

Giovanny Antonio Ramos

**CIMENTO GEOPOLIMÉRICO CONTENDO RESÍDUO DO
POLIMENTO DE PLACAS CERÂMICAS.**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil.
Orientador: Prof. Dr. Fernando Pelisser

Florianópolis
2017

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

Ramos, Giovanni Antonio
Cimento geopolimérico contendo resíduo do
polimento de placas cerâmicas / Giovanni Antonio
Ramos ; orientador, Fernando Pelisser - SC, 2017.
116 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Cimento. 3. Geopolímero.
4. Resíduo do polimento cerâmico. I. Pelisser,
Fernando. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Civil. III. Título.

Giovanny Antonio Ramos

**CIMENTO GEOPOLIMÉRICO CONTENDO RESÍDUO DO
POLIMENTO DE PLACAS CERÂMICAS.**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Civil”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil.

Florianópolis, 03 de março de 2017.

Prof. Glicério Trichês, Dr.
Coordenador do PPGEC

Comissão Examinadora:

Prof. Fernando Pelisser, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

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

Prof. Wellington Longuini Repette, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

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

Esta dissertação é dedicada a minha
mãe, Vera Cavalli.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Philippe Gleize pela oportunidade, colaboração e, sobretudo, por apresentar ao meu atual orientador, o Prof. Fernando Pelisser, que possui notável competência no exercício de suas funções acadêmicas, além do apoio, compreensão e dedicação durante a realização desse trabalho.

A toda minha família, especialmente a minha mãe, Vera Cavalli, e a minha irmã Samantha pelo apoio incondicional, buscando sempre fazer o melhor para ajudar e contribuir. Também mando um abraço ao meu pai, ao meu cunhado e a todos os demais familiares, pelo grande carinho e incentivo.

Aos Professores Adriano Michael Bernardin, Philippe Gleize e Wellington Repette pelas contribuições na banca. Também agradeço a todos os outros professores que tive durante o mestrado e aos funcionários do departamento de Engenharia Civil, principalmente a Priscila, Marinea, Renato e Luiz por terem sido muito prestativos comigo.

Ao professor Canova, que durante a graduação em Engenharia Civil na UEM, me incentivou e muito contribui com a minha formação acadêmica na área de Construção Civil.

A Metacaulim do Brasil S. A., pelo fornecimento do metacaulim utilizado nesta pesquisa. Em particular, agradeço o Eng. Guilherme Gallo por sua cooperação, esclarecimentos e incentivo. Também agradeço ao professor de Física da UEPG, o Dr. Milton Michel, por sua colaboração na realização de alguns ensaios.

As minhas colegas de sala: Manuela, Nágilla, Madeleine, Paula e Carolina pelo grande companheirismo durante o processo. Também agradeço ao doutorando César pelas inúmeras contribuições e trocas de informações. Aos colegas de mestrado Renato Sampaio e Lucas Onghero, mando meus sinceros agradecimentos pela importante e prestativa colaboração.

Um abraço aos amigos Thiago, Rennan e Vinícius que ao longo deste período mostraram ser grandes parceiros. Também mando um abraço aos meus amigos de minha cidade natal, em especial a Eder, Ewerson e ao Sr. Antonio Fernandes. Agradeço também a Graziela e a Fabíola, pelas agradáveis conversas.

Um beijo a minha namorada Andressa Campos, que apesar de tê-la conhecido na época de finalização do mestrado, me enche de alegria a cada novo encontro!

Agradeço a CAPES e a FAPESP/CNPq, pela colaboração financeira para realização deste trabalho. Também ao NANOTEC-LAB e a UFSC e todos os outros que estiveram envolvidos nessa etapa e por alguma razão não foram citados, meu muito obrigado!

Pensar globalmente, agir localmente.
(Ulrich Beck).

RESUMO

O processo de polimento de placas cerâmicas gera elevadas quantidades de lama residual, a qual requer deposição em aterros controlados. Todavia, esse resíduo do polimento de placas cerâmicas (RPP), possivelmente, pode ser utilizado como fonte parcial de aluminossilicato, constituindo o cimento geopolimérico. Assim, neste trabalho, sintetizou-se um cimento geopolimérico à base de RPP e metacaulim, empregando hidróxido de sódio (HS) e silicato de sódio (SS) como solução ativadora. Elaborou-se um projeto fatorial fracionado, utilizando três fatores, cada um variando em três níveis: teor de RPP (15%, 30% e 45% em massa); concentração de HS (0,13, 0,15 e 0,18 mol) e concentração do SS (0,14, 0,15 e 0,16 mol), totalizando nove composições e mais uma de referência (somente metacaulim). Tais combinações foram caracterizadas através de ensaios mecânicos de resistência à compressão, microdureza e módulo de elasticidade dinâmico e, microestruturais por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho (FT-IR). Também foi medida a retração e, com o minislump de Kantro, a plasticidade. A maior resistência à compressão foi de 71,9 MPa, obtida aos 28 dias, na composição contendo 15% de RPP, 0,14 mol de SS e 0,18 mol de HS. Além disso, o tempo de cura favoreceu as propriedades mecânicas avaliadas. Na análise de DRX, observou a formação característica do halo amorfo em $2\theta \approx 27^\circ$, o que denota a formação do gel sódio aluminossilicato. O conjunto dos resultados mostra que o cimento geopolimérico composto com 15% de RPP, apresentou propriedades equivalentes ou superiores ao cimento formado apenas por metacaulim. Assim, esses e outros resultados, indicam a possibilidade de empregar este resíduo na produção de cimento geopolimérico.

Palavras-chave: Cimento; Geopolímero; Resíduo do Polimento Cerâmico.

ABSTRACT

The process of polishing ceramic tiles generates high amounts of residual sludge, which requires deposition in controlled landfills. However, this ceramic tile polishing residue (TPR) can likely be used as a partial source of aluminosilicate, constituting the geopolymer cement. Thus, in this work, a geopolymer cement based on TPR and metakaolin was synthesized, using sodium hydroxide (SH) and sodium silicate (SS) as the activating solution. A fractional factorial design was elaborated using three factors, each varying in three levels: content of TPR (15%, 30% and 45% in mass); concentration of SS (0,13, 0,15 and 0,18 mol) and concentration SH (0,14, 0,15 and 0,16 mol), totaling nine compositions plus one reference (metakaolin only). These combinations were characterized by mechanical tests of compressive strength, microhardness and dynamic modulus of elasticity and, by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and infra-red spectroscopy (FT-IR). Also the shrinkage was measured and, with the mini-slump of Kantro, the plasticity. The highest compressive strength was 71,9 MPa, obtained at 28 days, in the composition containing 15% TPR, 0,14 mol SS and 0,18 mol SH. In addition, the curing time favored the evaluated mechanical properties. In the XRD analysis, the characteristic formation of the amorphous halo at $2\theta \approx 27^\circ$ was observed, which denotes the formation of the sodium aluminosilicate gel. The results showed that the composite geopolymer cement with 15% of TPR had properties equivalent or superior to the cement formed only by metakaolin. Thus, these and other results indicate the possibility of using this residue in the production of geopolymer cement.

Keywords: Cement; Geopolymer; Ceramic Polishing Residue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 – Representação do arranjo espacial da estrutura dos geopolímeros.....	26
Figura 2-2 – Tetraedros de SiO ₄ e AlO ₄ unidos pelo compartilhamento de oxigênio.....	28
Figura 2-3 – Estrutura cristalina 1:1 dos caulim.....	35
Figura 2-4 – Comportamento térmico da caulinita mediante análise termogravimétrica.....	37
Figura 2-5 – Modelo conceitual de geopolimerização.....	43
Figura 2-6 – a) b) c) d) e) Modelo descritivo de ativação alcalina (pintura), f) g) Ativação de cinza volante, 8 M NaOH por 5 horas a 85°C.....	45
Figura 2-7 – Redes tetraédricas de Si e Al formado por policondensação.....	46
Figura 3-1 – Etapas da pesquisa.....	57
Figura 3-2 – Materiais utilizados para a produção do cimento geopolimérico.....	58
Figura 3-3 – Curva granulométrica das amostras de resíduo do polimento de placas cerâmicas.....	61
Figura 3-4 – Mini cone utilizado para o ensaio de mini abatimento.....	67
Figura 4-1 – Difratoogramas das fontes minerais utilizadas: (a) Resíduo do polimento de placas cerâmicas e (b) Metacaulim.....	77
Figura 4-2 – Difratoogramas dos geopolímeros com resíduo do polimento de placas cerâmica.....	79
Figura 4-3 – Micrografia MEV da composição RPP0n2s2 em resolução de 500x (a) e 4500x (b).....	80
Figura 4-4 – Micrografia MEV da composição RPP15n1s1 em resolução de 500x (a) e 4500x (b).....	80
Figura 4-5 – Micrografia MEV da composição RPP15n3s1 em resolução de 500x (a) e 4500x (b).....	80
Figura 4-6 – Micrografia MEV da composição RPP30n2s2 em resolução de 500x (a) e 4500x (b).....	81
Figura 4-7 – Micrografia MEV da composição RPP45n1s1 em resolução de 500x (a) e 4500x (b).....	81
Figura 4-8 – Micrografia MEV da composição RPP45n3s1 em resolução de 500x (a) e 4500x (b).....	81
Figura 4-9 – Micrografia MEV da composição RPP45n3s3 em resolução de 500x (a) e 4500x (b).....	82
Figura 4-10 – Espectros de transmitância dos geopolímeros.....	82

Figura 4-11 – Resistência à compressão de todas as composições desenvolvidas em 7 e 28 dias.....	84
Figura 4-12 – Superfície de resposta da resistência à compressão aos 28 dias.....	88
Figura 4-13 – Efeito isolado da concentração de silicato de sódio na resistência à compressão aos 28 dias.....	89
Figura 4-14 – Resultado mecânicos (a) microdureza Vickers; (b) módulo dinâmico.....	90
Figura 4-15 – Superfície de resposta da microdureza Vickers aos 28 dias.....	91
Figura 4-16 – Efeito isolado da concentração de silicato de sódio na microdureza aos 28 dias.....	92
Figura 4-17 – Retração.....	95
Figura 4-18 – Espalhamento das composições.....	96
Figura 4-19 – Massa específica das composições.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 – Classificação dos cimentos geopoliméricos.....	28
Tabela 2-2 – Aplicação dos geopolímeros conforme a relação Si:Al.....	29
Tabela 2-3 – Razões molares ideais entre os compostos reagentes da mistura.....	50
Tabela 3-1 – Propriedades químicas do <i>Metacaulim HP XW</i>	59
Tabela 3-2 – Propriedades físicas do <i>Metacaulim HP XW</i>	59
Tabela 3-3 – Análise granulométrica das amostras de resíduo do polimento.....	60
Tabela 3-4 – Análise química, por fluorescência de raios X, dos resíduos de polimento.....	61
Tabela 3-5 – Análise química, obtida por fluorescência de raios X, para o resíduo do polimento de placas cerâmicas.....	62
Tabela 3-6 – Propriedades químicas do silicato de sódio.....	62
Tabela 3-7 – Especificações técnicas do silicato de sódio.....	63
Tabela 3-8 – Nomenclatura adotada para os ativadores.....	63
Tabela 3-9 – Projeto fatorial fracionado.....	64
Tabela 3-10 – Relações molares das composições elaboradas.....	64
Tabela 3-11 – Percentual em massa dos materiais utilizados para a preparação das pastas geopoliméricas.....	65
Tabela 3-12 – Vibrações características de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em cimentos geopoliméricos.....	73
Tabela 3-13 – Técnicas de caracterização sumariadas.....	75
Tabela 4-1 – Grau de cristalinidade (Rietveld) de fases cristalinas identificadas.....	78
Tabela 4-2 – Análise química das composições desenvolvidas (obtidas por FRX).....	85
Tabela 4-3 – ANOVA para os resultados de resistência à compressão de 28 dias.....	87
Tabela 4-4 – ANOVA para os resultados de microdureza Vickers de 28 dias.....	92
Tabela 4-5 – Análise percentual comparativa das propriedades mecânicas em relação à composição de referência.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM: *American Society for Testing Materials*.

