resistance of alkali-activated metakaolin pastes containing nano-silica particles. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Hungary, aug. 2018. Disponível em: <https://bit.ly/3xicpqz>. Acesso em: 3 nov. 2018.

REDDY, D. *et al.* Durability of reinforced fly ash-based geopolymer concrete in the marine environment. *In*: CONFERENCE ON OUR WORLD IN CONCRETE AND STRUCTURES, 36., Singapore, 2011. **Proceedings...** Singapore: OWICS, 2011.

RICKARD, W. D. A.; TEMUJIN, J.; VAN RIESSEN, A. Thermal analysis of geopolymer pastes synthesized from five fly ashes of variable composition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 15, p. 1830-1839, 2012.

RICKARD, W. D. A.; VAN RIESSEN, A.; WALLS, P. Thermal character of geopolymers synthesized from class F fly ash containing high concentrations of iron and alpha-quartz. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 7, n. 1, p. 81-88, 2010.

RILEM. **Rilem TC 129 MHT**: test methods for mechanical properties of concrete at high temperatures: part 9. Shrinkage, 2000.

ROCHA, T. S. *et al.* Metakaolin-based geopolymer mortars with different alkaline activators (Na⁺ and K⁺). **Construction and Building Materials**, v. 178, p. 453-461, 2018.

RUDENKO, A. *et al.* Nano- and micro-modification of building reinforcing bars of various types. **Crystals**, v. 11, n. 4, 2021.

SABBATINI, A. *et al.* Control of shaping and thermal resistance of metakaolin-based geopolymers. **Materials and Design**, v. 116, p. 374-385, 2016.

SAKKAS, K. *et al.* Utilization of FeNi- slag for the production of inorganic polymeric materials. **Waste and Biomass Valorization**, v. 5, p. 403-410, 2014.

SALAHUDDIN, M. B. M.; NORKHAIRUNNISA, M.; MUSTAPHA, F. A review on thermophysical evaluation of alkali-activated geopolymers. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 4273-4281, 2015.

SALIH, M. A. *et al.* Effect of elevated temperatures on mechanical and microstructural properties of alkali-activated mortar made up of POFA and GGBS. **Construction and Building Materials**, v. 328, e127041, 2022.

SAMAL, S. Effect of high temperature on the microstructural evolution of fiber reinforced geopolymer composite. **Heliyon**, v. 5, n. 5, e01779, may 2019.

SANTOS, F. A. **Estudo da variação da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na produção de geopolímeros para imobilizar contaminantes**. 2017. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru/PE, 2017.

SARAZIN, J. *et al.* Flame resistance of geopolymer foam coatings for the fire protection of steel. **Composites Part B: Engineering**, v. 222, 109045, oct. 2021.

SARKER, P. K.; KELLY, S.; YAO, Z. T. Effect of fire exposure on cracking, spalling and residual strength of fly ash geopolymer concrete. **Materials and Design**, v. 63, p. 584-592, 2014.

SELMANI, C.; CHABANE, D.; BOUGUEDOURA, N. Ethnobotanical survey of Phoenix dactylifera L. pollen used for the treatment of infertility problems on algerian oases. **African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines**, v. 14, n. 3, p. 175-186, 2017.

SEVERO, C. G. S. *et al.* Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. **Remap**, Campina Grande, v. 8, n. 2, p. 55-67, jul. 2013.

SHAIKH, F.; HAQUE, S. Behaviour of carbon and basalt fibers reinforced fly ash geopolymer at elevated temperatures. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 12, n. 1, may 2018.

SHUAI, Q. *et al.* Fire resistance of phosphoric acid-based geopolymer foams fabricated from metakaolin and hydrogen peroxide. **Materials Letters**, v. 263, e127228, 2020.

SILVA, A. M. Influência da concentração de hidróxido de sódio na síntese de geopolímero usando a escória como precursor. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA

QUÍMICA, 20., 2014. **Anais...** São Paulo: Blucher Chemical Engineering Proceedings, 2015. v. 1, n. 2.

SILVA, P.; SAGOE-CRENSSTIL, K.; SIRIVIVATNANON, V. Kinetics of geopolymerization: role of Al₂O₃ and SiO₂. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 512-518, 2007.

SINGH, P. S. *et al.* Geopolymer concrete: a review of some recent developments. **Construction and Building Materials**, v. 85, p. 78-90, 2015.

SOARES, J. C.; AZEVEDO, J. S.; DIAS, D. P. Effect of temperature on metakaolin-quartz powder geopolymer binder with different combinations of silicates and hydroxides. **Case Studies in Construction Materials**, v. 16, e00813, 2022.

SUN, S. *et al.* Formulation of sludge incineration residue based geopolymer and stabilization performance on potential toxic elements. **Waste Management**, v. 77, p. 356-363, July 2018.

TIAN, L. *et al.* RNA-dependent RNA polymerase (RdRp) inhibitors: the current landscape and repurposing for the Covid-19 pandemic. **European Journal of Medicinal Chemistry**, e113201, Mar. 2021.

TRINDADE, A. C. C. **Desenvolvimento e comportamento mecânico de compósitos geopoliméricos têxteis reforçados com fibras de juta**. 2017. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

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

VAN JAARVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LORENZEN, L. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: part I: theory and applications. **Minerals Engineering**, v. 10, p. 659-669, 1997.

VAN RIESSEN, A.; RICKARD, W.; SANJAYAN, J. G. Thermal properties of geopolymers. *In*: PROVIS, J.; VAN DEVENTER, J. (ed.). **Geopolymers, structure, processing, properties and industrial applications**. Cambridge/UK: Woodhead, 2009. p. 315-342.

VASSALO, E. A. S. **Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado**. 2013. 103 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

VICKERS, L.; RICKARD, W. D. A.; VAN RIESSEN, A. Strategies to control the high temperature shrinkage of fly ash based geopolymers. **Thermochimica Acta**, v. 580, p. 20-27, 2014.

VILLAQUIRÁN-CAICEDO, M. A.; GUTIÉRREZ, R. M. Synthesis of ceramic materials from ecofriendly geopolymer precursors. **Materials Letters**, v. 230, p. 300-304, Nov. 2018.

WENG, L.; SAGOE-CRENTSIL, K. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: part I: low Si/Al ratio systems. **Journal of Material Science**, p. 2997-3009, 2007.

YAO, X. *et al.* Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 493, p. 49-54, 2009.

YUN-MING, L. *et al.* Structure and properties of clay-based geopolymer cements: a review. **Progress in Materials Science**, p. 595-629, 2016.

YUNSHENG, Z. **Research on structure formation mechanism and properties of high performance geopolymer concrete**. Ph.D. Thesis, Southeast University, Nanjing, PR China, 2004.

ZHANG, Z. *et al.* Geopolymer foam concrete: an emerging material for sustainable construction. **Construction and Building Materials**, v. 56, p. 113-127, 2014.

ZHENG, K.; CHEN, L.; GBOZEE, M. Thermal stability of geopolymers used as supporting materials for TiO₂ film coating through sol-gel process: feasibility and improvement. **Construction and Building Materials**, v. 125, p. 1114-1126, out. 2016.