C-A-S-H: Gel cálcio aluminossilicato alcalino que se apresenta na forma: $\text{Ca}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

CP: Cimento Portland.

CPs: Corpos de prova.

DRX: Difractometria de raios X.

FT-IR: Espectroscopia de infra-vermelho por transformada de Fourier.

FRX: Fluorescência de raios X.

HS: Hidróxido de sódio, também mencionado pela fórmula química “NaOH”.

Hz: *Hertz*, unidade de frequência que corresponde a uma unidade de ciclos por segundo.

MPa: *Mega Pascal*, unidade de pressão que corresponde a taxa de 1 N/mm².

N: *Newton*, unidade de força que corresponde a 1 kg·m/s².

N-A-S-H: Gel sódio aluminossilicato alcalino que se apresenta na forma: $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

NANOTEC-LAB: Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia de Construção Civil do departamento de Engenharia Civil da UFSC.

RPP: Resíduo do polimento de placas cerâmicas.

SS: Silicato de sódio, também mencionado pela fórmula química “Na₂SiO₃” ou “Na₂O·SiO₂”.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
1.1	OBJETIVO.....	23
1.2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: CIMENTO GEOPOLIMÉRICO.....	25
2.1	DEFINIÇÃO E CARACTERÍSTICAS.....	25
2.2	CLASSIFICAÇÃO.....	28
2.2.1	Quanto a proporção Si:Al.....	28
2.2.2	Quanto ao tipo de aluminossilicato.....	29
2.2.2.1	<i>Cimento álcali-ativado à base de escória de alto forno.....</i>	<i>30</i>
2.2.2.2	<i>Cimento geopolimérico pozolânico.....</i>	<i>31</i>
2.2.2.3	<i>Cimento geopolimérico à base de cal-pozolana/ escória.....</i>	<i>32</i>
2.2.2.4	<i>Cimento geopolimérico contendo aluminato de cálcio.....</i>	<i>33</i>
2.2.2.5	<i>Cimento geopolimérico contendo cimento Portland (cimento híbrido).....</i>	<i>34</i>
2.3	MATERIAIS.....	35
2.3.1	Metacaulim.....	35
2.3.1.1	<i>Processo de síntese.....</i>	<i>36</i>
2.3.2	Resíduo do polimento de placas cerâmicas.....	37
2.3.2.1	<i>Polimento e retífica.....</i>	<i>38</i>
2.3.2.2	<i>Geração de resíduos.....</i>	<i>38</i>
2.3.2.3	<i>Valorização de resíduos cerâmicos.....</i>	<i>39</i>
2.3.3	Ativadores.....	40
2.3.1.1	<i>Tipos de ativadores.....</i>	<i>41</i>
2.4	MECANISMOS DE REAÇÃO.....	42
2.5	PARÂMETROS DE SÍNTESE.....	48
2.5.1	Cura.....	48
2.5.2	Dosagem.....	49
2.5.3	Influência da água.....	51
2.6	POTENCIAIS CONTRIBUIÇÕES DOS CIMENTOS GEOPOLIMÉRICOS PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL.....	52
2.6.1	Emissões de dióxido de carbono (CO₂).....	52
2.7	SÍNTESE DA REVISÃO.....	54
3	MATERIAIS E MÉTODO.....	57
3.1	MATERIAIS.....	58

3.1.1	Metacaulim.....	58
3.1.2	Resíduo do polimento de porcelanato.....	59
3.1.3	Ativadores alcalinos.....	62
3.2	SÍNTESE DO CIMENTO GEOPOLIMÉRICO..	63
3.2.1	Proporcionamento entre as misturas.....	63
3.2.2	Preparação das pastas.....	65
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	66
3.3.1	Massa específica.....	66
3.3.2	Mini abatimento (ensaio de Kantro).....	66
3.3.3	Resistência à compressão.....	67
3.3.4	Microdureza Vickers.....	68
3.3.5	Módulo de elasticidade dinâmico.....	69
3.3.6	Retração.....	70
3.3.7	Difratometria de raios X.....	71
3.3.8	Fluorescência de raios X.....	72
3.3.9	Microscopia eletrônica de varredura.....	72
3.3.10	Espectroscopia FT-IR.....	72
3.3.11	Síntese das técnicas de caracterização.....	75
3.4	ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	76
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
4.1	PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS.....	77
4.1.1	Difratometria de raios X.....	77
4.1.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	79
4.1.3	Espectroscopia FT-IR.....	82
4.1.4	Conclusões relativas às propriedades microestruturais.....	83
4.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	84
4.2.1	Resistência à compressão.....	84
4.2.2	Microdureza Vickers e Módulo de elasticidade dinâmico.....	89
4.2.3	Conclusões relativas às propriedades mecânicas.....	94
4.3	ANÁLISES COMPLEMENTARES.....	94
4.3.1	Retração por secagem.....	94
4.3.2	Mini abatimento (ensaio de Kantro).....	96
4.3.3	Massa específica.....	97
4.3.4	Conclusões relativas às análises complementares	98
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	99
6	SUGESTÕES PARA PRÓXIMAS PESQUISAS	99
	REFERÊNCIAS.....	101

1 INTRODUÇÃO

O tipo de cimento mais conhecido é o cimento Portland (CP), que apesar de patenteado em 1824, pelo químico e construtor inglês Joseph Aspdin, vem sendo amplamente demandado no decorrer desses quase 200 anos, classificando-se como o material mais utilizado do mundo depois da água (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

No entanto, as recorrentes preocupações do aquecimento global, apontam para importância de reduzir o consumo indiscriminado deste ligante – que tende a aumentar nos próximos anos. No ano de 2050, estima-se que a produção de CP será responsável por entre 20% (World Business Council For Sustainable Development, 2009) e 30% (MÜLLER e HARNISCH, 2008) de todas as emissões de dióxido de carbono (CO₂) lançadas no mundo.

Ademais, não obstante a melhoria na eficiência dos processos de fabricação e da utilização de resíduos e subprodutos de outras indústrias, como escórias de alto forno e cinzas volantes, a produção do cimento Portland gera impactos ambientais, sobretudo, devido à extração de jazidas calcárias e do consumo energético dos fornos rotativos que, durante a etapa de clínquerização, requer temperaturas em torno de 1450°C.

Destarte, como um dos possíveis substitutos parciais do CP, têm-se os cimentos geopoliméricos¹ – que correspondem aos ligantes obtidos pela reação de silicoaluminatos amorfos com uma solução altamente alcalina (PALOMO *et al.*, 1999). Tais geopolímeros podem ser produzidos com reduzido gasto energético, baixa emissão de gases tóxicos na atmosfera e custo competitivo (MCLELLAN *et al.*, 2011).

De modo geral, esses geopolímeros proporcionam atributos como estabilidade química em condições adversas, resistência mecânica inicial elevada, alta durabilidade e baixa condutividade térmica (DUXSON *et al.*, 2006). Além disso, Ozel *et al.* (2012) apresentaram indicativos sobre a viabilidade econômica da produção de cimentos geopoliméricos, atingindo valores aproximados de cento e cinquenta dólares por metro cúbico – mesmo considerando a restrita demanda atual.

¹ Neste trabalho, os cimentos geopoliméricos também serão referidos simplesmente por “geopolímeros”, embora esse termo possua uma definição mais ampla e abrangente.

Assim, essas características podem justificar a fabricação desses materiais em larga escala, favorecendo com isso, a produção em escala industrial. De acordo com Gartner (2004), a substituição do cimento Portland pelos cimentos geopoliméricos pode ser possível em várias aplicações, apresentando como vantagem principal, a reduzida emissão de CO₂.

Embora alguns estudos recentes que consideram todo processo de fabricação e aplicação, não mostrarem essa vantagem (TURNER e COLLINS, 2013), tais diferenças dependem de uma série de fatores, que vão desde a qualidade e custos dos materiais em determinados locais, até a composição, produção e desempenho do concreto aplicado. Entretanto, em alguns casos, os geopolímeros reduziram essas emissões em aproximadamente 70 - 80% em relação ao cimento Portland (MCLELLAN *et al.*, 2011; HABERT, D'ESPINOSE DE LACAILLERIE e ROUSSEL, 2011).

Além do mais, os cimentos geopoliméricos admitem em sua composição mineral, materiais que não apresentem grau de pureza e homogeneidade elevada, desde que apresente expressivas quantidades de sílica e alumina (SUKMAK *et al.*, 2013). Isso possibilita utilizar na sua produção, diversos resíduos e subprodutos industriais, como, por exemplo, o resíduo do polimento de placas cerâmicas (RPP).

O RPP é um material que requer a deposição em aterros controlados, mas que pode estar sujeito a destinações inadequadas, o que agravaria sobretudo os problemas causados ao meio ambiente e à saúde humana. Esse resíduo é abundantemente gerado pelas indústrias produtoras de revestimentos cerâmicos, em diversas regiões do Brasil e do mundo (PEDRASSANI, 2002).

Entre os polos geradores de RPP, citam-se as indústrias cerâmicas da região de Criciúma, no sul do estado de Santa Catarina. Deste modo, a presente pesquisa pretendeu sintetizar um geopolímero utilizando RPP, como fonte parcial de aluminossilicato e avaliar algumas propriedades mecânicas e microestruturais, de modo a contribuir com uma futura implantação desse material em escala industrial. Vale ressaltar que, embora as pesquisas relacionadas com a utilização de RPP nos materiais cimentícios sejam escassas (PELISSER *et al.*, 2008), a possibilidade de encontrar uma destinação adequada para este tipo de resíduo, torna-se uma realidade desafiadora.

1.1 OBJETIVO

O objetivo principal desta dissertação é o desenvolvimento de cimento geopolimérico com a incorporação do resíduo de polimento de placas cerâmicas.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- avaliar propriedades mecânicas e microestruturais de um cimento geopolimérico;
- desenvolver um cimento geopolimérico de elevada resistência mecânica;
- contribuir para o desenvolvimento de novos materiais de construção, mais eficientes e com menor impacto ambiental.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

No próximo capítulo, realizou-se uma revisão de literatura sobre cimento geopolimérico e resíduo de polimento cerâmico, reunindo a fundamentação necessária para o desenvolvimento desta pesquisa. Ao término da revisão, apresentou-se uma síntese dos conteúdos e conceitos abordados, com o intuito de ressaltar os aspectos mais pertinentes aos objetivos estipulados. O terceiro capítulo corresponde à metodologia experimental, a qual foi desenvolvida, em consonância com a ordem cronológica da realização das etapas. No quarto capítulo, são apresentados e discutidos os resultados. O capítulo cinco trata das considerações finais e, no sexto, têm-se as sugestões para as próximas pesquisas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: CIMENTO GEOPOLIMÉRICO

2.1 DEFINIÇÃO E CARACTERÍSTICAS

Há vários termos que fazem alusão aos geopolímeros ou cimentos geopoliméricos, sendo os mais comuns: geocimento, cimento alcalino, polímero inorgânico, cerâmicos ligados por álcali, hidrocerâmico, zéocimentos e cimento álcali-ativado (BAKHAREV, 2005). No entanto, até o presente momento, não há um consenso claro e definido quanto à diferença específica de cada um desses termos.

O cimento geopolimérico pode ser definido como um polímero² inorgânico, constituído de polissialatos – abreviatura de poli-sílico-aluminatos (DAVIDOVITS, 1984), que pertencem aos filossilicatos, uma subclasse da família dos minerais silicatados, que se caracterizam por apresentar, entre outras coisas, folhas tetraédricas paralelas, alta dureza e capacidade de troca catiônica (MEIER e OLSON, 1992).

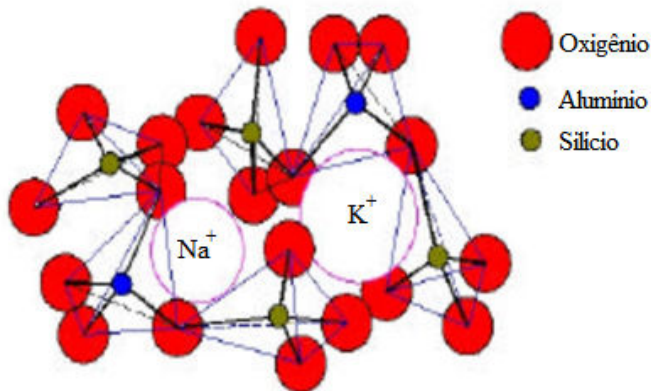
Os geopolímeros são obtidos, essencialmente, por policondensação – um tipo de reação de polimerização caracterizada pela liberação de água. Para formação do cimento geopolimérico, necessita-se da presença de silicatos de alumínio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) amorfos em meio altamente alcalino, que é, geralmente, proporcionado por uma solução aquosa de silicato e/ou hidróxido (DAVIDOVITS, 1991).

Após a reação de policondensação, o aluminossilicato e a solução ativadora alcalina transformam-se em uma rede tridimensional, constituída por cadeias de Si^{4+} e Al^{3+} em número de coordenação IV^3 com o oxigênio (PINTO, 2006). A Figura 2-1 ilustra esse arranjo tridimensional, apresentando também os cátions mais utilizados: Sódio (Na^+) e Potássio (K^+).

² Polímero no sentido de possuir um número considerável de unidades estruturais repetidas.

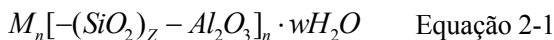
³No caso, significa que há quatro anions de oxigênio ao redor de cada um dos cátions de Si^{4+} e Al^{3+} , sendo por esses coordenados.

Figura 2-1 – Representação do arranjo espacial da estrutura dos geopolímeros.



Fonte: PINTO (2006).

Embora o produto cimentício formado não apresente composição estequiométrica bem definida, os geopolímeros podem ser representados pela Equação 2-1:



Onde M é um metal alcalino ou alcalino-terroso, n é o grau de policondensação, z tem valor 1, 2 ou 3 e w é o número de moléculas de água (DAVIDOVITS, 1991).

Assim como os cimentos geopoliméricos, as zeólitas também são constituídas de silicatos e aluminossilicatos ligados por átomos de oxigênio em redes tetraédricas tridimensionais (MEIER e OLSON, 1992). Portanto, a composição química dos geopolímeros é similar aos minerais zeolíticos, sendo o tipo de estrutura atômica, a diferença fundamental entre eles.

Os processos de formação dos cimentos geopoliméricos ocorrem em maior velocidade, do que as reações de síntese das zeólitas. Por conta disso, não há tempo suficiente para o gel do geopolímero se desenvolver em uma estrutura cristalina, ao contrário dos minerais zeolíticos. Deste modo, os cimentos geopoliméricos resultam em uma estrutura amorfa a semicristalina, enquanto as zeólitas apresentam uma estrutura cristalina em forma de gaiola (DAVIDOVITS, 1984).

Apesar dos geopolímeros, possivelmente, serem considerados um material inovador e sofisticado, há indícios que concretos e argamassas

utilizados em antigas construções faraônicas, como as pirâmides do Egito – datadas de 4500 A.C., compartilhem de princípios equivalentes aos atuais materiais geopoliméricos (DAVIDOVITS, 1991).

Todavia, os aspectos sobre a natureza das reações e de seus produtos, com foco nas propriedades químicas e físicas, começaram a ser investigados, principalmente, na década de 1950, por uma equipe de pesquisadores soviéticos liderados pelo cientista ucraniano Victor Glukhovsky (VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1997).

No entanto, nos trabalhos de Purdon (1940) *apud* Torgal *et al.* (2008a), há relatos e informações sobre materiais obtidos através da ativação alcalina. Purdon estudou propriedades de escórias industriais em meio alcalino, utilizando, para isso, uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH). Suas pesquisas concluíram que hidróxidos de metais alcalinos participam no processo de reação como catalisadores.

Posteriormente na década de 1970, devido aos vários incêndios ocorridos na França, o cientista Joseph Davidovits decidiu pesquisar materiais mais resistentes ao fogo. Ele observou que algumas construções antigas foram menos danificadas pelos incêndios que as construções modernas. Isso contribuiu para que, após alguns anos de estudos, Davidovits desenvolvesse um tipo de cimento, intitulado por ele, em 1979, de “geopolímero” (DAVIDOVITS, 2008).

De modo geral, os geopolímeros possuem atributos suficientes para diversas aplicações. Entre as principais propriedades, destacam-se: rápido endurecimento, resistência ao fogo, excelente resistência mecânica (KOMNITSAS e ZAHARAKI, 2007), elevada durabilidade (KOMNITSAS e ZAHARAKI, 2007; DUXSON *et al.*, 2007), boa resistência aos ácidos, baixa condutividade térmica e ausência ou reduzida reação álcali-agregado (DUXSON *et al.*, 2006).

Dentre as aplicações dos cimentos geopoliméricos, têm-se estruturas pré-fabricadas, pavimentos de concreto, cerâmicas refratárias (KOMNITSAS e ZAHARAKI, 2007). Além disso, podem ser utilizados para conter e/ou imobilizar metais pesados e radioativos, sobretudo, devido as propriedades de troca iônica, presentes nos geopolímeros (CORREIA, 2011).

2.2 CLASSIFICAÇÃO

2.2.1 Quanto à proporção Si:Al

O pesquisador J. Davidovits, em seus estudos sobre geopolímeros, propôs uma classificação baseando-se na relação atômica entre silício (Si) e alumínio (Al). Assim, ele determinou três categorias conforme a proporção entre Si e Al, como mostra a Tabela 2-1, lembrando que M é o cátion monovalente e n , o grau de policondensação.

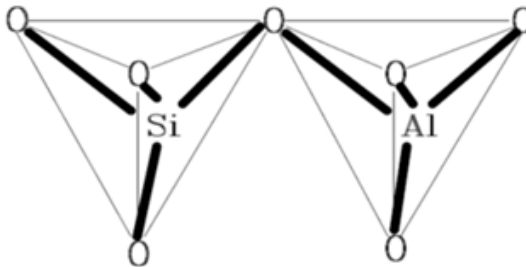
Tabela 2-1 – Classificação dos cimentos geopoliméricos.

Nome	Si:Al	Unidade repetidora	Abreviação
Polissialato	1:1	$M_n-(Si-O-Al)_n$	(M) - OS
Polissialato-siloxo	2:1	$M_n-(Si-O-Al-O-Si-O)_n$	(M) - PSS
Polissialato-dissiloxo	3:1	$M_n-(Si-O-Al-O-Si-O-Si-O)_n$	(M) - PSDS

Fonte: DAVIDOVITS (1994).

Na Tabela 2-1, pode-se observar que a nomenclatura “sialato” encontra-se presente em todas as categorias. Esse termo é uma abreviação de sílico-oxo-aluminato e consiste em tetraedros de SiO_4 e AlO_4 que se ligam entre si pelo fato de compartilharem o mesmo átomo de oxigênio, como representa a Figura 2-2 (DAVIDOVITS, 1991).

Figura 2-2 – Tetraedros de SiO_4 e AlO_4 unidos pelo compartilhamento de oxigênio.



Fonte: DAVIDOVITS (1991).

Portanto, a estrutura desses materiais resulta em redes de cadeias tridimensionais formadas pelos vários tipos de unidades tetraédricas de SiO_4 e AlO_4 (BARBOSA *et al.*, 1999) conectados predominantemente com ligações do tipo Al-O-Si. Isso se deve ao número de coordenação IV do alumínio, pois essa configuração proporciona maior energia livre que as ligações Al-O-Al e Si-O-Si separadamente (VAN JAARSELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1997).

Algumas aplicações também podem ser definidas conforme a relação Si:Al, conforme mostra a Tabela 2-2.

Tabela 2-2 – Aplicações dos geopolímeros conforme a relação Si: Al.

Relação Si : Al	Aplicações
20:1 < Si : Al < 35:1	Resistência anti-fogo
Si : Al > 3	Ferramentas para aeronáutica Selantes para indústria
Si : Al = 3	Proteção anti-fogo Compósitos resistentes ao fogo
Si : Al = 1	Tijolos, cerâmicos, refratários

Fonte: Adaptado de Davidovits (2008).

2.2.2 Quanto ao tipo de aluminossilicatos

Para produzir cimentos geopoliméricos e álcali-ativados, têm-se uma variedade de precursores minerais oriundos de matérias-primas naturais, subprodutos industriais e resíduos. Os mais comuns, são: cinza volante, vidro vulcânico, zeólita, metacaulim, sílica ativa e escórias do tipo granulada de alto-forno, granulada de fósforo, de aço e não ferrosa (SHI *et al.*, 2011).

Desse modo, os trabalhos de Shi *et al.* (2006), Davidovits *et al.* (2008) e Provis *et al.* (2009), classificaram os cimentos obtidos por ativação alcalina e geopolimerização, conforme o tipo de aluminossilicatos. Esta classificação foi posteriormente reunida e

sumarizada por Shi *et al.* (2011)⁴, a qual está dividida em cinco categorias:

- cimento álcali-ativado à base de escória de alto forno;
- cimento geopolimérico pozolânico;
- cimento geopolimérico à base de cal-pozolana/escória;
- cimento geopolimérico contendo aluminato de cálcio;
- cimento geopolimérico contendo cimento Portland (cimento híbrido).

Nos itens subsequentes, apresentar-se-á uma breve descrição das principais características de cada uma dessas categorias, que foram extraídas, principalmente, do artigo de revisão de Shi *et al.* (2011).

2.2.2.1 Cimento álcali-ativado à base de escória de alto forno

Os cimentos geopoliméricos à base de escória de alto forno foram amplamente pesquisados, a partir de 1980 até meados de 1990. Entre as principais características desta categoria, cita-se que:

- o desempenho depende, sobretudo, da natureza da escória e da dosagem do ativador utilizado, podendo exibir melhores propriedades que o cimento Portland;
- dependendo da natureza do ativador, a pasta e a argamassa do cimento de escória ativada alcalinamente poderão apresentar maior ou menor porosidade do que pastas e argamassas de cimento Portland. No entanto, nesses cimentos de escória, a porosidade e a resistência não se relacionam da mesma maneira que no cimento Portland;
- em condições úmidas, esses cimentos são menos permeáveis à água e cloretos e mais resistentes em ambientes corrosivos, tais como ácidos, sulfatos ou cloretos do que o convencional cimento Portland;
- a adição dos redutores de água comerciais ou superplastificantes para cimentos Portland, exercem efeito limitado ou nulo sobre a pasta e argamassa do cimento de escória geopolimérico;
- o principal produto de reação formado é um gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) contendo Al na sua estrutura (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2003);

⁴ No texto original de Shi *et al.* (2011), utilizou-se o termo cimento álcali-ativado para se referir, também, aos cimentos geopoliméricos.

- a pasta e o concreto de escória geopolimérica tendem a resistir ao fogo de forma mais eficaz que o cimento Portland, por não apresentarem hidróxido de cálcio livre;

2.2.2.2 Cimento geopolimérico pozolânico

Ao longo da última década, tem-se publicado um grande número de artigos sobre os cimentos geopoliméricos pozolânicos, especialmente, os produzidos com cinzas volantes e metacaulim.

Os cimentos geopoliméricos pozolânicos incluem os seguintes subsistemas de componentes minerais silicoaluminatos:

- cimento geopolimérico de cinza volante;
- cimento geopolimérico pozolânico natural;
- cimento geopolimérico de metacaulim;
- cimento geopolimérico de vidro sódico-cálcico.

Entre as principais características dessa categoria, tem-se que:

- possuem reação de hidratação lenta, mas pode ser acelerada com o aumento de temperatura;
- a concentração do ativador alcalino, a relação água/sólido, o uso de aditivos e a temperatura de reação podem afetar significativamente a evolução da taxa de calor (PUERTAS *et al.*, 2003);
- apresentam microestruturas distintas quando utilizam diferentes tipos de ativadores (PALOMO *et al.*, 1993);
- quando ativa-se um cimento geopolimérico pozolânico com hidróxido de sódio com a cinza volante de carvão mineral, o material resultante tende a ser poroso. Essa porosidade diminui utilizando uma combinação de ativadores compostos (hidróxido e silicato);
- independente de o ativador ser hidróxido ou do par hidróxido+silicato, a relação Na/Al mantém-se constante, todavia a relação Si/Al quase duplica usando ativador composto;
- em condições hidrotérmicas⁵, pode-se ativar cinza volante ou metacaulim para sintetizar zeólitas (AMRHEIN *et al.*, 1996; QUEROL *et al.*, 1997; GRUTZECK *et al.*, 2004). Todavia, o

⁵ “Processo solvotérmico em que se utiliza água como solvente propiciando a ocorrência de modificações estruturais no material em questão, acompanhadas ou não de reações químicas com o solvente” (ARMOA, 2007).

tempo de hidratação, a natureza das matérias primas e temperatura de cura influenciam diretamente na natureza das zeólitas formadas (GRUTZECK *et al.* 2004);

- o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e a redução da concentração do ativador alcalino diminui a tendência de formação de produtos cristalinos;
- quando os silicatos solúveis da solução ativadora são poucos ou ausentes, as pastas, argamassas e concretos são significativamente mais fracos do que àquelas ativadas com elevadas doses de silicatos solúveis. Além disso, a presença de silicatos solúveis na solução ativadora também foi eficaz em melhorar os pontos fortes de ligação interfacial entre o agregado e o aglomerante.

2.2.2.3 Cimento geopolimérico à base de cal-pozolana/escória

As argamassas de cal-pozolana estão entre os materiais de construção mais antigos da humanidade. A laje de concreto descoberto no sul da Galiléia, mostrou que a invenção da cal e do concreto cal-pozolana remonta ao período Neolítico (7000 A.C.) (MALINOWSKI e GARFINKEL, 1991). Posteriormente, estes materiais foram amplamente utilizados pelos romanos para a construção de aquedutos, pontes em arco, muros de arrimo e edificações. Entre tais construções, tem-se, por exemplo, o Panteão (HAZRA e KRISHNASWAMY, 1987).

A invenção do cimento Portland, no século XIX, ocasionou uma drástica redução do uso de cimentos cal-pozolana/escória, devido ao ajuste mais rápido e a maior resistência nas primeiras idades, proporcionados pelo novo material. No entanto, devido ao seu baixo custo e durabilidade, esses cimentos cal-pozolana continuam a ser atraentes para algumas aplicações.

Estes sistemas de cimentos geopoliméricos cal-pozolana/escória incluem:

- cimento geopolimérico cal-pozolana natural;
- cimento geopolimérico cal-cinza volante;
- cimento geopolimérico cal-metacaulinita;
- cimento geopolimérico cal-escória de alto forno.

Entre as principais características dos cimentos geopoliméricos cal-pozolana/escória, tem-se que:

- apenas hidróxidos e sulfatos alcalinos podem ser normalmente utilizados como ativadores;

- o uso de ativadores alcalinos pode duplicar ou triplicar a resistência de cimentos cal-pozolana, especialmente, nas primeiras idades;
- cimentos geopoliméricos cal-pozolana/escória podem não possuir resistência suficiente para usos estruturais;
- o produto da reação principal é um gel cálcio aluminossilicato alcalino (C-A-S-H).

2.2.2.4 Cimento geopolimérico contendo aluminato de cálcio

Teoricamente, todos os materiais aluminossilicatos podem ser ativados por álcali, embora alguns requisitos devam ser atendidos, principalmente, alta solubilidade em meio alcalino e elevada disponibilidade de Al_2O_3 e SiO_2 .

Como regra geral, materiais com alto teor de sílica reativa são mais abundantes que os materiais contendo alumina reativa. Logo, a possibilidade de utilizar cimento de aluminato de cálcio (CAC) como fonte de alumina reativa, na ativação de aluminossilicatos, tem sido objeto de estudos recentes (FERNÁNDEZ-CARRASCO *et al.*, 2007; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2007). Três combinações foram exploradas:

- metacaulinita geopolimérica/CAC;
- pozolana geopolimérica /CAC;
- cinzas volantes geopoliméricas /CAC.

As principais características do cimento geopolimérico contendo aluminato de cálcio estão resumidas abaixo:

- as proporções com menos de 30% de CAC podem ser usadas como fonte de Al reativo na ativação alcalina de materiais com baixo teor de alumina reativa. Nessas condições, o CAC não sofre hidratação normal e embora pareça formar um composto intermediário metaestável, não foi detectado em nenhum dos materiais estudados, hidratos cúbicos, hexagonais ou $Al(OH)_3$;
- em condições de síntese, o Al e Ca presentes no CAC são conduzidos para o interior do gel sódio aluminossilicato alcalino (N-A-S-H), formando o principal produto de reação da ativação alcalina de materiais aluminossilicatos. Dependendo das proporções de mistura e condições de reação, podem ser obtidos dois géis ricos em alumínio: um principal, o gel N-A-S-H e outro minoritário, o C-A-S-H;

- o alumínio desempenha um papel fundamental na formação do gel N-A-S-H, especialmente, nas primeiras fases da reação, pois a ligação entre o Si tetraédrico inicia as reações de policondensação. Apesar de não haver um estudo definitivo sobre como aumentar ou reduzir a disponibilidade de Al durante a síntese destes polímeros alcalinos, o desenvolvimento da resistência do produto final, provavelmente, depende da presença de uma quantidade mínima de Al reativo no sistema original (FERNÁNDEZ-CARRASCO *et al.*, 2007; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2007).

2.2.2.5 Cimento geopolimérico contendo cimento Portland (cimento híbrido)

Esta categoria pode atrair a maior atenção no contexto dos cimentos de futuro próximo. De fato, os materiais cimentícios complementares, tais como escória de alto forno, fósforo, escória, cinza volante de carvão e pozolanas naturais são amplamente utilizados na fabricação do cimento híbrido (Shi *et al.*, 2011). Esses materiais funcionam como um substituto parcial, embora o uso desses materiais tenda a diminuir a resistência nas primeiras idades. Muitos pesquisadores têm mostrado que a adição de ativadores alcalinos pode aumentar o potencial de atividade pozolânica e melhorar as propriedades dos cimentos híbridos, especialmente em idades precoces. Entre as principais subcategorias de cimentos híbridos estudadas, citam-se:

- cimento Portland de escória de alto forno geopolimérica;
- cimento Portland de escória de fósforo geopolimérica;
- cimento Portland de cinza volante geopolimérica;
- cimento Portland de escória de aço de alto forno geopolimérica;
- cimento Portland com misturas de múltiplos componentes geopoliméricos (Shi *et al.*, 2011).

2.3 MATERIAIS

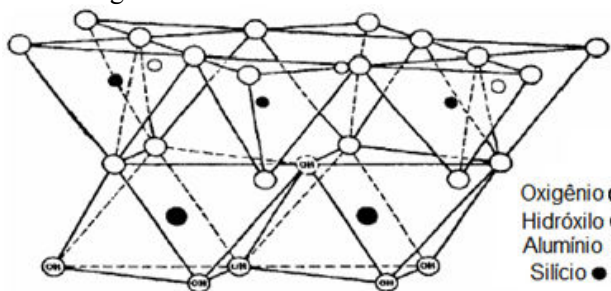
2.3.1 Metacaulim

A obtenção do metacaulim ocorre mediante calcinação do caulim, um silicato aluminoso hidratado, cuja constituição química se aproxima de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. O caulim é formado por, cerca de, 45% de SiO_2 , 40% de Al_2O_3 , 14% de H_2O e outros elementos em menor quantidade, como ferro, titânio, manganês, magnésio, potássio e sódio (MONTE *et al.*, 2003).

Pertencente ao grupo 1:1 dos argilominerais, o caulim está inserido no subgrupo composto pela caulinita, nacrita, haloisita e outros minerais. A designação 1:1, se deve à rede atômica ser formada por uma camada de sílica tetraédrica (quatro átomos de oxigênio ligados a um átomo de silício) unida a uma camada de alumina octaédrica (seis átomos de oxigênio ligados a um átomo de alumínio) (GRIM, 1962; MITCHELL 1976; MONTE *et al.*, 2003).

Na Figura 2-3, tem-se a representação da estrutura cristalina referente ao caulim e aos demais argilominerais, cuja rede atômica segue a proporção de tipo 1:1.

Figura 2-3 – Estrutura cristalina 1:1 do caulim.

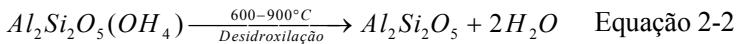


Fonte: GRIM (1962); MITCHELL (1976); MONTE *et al.* (2003) apud SOUZA 2007.

Quanto à distribuição do caulim, sabe-se que suas reservas são abundantes e de ampla distribuição geográfica, embora apenas 4 países detenham cerca de 95% de um total estimado em 14,2 bilhões de toneladas. São os países: Estados Unidos (53%), Brasil (28%), Ucrânia (7%) e Índia (7%). (Departamento Nacional da Produção Mineral, 2001).

2.3.1.1 Processo de síntese

Como já mencionado, o metacaulim (também conhecido por metacaulinita) é obtido por meio da calcinação do caulim, durante tratamento térmico em temperaturas pré-definidas, que variam entre 600 e 900 °C. Esse processo ocorre mediante um tipo de reação química de dissociação, denominada desidroxilação, conforme mostra a Equação 2-2, adaptado de SANTOS (1989).



Portanto, com vistas à Equação 2-2, pode ser evidenciado um atributo ecologicamente aceitável, porque, durante a transformação do caulim ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) em metacaulim ($Al_2Si_2O_5$), tem-se, apenas, a liberação de água – em vez de gases tóxicos e poluentes, como o dióxido de carbono.

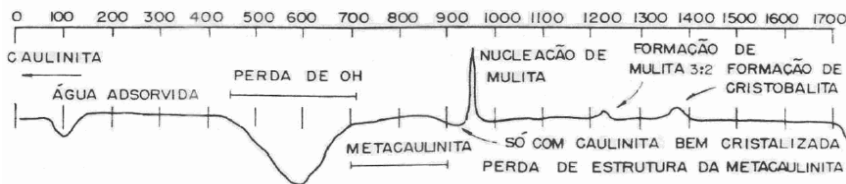
Além disso, esse material pode proporcionar a valorização de alguns resíduos. BARATA (1998) produziu metacaulim utilizando o rejeito do processo de produção de uma mistura que beneficia caulim para ser utilizado como cobertura (*coating*) na indústria de papel. Segundo esse autor, o material obtido é extremamente reativo e com potencial para ser aplicado em concretos de alto desempenho.

No tocante à faixa de temperatura recomendada para calcinação, há consenso entre alguns pesquisadores, que essa está entre 650 e 850 °C (SAAD *et al.*, 1982; MURAT e COMEL, 1983; DAVIES, 1985; AMBROISE *et al.*, 1993; CORDEIRO e DÉ SIR, 2001; SOUZA, 2003).

A preocupação em restringir a temperatura máxima de calcinação se justifica, pois em temperaturas superiores a 900°C, o metacaulim tende a se cristalizar novamente, transformando-se em espinélio Al/Si, que após 1100°C, se torna mulita ($Al_6Si_2O_{13}$) e na forma alotrópica da sílica (SiO_2), a cristobalita (GRIM, 1962).

Um modo interessante de monitorar o efeito da temperatura durante o processo de obtenção do metacaulim ocorre mediante uso da análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (DTG). Essas análises permitem determinar o comportamento térmico do caulim, quando submetido ao aumento progressivo da temperatura. A Figura 2-4 ilustra esse processo.

Figura 2-4 – Comportamento térmico da caulinita mediante análise termogravimétrica.



Fonte: SANTOS, 1989.

2.3.2 Resíduo do Polimento de Placas Cerâmicas

A fabricação do grés é um processo sofisticado, pois conta com moderna automatização e equipamentos de última geração, limitando o trabalho humano ao controle do processo, inspeção da qualidade, armazenagem e expedição (PEDRASSANI, 2002).

Durante sua produção, os processos cerâmicos industriais demandam uma grande variedade de materiais argilosos e não argilosos para, entre outras coisas, promoverem a fusão de massa e de estrutura do corpo cerâmico (STEINER, 2014).

A elaboração dos produtos cerâmicos tradicionais – que incluem as placas cerâmicas – desenvolve-se basicamente com as seguintes fases em relação à matéria prima:

- pesquisa e extração;
- armazenamento e secagem;
- misturas das argilas, materiais fundentes, talco, carbonatos etc.(matérias-primas), que são moídas e homogeneizadas em moinhos de bola, em meio aquoso;
- secagem e granulação da massa;
- silagem do material proveniente da secagem e granulação;
- conformação, decoração e queima;
- polimento e retificação da placa cerâmica;
- classificação do produto acabado;
- estocagem (PEDRASSANI, 2002).

Além disso, a obtenção do grés porcelanato, requer a adição de composições químico-mineralógicas, aplicadas com sofisticadas técnicas de conformação à alta pressão, de decoração e de queima rápida. Esses produtos são incorporados às peças cerâmicas com a finalidade de obter estanqueidade, resistência ao gelo e ao ataque de ácidos (STEINER, 2014).

2.3.2.1 Polimento e retífica

Entre os processos relacionados ao acabamento do grés, tem-se o polimento e a retífica das placas, que segundo Pedrassani (2002), compreendem as seguintes fases de trabalho:

- aplanamento e calibragem: para uniformizar a planaridade e espessura das placas;
- polimento: impor à placa cerâmica uma superfície especular (espelhada);
- levigadura: conferir à superfície da placa uma textura mate (fosco, sem ou pouco brilho);
- esquadreamento: obter o paralelismo quanto à ortogonalidade das peças;
- biselatura: desbaste (corte) a 45° dos bordos superiores das placas;
- lapatura: conferir à placa cerâmica o efeito de envelhecimento.

Os diversos processos relacionados com o polimento e retificação da placa cerâmica do grés demandam consideráveis volumes de água para ocorrer um polimento adequado. A água é distribuída nas cabeças polidoras visando reduzir o atrito entre os abrasivos e a peça, refrigerar o local e retirar os resíduos gerados, que poderiam ficar sobre as peças, ocasionando riscos e arranhões.

Além disso, a água também é responsável pela limpeza da máquina e recebe aditivos químicos que auxiliam na decantação dos sólidos, retornando à máquina em um circuito fechado. Isso compromete a qualidade da água ao longo do tempo e interfere diretamente no brilho do produto acabado (PEDRASSANI, 2002).

2.3.2.2 Geração de resíduos

Entre os polos de produção cerâmica do Brasil, têm-se as indústrias do sul catarinense, que geram, como um dos principais resíduos, a lama do processo de polimento, constituindo índices de perdas acima de 1% – resultando em uma quantidade significativa de resíduos.

A geração dos resíduos sólidos, no processo de fabricação de revestimentos cerâmicos, resulta da lavagem do piso da fábrica e, principalmente, das linhas de produção, a qual se denomina “raspas”. Todavia, essas indústrias, estão buscando soluções técnicas e ambientais

para reduzir a geração de resíduos e reutilizá-los no ciclo produtivo (STEINER, 2014).

Segundo Purificação (2009), são geradas mensalmente na fábrica de cerâmica e porcelanato da Cecrisa, em Santa Luzia (MG), em torno de 600 toneladas de resíduos úmidos. Além disso, as indústrias cerâmicas do sul de Santa Catarina geram cerca de 1000 toneladas de resíduo cerâmico por semana (PELISSER *et. al.*, 2014).

Esses materiais residuais contêm metais tóxicos provenientes de algumas matérias-primas sintéticas, utilizadas no processo de decoração e acabamento. Ademais, provavelmente ocorre o desprendimento de partículas metálicas tóxicas das cabeças polidoras das ferramentas abrasivas, o que também contribui com a contaminação do resíduo.

Conforme preceitos da NBR 10004:2004, estes resíduos classificam-se como de classe II A - não inerte, requerendo uma disposição gerenciada de custo relativamente alto. Vale lembrar que a ABNT elaborou um conjunto de normas para padronizar nacionalmente a classificação dos resíduos:

- NBR 10.004:2004 - Resíduos Sólidos, Classificação;
- NBR 10.005:2004 - Lixiviação de Resíduos, Procedimento;
- NBR 10.006:2004 - Solubilização de Resíduos, Procedimento;
- NBR 10.007:2004 - Amostragem de Resíduos, Procedimento;
- NBR 12.808:1993 – Resíduos de Serviços de Saúde, Classificação.

Assim, os resíduos cujas características químicas não puderem ser determinadas nos termos da NBR 10.004, por motivos técnicos ou econômicos, devem ser classificados por órgãos públicos de controle da poluição e preservação ambiental.

2.3.2.3 Valorização de resíduos cerâmicos

Apesar de conter metais pesados, a “raspa do polido cerâmico” é oriunda, principalmente, dos insumos de decoração, que contêm fundentes como fritas e vidrados. Essas “raspas” possuem determinadas características mineralógicas e granulométricas, possibilitando a reincorporação à massa cerâmica ou a reutilização como agregado, para formar novos produtos (PURIFICAÇÃO, 2009).

Entretanto, pouco se aproveita desse resíduo cerâmico. Purificação (2009), relata que inexistem atividades registradas com utilização dos referidos resíduos. Portanto, esses subprodutos são remanejados para aterros, embora resultados de pesquisas tecnológicas

asseguem a possibilidade de reutilizar parte desses resíduos no processo de fabricação de materiais cerâmicos.

Segundo Cavalcante (2008), uma das principais vantagens de incorporar o próprio resíduo no ciclo de produção da cerâmica se justifica pelo potencial de encapsulamento de metais tóxicos, assegurando a inertização de elementos potencialmente tóxicos, uma vez que existe a reação destes com a matriz cerâmica, quando submetidos a elevadas temperaturas.

2.3.3 Ativadores

Na década de 1940, o pesquisador Purdon, ao testar escórias para adicionar no cimento, observou que estas reagiam com substâncias alcalinas e formavam uma liga com rápido endurecimento (DAVIDOVITS, 2008). A partir disso, iniciaram-se pesquisas para compreender e avaliar a influência de bases fortes sobre silicatos de alumínio, os quais posteriormente denominaram-se de ativadores alcalinos.

A ativação alcalina é um processo químico que permite transformar estruturas vítreas – amorfas, parcialmente amorfas ou metaestáveis – em um compacto material cimentício (PALOMO *et al.*, 1999). Isso acontece, após as espécies de aluminossilicatos entrarem em contato com a solução alcalina e promoverem a dissolução dos íons Al^{3+} e Si^{4+} (DAVIDOVITS, 1991).

Para que a ativação seja bem sucedida, a concentração do ativador deve ser suficiente para provocar a ruptura das ligações originais da matéria-prima (RATTANAASK *et al.*, 2009). Quando em excesso e ao entrar em contato com o ar, a solução ativadora remanescente tende a formar carbonatos do respectivo cátion ativador (M_xCO_3) (KONMITSAS *et al.*, 2007).

Assim sendo, o ativador ideal é aquele que está em concentração suficiente para propiciar o balanceamento das cargas de Si^{4+} e Al^{3+} nas redes tetraédricas, sendo que a carga negativa sobre o grupo AlO_4^- , é responsável pelo balanceamento dos cátions alcalinos (RATTANAASK *et al.*, 2009).

Apesar de vários estudos, ainda não se definiu a concentração exata do ativador, pois, além de existirem diversas opiniões sobre o uso de diferentes ativadores, há também discussões acerca da quantia ideal desses (PINTO, 2004). Deste modo, dúvidas esbarram em lacunas do conhecimento científico, dificultando a elaboração de um mecanismo generalista.

2.3.3.1 Tipos de ativadores

As soluções ativadoras são compostas por metal alcalino ou alcalino terroso, que como já mencionado, está representado por M . Essas soluções se classificam conforme sua estrutura química, em:

- sais não silicatos levemente ácidos: M_2CO_3 , M_3PO_4 , M_2SO_3 , MF ;
- sais não silicatos fortemente ácidos: M_2SO_4 ;
- silicatos: $M_2O \cdot nSiO_2$;
- aluminatos: $M_2O \cdot nAl_2O_3$;
- álcalis cáustico ou hidróxidos: MOH (PINTO, 2006).

Porém, apesar dos diversos tipos de ativadores alcalinos, Pacheco-Torgal *et al.* (2008) constataram que os ativadores mais utilizados são o par hidróxido (MOH) com seu respectivo silicato ($nSiO_2MO$), sendo M sódio ou potássio. Ao serem utilizados esses ativadores compostos, pode-se aumentar a velocidade da reação, já que os íons metálicos (Na^+ ou K^+) atuarão como catalisadores da reação (VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1997).

Logo, essas soluções compostas exercem significativa influência no produto e resistência dos cimentos geopoliméricos. Quando se combina, por exemplo, hidróxido de sódio com seu silicato (Na_2SiO_3), se obtém um material sólido, de baixa porosidade e que proporciona fortes ligações entre a matriz e os agregados (FERNÁNDEZ JIMÉNEZ *et al.*, 2005).

Quanto à escolha do cátion alcalino ser o sódio (Na^+) ou potássio (K^+), sabe-se que os reagentes à base de potássio podem apresentar maior potencial de reação, devido ao tamanho superior do átomo e à tendência de se associar com maior quantidade de moléculas de água (VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER, 1999). No entanto, houve casos que o potássio mostrou-se prejudicial em relação ao hidróxido de sódio (KOMLJENOVIĆ; BAŠČAREVIĆ; BRADIĆ, 2010). Assim, ainda não há uma assertiva irretorquível assegurando o cátion K^+ ser melhor que o cátion Na^+ ou vice-versa.

Nesse trabalho, optou-se por utilizar o sódio, uma vez que esse elemento apresenta menor custo que o potássio.

2.4 MECANISMOS DE REAÇÃO

Após o contato entre o aluminossilicato e a solução ativadora alcalina, ocorre um processo exotérmico, o qual pode ser dividido em algumas etapas complexas que resultam no endurecimento progressivo do recém-formado material cimentício (PALOMO *et al.*, 2004). Ou seja, trata-se de geossíntese⁶ (HERMANN *et al.*, 1999) e estas reações assemelham-se com alguns modelos de formação de síntese das zeólitas (PROVIS *et al.*, 2005).

Em 1959, o pesquisador V. Glukhovsky apresentou um modelo para explicar os mecanismos gerais que regem a ativação alcalina de materiais aluminossilicatos (PALOMO *et al.*, 2004). Assim, baseando-se em princípios da físico-química, ele delineou as principais reações, dividindo nas seguintes fases:

- 1° destruição – coagulação;
- 2° coagulação – condensação;
- 3° condensação – cristalização (DUXSON *et al.*, 2006).

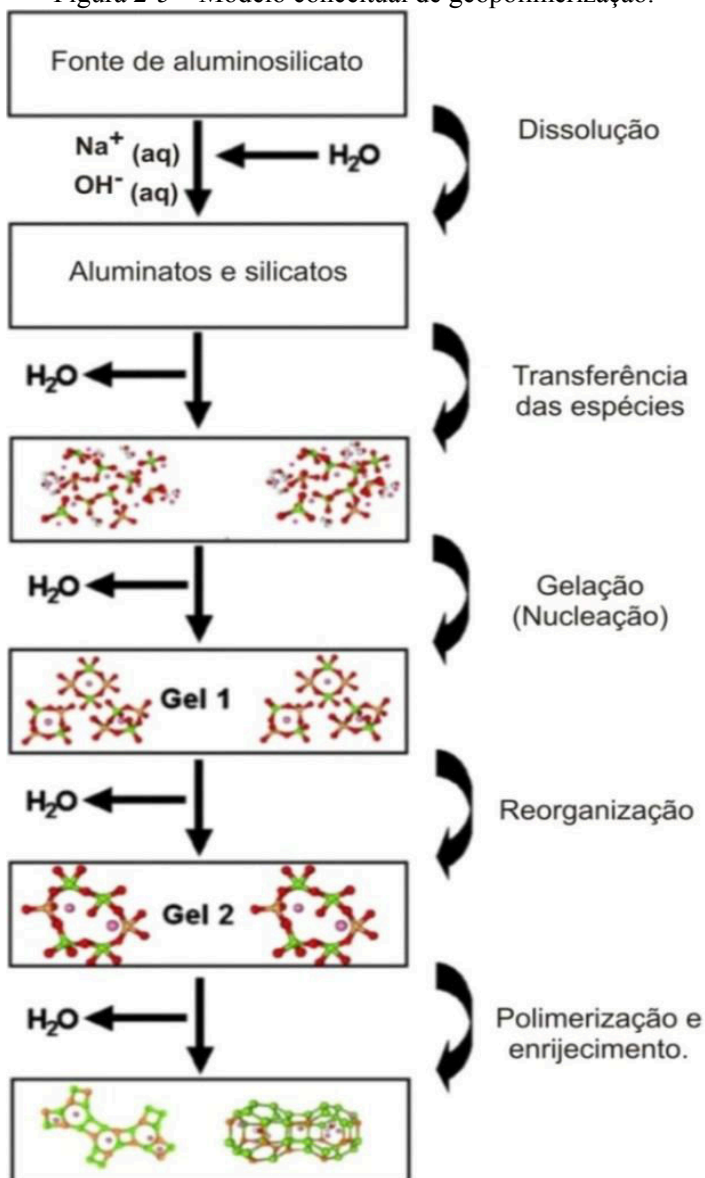
De forma sintética, o modelo de Glukhovsky descreve um número de destruições-transformações de condensação que ocorrem no sólido. Isto é, uma série de unidades com estrutura instável, inicialmente formada, a qual origina outra série de coagulação de estruturas tixotrópicas⁷ que, em última análise, condensam-se para gerar produtos hidratados (DUXSON *et al.*, 2006).

Duxson *et al.* (2006) propuseram um modelo conceitual para explicar os mecanismos de reação dos geopolímeros, baseando-se, sobretudo, no modelo elaborado por Glukhovsky, embora Duxson apresente maior detalhamento e ilustrações acerca dos processos microestruturais, conforme mostra a Figura 2-5:

⁶ Reação que une quimicamente minerais e ocorre naturalmente com aluminossilicatos em ambiente alcalino.

⁷ A capacidade do gel de voltar ao estado original, após cessarem os esforços mecânicos e/ou o fornecimento de calor.

Figura 2-5 – Modelo conceitual de geopolimerização.



Fonte: Adaptado de DUXSON *et al.*, 2006.

Fernández-Jiménez *et al.* (2005) propuseram outro modelo para elucidar os mecanismos dos cimentos geopoliméricos. A fonte de aluminossilicato utilizada foi a cinza volante e como ativador alcalino, uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH), com concentração de 8 mol/L.

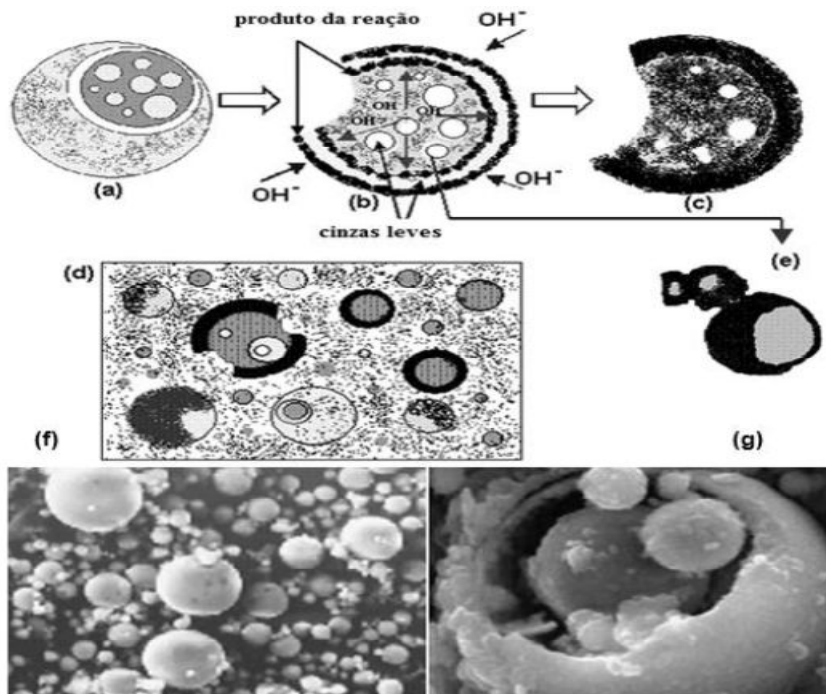
Assim, após o contato entre as cinzas volantes e NaOH, iniciou a dissolução, causando a formação de complexas espécies iônicas estáveis que passaram por diversas reações de oligomerização. Além disso, foi constatado, através de análise térmica que, no instante da dissolução, houve intensa liberação de calor, caracterizando-se como um processo exotérmico.

Durante a dissolução, as partículas que apresentavam maiores dimensões, entraram em contato com a solução ativadora, já partículas menores ficaram presas no interior das esferas maiores e, por conta disso, foram gradativamente atacadas pela solução alcalina de hidróxido de sódio, de dentro pra fora e de fora pra dentro.

Assim, como esse processo de reação é relativamente rápido, há o risco de haver um endurecimento na interface entre as partículas. Isso impediria que a solução ativadora entrasse em contato com as partículas menores, deixando-as sem reagirem. Logo, a resistência do material seria comprometida, porque parte da matéria-prima ficaria impossibilitada de participar da reação.

Pela Figura 2-6, podem ser observadas ilustrações do processo de dissolução referente ao instante em que a base alcalina de hidróxido de sódio entra em contato com as partículas de aluminossilicato das cinzas volantes.

Figura 2-6 – a) b) c) d) e) Modelo descritivo de ativação alcalina (pintura), f) g) Ativação de cinza volante, 8 M de NaOH por 5 horas a 85°C.

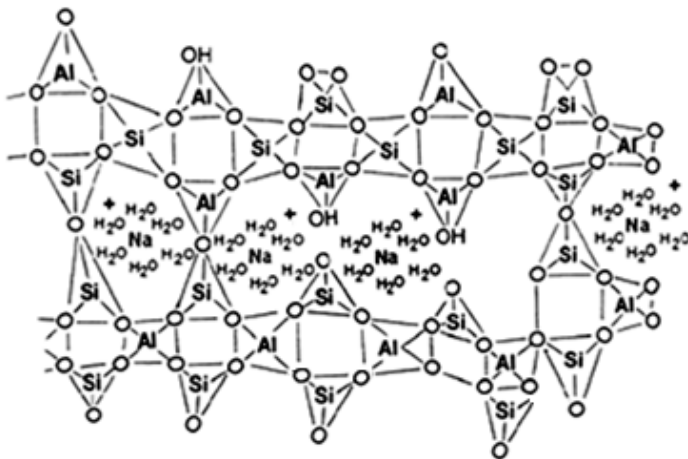


Fonte: Adaptado de FERNÁNDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2005.

Assim, devido à dissolução das cinzas leves em pH elevado, proporcionado pelo NaOH, gerou-se uma solução saturada de Si e Al, resultando na formação do gel N-A-S-H⁸. Com isso, houve a formação de oligômeros em solução aquosa, que aumentaram de tamanho gradativamente, formando grandes redes por condensação, conforme mostra Figura 2-7.

⁸Gel sódio aluminossilicato alcalino que se apresenta na forma $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, sendo um produto de natureza amorfa ou semi-cristalina (FERNANDEZ-JIMENEZ e PALOMO, 2009). Como a água não é um componente estrutural importante, pode ser também referido como N-A-S-(H) (PROVIS e BERNAL, 2014).

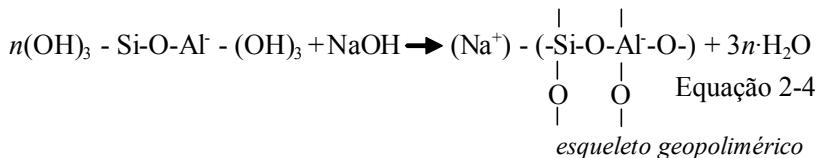
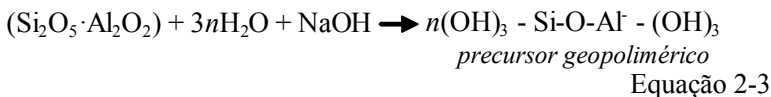
Figura 2-7 – Redes tetraédricas de Si e Al formadas por policondensação.



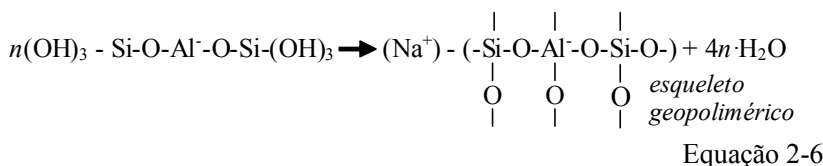
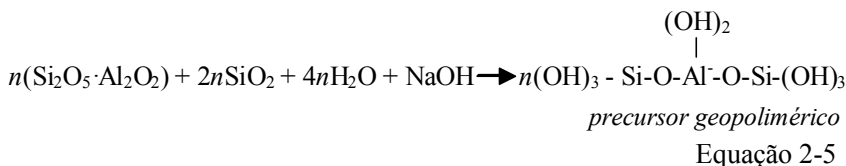
Fonte: Adaptado de BARBOSA *et al.*, 1999.

Logo após, iniciou-se a nucleação, isto é, a fase onde as moléculas entram em contato com outras moléculas para formar moléculas maiores, precipitando-se na forma de gel. Durante esse processo, os tetraedros Si e Al, dispostos aleatoriamente ao longo das cadeias, se cruzam e formam cavidades de tamanho suficiente para acomodarem as cargas e fazerem o balanceamento dos íons da solução ativadora. Esse fenômeno denomina-se polimerização e cancela o fim das reações químicas (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2004).

Além disso, Davidovits (1991) apresentou um conjunto de reações que demonstram o esquema de formação dos geopolímeros. As reações para geopolímeros do tipo polissialato (1Si:1Al) são:



E para geopolímeros do tipo polissialatossiloxo (2Si:1Al), tem-se:



Com base nessas reações, pode-se constatar que a água não compõe o produto final dos geopolímeros, pois houve liberação na formação dos produtos finais (Equação 2-4 e 2-6). Esse fato demonstra que a função da água consiste, essencialmente, em proporcionar condições para a dissolução e transferência das espécies iônicas e influenciar na trabalhabilidade da pasta, melhorando-a quando inserida em adequadas proporções (VAN JAARSEL *et al.*, 1998).

Ao contrário da água, os produtos constituintes se acumulam gradativamente, ocasionando liberação de calor (PALOMO *et al.*, 1999). O Si e o Al obtidos, respectivamente, da sílica e alumina reativa do pó, fonte de silicoaluminato, serão dissolvido no meio de reação, formando um poli-hidroxi-silicoaluminato (WENG *et al.*, 2005), cujo produto final resulta no *M-A-S-H*⁹, que possui estrutura tridimensional similar a de algumas zeólitas (PROVIS *et al.*, 2005).

O Al e o Si presentes nesse gel são tetraedricamente coordenados e o cátion alcalino compensa a carga elétrica gerada pela substituição de Al^{3+} por Si^{4+} , que se aloja nos vazios dessa estrutura tridimensional (WENG *et al.*, 2005). Então, quando o sistema atinge a saturação, as espécies dissolvidas interagem formando estruturas mais polimerizadas, precipitando-se como gel *M-A-S-H* (FERNANDEZ-JIMENEZ e PALOMO, 2009).

⁹Gel aluminossilicato alcalino que se apresenta na forma $M_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ onde *M* representa o álcali, que, geralmente, é Na ou K.

Deste modo, no decorrer do processo de reação, obtém-se um material cimentício de estrutura desordenada ou pouco ordenada, mas possivelmente de alta resistência mecânica (CRIADO *et al.*, 2007). Isso acontece devido à rápida precipitação, que acarreta em um endurecimento precoce, comprometendo a formação da estrutura cristalina (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2004).

2.5 PARÂMETROS DE SÍNTESE

Há diversos fatores que interferem na obtenção dos geopolímeros. Referente às condições de cura, têm-se como variáveis: temperatura, duração e tipo. Além disso, a dosagem entre os materiais constituintes (relação molar), o emprego de aditivos, a quantidade de água e o modo de manuseio e mistura, podem afetar diretamente nas propriedades do cimento geopolimérico elaborado.

2.5.1 Cura

Os cimentos geopoliméricos podem ser curados por diferentes métodos como banho térmico, câmara climatizada e forno micro-ondas (CHINDAPRASIRT *et al.*, 2013). Geralmente, o tipo de cura mais utilizada ocorre mediante o fornecimento de calor, em câmara climatizada, do tipo estufa ventilada.

Talvez, o fornecimento de calor durante a cura do geopolímero, seja imprescindível para obter um desempenho que atenda os requisitos triviais da construção civil. Como exemplo disso, tem-se o trabalho de Kats (1998), que ao elaborar pastas produzidas com metacaulim e hidróxido de sódio e realizando cura à temperatura ambiente, não conseguiu resistência compressiva superior a 6 MPa.

Alguns trabalhos indicam que o tipo de ativador, a temperatura e o tempo de cura interferem nas propriedades mecânicas dos geopolímeros (WANG *et al.*, 1994). No trabalho de Kirschner e Harmuth (2004) obteve-se, em média, 55 MPa de resistência à compressão utilizando metacaulim ativado com hidróxido e silicato de sódio, curando a pasta por 4 horas à temperatura de 75°C. Essa pesquisa também demonstrou que a cura imersa em água diminui a resistência do geopolímero.

Portanto, há evidências que temperaturas de cura mais elevadas podem possibilitar maiores resistências mecânicas (PALOMO *et al.*, 1999). Uma possível explicação, se deve à constatação que o fornecimento de calor propicia a formação de novas fases, embora haja

um intervalo de temperatura em que este efeito seja mais eficaz (HARDJITO e RANGAN, 2005).

Além disso, o tempo de cura térmica também exerce influência na resistência mecânica por, possivelmente, favorecer o processo de polimerização – através da maior quantidade de produtos cristalinos formados. No entanto, conforme a natureza e tamanho dos cristais, a resistência diminui com o aumento da temperatura (PROVIS, LUKEY e VAN DEVENTER, 2005).

Segundo Thakur *et al.*, (2009), a cura térmica em 85°C por intervalos de 4 a 72 horas proporcionou os melhores resultados de resistência à compressão nas pastas de geopolímeros. Palomo *et al.* (1999) também conseguiram os maiores valores de resistência aos 85 °C, utilizando, apenas, cinza volante como fonte de aluminossilicato, obtendo 40 MPa de compressão, mas realizando cura térmica por apenas 2 horas. Já nos trabalhos de Hardjito *et al.* (2004), as recomendações são abrangentes, podendo estar entre 30 e 90 °C por 6 - 96 horas.

Para Pinto (2006), o tempo de cura possui importância fundamental para definir a colocação, o transporte e a compactação dos materiais cimentícios. Esse autor sugere misturar os materiais secos primeiro, para depois adicionar o ativador. Além disso, recomenda proteger as amostras visando prevenir a evaporação de água, assim como Davidovits (1982), que já em sua patente, havia citado a importância do uso de filmes protetores de plásticos.

É importante ressaltar que em alguns casos, determinados tempos e temperaturas de cura enfraqueceram o material cimentício. Períodos demasiadamente longos de cura térmica, curas em temperatura ambiente ou temperaturas elevadas prejudicam o desempenho do cimento geopolimérico, acarretando fissuras, retrações etc. Logo, há uma condição ideal de tempo e temperatura que proporcione um desempenho satisfatório (VAN JAARSVELD *et al.*, 2002).

2.5.2 Dosagem

Segundo Duxson *et al.* (2006), o período de desenvolvimento da fase gel do cimento geopolimérico depende da composição da matéria-prima, do ativador e das condições de processamento e síntese. Devido às diferenças de composição, estrutura molecular e microestrutura dos materiais sintetizados a partir de diferentes fontes, esses autores preconizam a necessidade de adequar as relações molares com o modelo conceitual da reação de geopolimerização.

Reddy *et al.* (2016), analisaram a influência da composição da fonte mineral (teor de óxidos) na resistência à compressão (Rc) de concretos geopoliméricos. Para isso, reuniram inúmeros trabalhos relacionados e, a partir desses resultados, concluíram que as composições em óxido, das fontes minerais influenciam significativamente na Rc dos concretos geopoliméricos. Ademais, as maiores resistências compressivas desses concretos, foram alcançadas utilizando materiais contendo óxidos na faixa entre 45-55% de SiO₂, 22-28% de Al₂O₃ e no conjunto CaO+Fe₂O₃, valores não superiores a 15-20%.

Portanto, alguns componentes da fonte mineral podem influenciar consideravelmente nas propriedades do cimento geopolimérico. Tem-se, como exemplo, a alumina (Al₂O₃), que além de interferir na velocidade de formação desse cimento, reduz a resistência à compressão – se dosada em quantia excedente (DAVIDOVITS, 1982).

Em 1982, J. Davidovits apresentou em sua patente uma faixa de razões molares para obtenção de um geopolímero ativado com cátions de sódio. Esses intervalos de valores referem-se aos elementos constituintes e estão reunidos na Tabela 2-3.

Tabela 2-3 – Razões molares ideais entre os compostos reagentes da mistura.

Relação	Faixa ideal
(Na ₂ O, K ₂ O)/SiO ₂	0,2 a 0,28
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,5 a 4,5
H ₂ O/(Na ₂ O, K ₂ O)	15 a 17,5
(Na ₂ O, K ₂ O)/Al ₂ O ₃	0,8 a 1,2

Fonte: DAVIDOVITS, 1982.

Segundo Davidovits (1982), elevadas proporções molares acarretam na migração do silicato alcalino e interfere nas propriedades físicas e químicas do mineral formado. Ele afirma também que, caso a proporção entre os óxidos Na₂O ou K₂O/Al₂O₃ seja menor que 0,8 e que SiO₂/Al₂O₃ fique inferior a 3,5, então os aluminossilicatos excedentes são impedidos de policondensar, formando um pó branco não endurecido.

No entanto, ao estudar os valores propostos por Davidovits (1982), Barbosa, Mackenzie e Thaumaturgo (2000) utilizando metacaulim, hidróxido e silicato de sódio, obtiveram as maiores

resistências mecânicas através da proporção: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,25$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 10$ e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,3$. Ou seja, com as duas últimas relações abaixo do proposto por Davidovits (1982).

Pelisser *et al.*, (2013), também utilizando metacaulim, hidróxido e silicato de sódio, obtiveram um cimento geopolímero que apresentou, após 7 dias, quase 65 MPa de resistência à compressão e 17,6 MPa de resistência à tração na flexão. Para isso, utilizaram-se as proporções: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,15$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,20$ e $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,46$. Isto é, valores abaixo dos sugeridos por Davidovits (1982) e dos mencionados por Barbosa *et al.* (2000).

Referente à relação molar Si/Al, Davidovits (2008) estabeleceu uma faixa de valores entre 2,05 e 2,57. No entanto, novamente encontrou-se em outra publicação, a recomendação de um valor próximo, mas um pouco menor do que o sugerido por esse autor, pois conforme Duxson *et al.* (2005), o valor ideal da relação Si/Al seria de 1,9.

2.5.3 Influência da água

Independente da fase de processamento, a água exerce influência positiva ou negativa no desempenho dos geopolímeros. Quando utilizada em pequenas e adequadas quantidades, os estágios de policondensação e endurecimento podem ser favorecidos, pois a água propicia uma melhor dissolução do Si e do Al, beneficiando o grau de reação e a formação de oligômeros.

Caso tenha-se uma quantia incipiente de água, gera-se um efeito deletério, já que a água age como meio para o reagente atingir todas as regiões do sólido. Ou seja, se a água estiver em pequenas quantidades, algumas partes do sistema não receberão ativação, o que diminui o grau de polimerização (PANIAS *et al.*, 2007), prejudica a trabalhabilidade, eleva a viscosidade e reduz a dispersão (THAKUR *et al.*, 2009).

Por outro lado, quando o teor de água é elevado, existe a tendência de formar cristais maiores, diminuindo a área de superfície específica, ocasionando a diminuição da resistência mecânica do geopolímero (PANIAS *et al.*, 2007). Além disso, embora a água não influencie diretamente na reação de policondensação, seu teor pode afetar as propriedades da mistura, tanto no estado fresco – melhorando a trabalhabilidade; quanto no endurecido – comprometendo a resistência mecânica (HARDJITO e RANGAN, 2005).

Outro aspecto que requer cuidados durante a síntese de cimentos geopoliméricos é a secagem muito rápida em elevadas temperaturas,

pois deste modo, a água é liberada de forma mais rápida, impedindo ou dificultando a cimentação completa, fator este que provoca fissuras e rachaduras na estrutura (PANIAS *et al.*, 2007).

2.6 POTENCIAIS CONTRIBUIÇÕES DOS CIMENTOS GEOPOLIMÉRICOS PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Com vistas a formular uma “agenda para o futuro”, foi criada, durante Assembleia Geral das Nações Unidas, a *World Commission on Environment and Development* (WCED). Na década de 1980, essa recém-inaugurada comissão apresentou ao mundo o conceito de desenvolvimento sustentável, a saber, o desenvolvimento que atende às necessidades do presente sem comprometer as demandas das futuras gerações (World Business Council For Sustainable Development, 2009).

Assim, diante dessa mudança de paradigma e conscientização ambiental, os cimentos geopoliméricos começaram a ganhar destaque enquanto uma nova classe de ligantes, capazes de contribuir para o desenvolvimento sustentável. Isso se deve, entre outros fatores, pelo potencial de valorização de resíduos e pela reduzida emissão de gás carbônico (CO₂) durante sua produção, embora existam controvérsias quanto a esse último aspecto, conforme trata o subitem seguinte.

2.6.1 Emissões de dióxido de carbono (CO₂)

As mudanças climáticas são um dos problemas ambientais mais graves do planeta Terra (SCHELLNHUBER, 2008). Isto se deve, sobretudo, ao aumento das emissões de dióxido de carbono na atmosfera, sobre o qual a construção civil vem exercendo uma contribuição significativa, com cerca de 10% das emissões mundiais de CO₂ (MÜLLER e HARNISCH, 2008). Há de se ressaltar que, no início dos anos 1980, a concentração do nível de CO₂ era de 280 partes por milhão (ppm) e, atualmente, se encontra em torno de 450 ppm.

Agravando este quadro, estima-se que nos próximos anos a indústria da construção continuará crescendo em ritmo acelerado. Em nível de exemplo, se prevêem que somente a China necessitará, nos próximos 20 anos, de 40 bilhões de m² de espaço residencial e comercial, equivalendo à adição de uma Nova York a cada dois anos (PACHECO-TORGAL e JALALI, 2011).

Segundo uma previsão recente, a cobertura do solo urbano irá aumentar em 1,2 milhão de km² até 2030, correspondendo a uma área

equivalente à África do Sul. Isso ocorrerá de modo concomitante ao enorme “boom” de infraestrutura, materializado pela construção de estradas, usinas e obras de saneamento (SETO *et al.*, 2012).

Portanto, dado o elevado crescimento econômico dos países menos desenvolvidos e considerando o nível atual das emissões, avalia-se um aumento dramático na concentração de CO₂ para 731 ppm até o ano de 2130. Nessa perspectiva de aquecimento global, tal aumento acarretaria na elevação média da temperatura em 3.7 °C, o que, por seu turno, deixaria milhões de pessoas desabrigadas (VALERO *et al.*, 2011).

Nessa toada, lecionam Davidovits *et al.* (1990) que os geopolímeros geram apenas 0,184 toneladas de CO₂ por tonelada de pasta. Tal alegação do desempenho ambiental extraordinário dos geopolímeros impulsionou, nas décadas seguintes, o crescente interesse desse material. No entanto, os números surpreendentes de Davidovits não foram confirmados por outros autores.

Duxson *et al.* (2007) afirmaram que, embora sejam muito elevadas as emissões de CO₂ gerado durante a produção de silicato, a produção de geopolímeros está associada a um nível de emissões inferior àquele gerado na produção de cimento Portland. Inclusive, um estudo independente feito pela Zeobond[®] concluiu que os geopolímeros reduziram as emissões de CO₂ em 80% (DUXSON e VAN DEVENTER, 2009).

Ao comparar os concretos geopoliméricos e à base de cimento Portland, Weil *et al.* (2009) relataram durabilidade semelhante, apontando, contudo, que os geopolímeros reduziram as emissões em 70%. Já McLellan *et al.* (2011), em um estudo similar, relataram reduções que variaram entre 44 a 64%.

Turner e Collins (2013) mostraram que a emissão de CO₂ de um concreto geopolimérico de 40 MPa foi apenas 9% inferior a um concreto convencional (328 kg /m³), sendo a maior parte devido ao silicato de sódio. Todavia, a mistura de concreto convencional utilizado nesse estudo poderia ter uma pegada de carbono inferior ao do concreto geopolimérico, se cinzas volantes tivessem sido usadas como substituição parcial do cimento Portland.

Desse modo, uma resistência à compressão de 40 MPa aos 28 dias poderia ser facilmente alcançada utilizando uma mistura de, apenas, 200 kg/m³ de cimento Portland tipo II 42.5 e 300 kg/m³ de cinza volante (AZEVEDO *et al.*, 2012). Estes resultados confirmam que, em algumas situações, os cimentos geopoliméricos podem mostrar “um perfil de emissões pior do que a de concretos à base de cimento Portland” (PROVIS, 2014).

Logo, o exposto embasa um argumento crucial para a busca de geopolímeros sem silicato de sódio. Entretanto, nos inúmeros trabalhos publicados sobre as emissões de CO₂ dos geopolímeros, os ativadores alcalinos não estiveram no centro das preocupações dos pesquisadores. Uma das exceções refere-se ao artigo de McLellan *et al.* (2011), que quantificaram os silicatos e demais componentes para as reduções de CO₂ e para o custo. E ainda apresenta-se como exceção, o trabalho de Kim *et al.* (2013), que apresentaram resultados promissores na utilização de óxido de cálcio, como uma alternativa de baixo custo para ativadores alcalinos, proporcionando misturas com 42 MPa de Rc aos 28 dias. Todavia, são necessárias maiores estudos sobre a durabilidade e desempenho ambiental para corroborar a viabilidade desse ativador.

2.7 SÍNTESE DA REVISÃO

Os cimentos geopoliméricos compreendem uma classe de material ligante, potencialmente capaz de emitir reduzida quantidade de CO₂ durante sua produção. Além disso, podem ser obtidos com uma ampla variedade de matérias-primas, que não requerem grau de pureza e homogeneidade elevada, possibilitando utilizar diversas fontes de aluminossilicatos como resíduo cerâmico, escória de alto forno, cinza volante, vidro sódico-cálcico, metacaulim etc.

Assim, como proposta desse trabalho, identificou-se a possibilidade de utilizar o resíduo do polimento de placas cerâmicas como substituto parcial do metacaulim para sintetizar um cimento geopolimérico. Vale lembrar que esse resíduo sólido apresenta um custo para deposição e um risco ao meio ambiente, caso sua deposição não ocorra em aterros controlados.

Portanto, para a ativação do metacaulim e do resíduo cerâmico, existem vários tipos de soluções alcalinas. No entanto, alguns trabalhos recomendam o uso de ativadores compostos de hidróxido com seu respectivo silicato, por esses proporcionarem maiores resistências à compressão.

Os cátions alcalinos sódio (Na⁺) e potássio (K⁺) são mais comumente utilizados, porém, apesar de alguns autores recomendarem o K⁺ devido seu maior raio atômico, houve casos que a ativação com sódio apresentou melhores resultados. Logo, embora ainda não haja uma conclusão definitiva sobre qual o melhor cátion ativador, nesse trabalho foi escolhido o sódio, por esse apresentar menor custo que o potássio.

Outras duas variáveis importantes para elaborar um cimento geopolimérico, são água e cura térmica. Destarte, torna-se necessário

determinar o teor de água, a temperatura e o tempo de cura que proporcionem resultados satisfatórios. Entretanto, na literatura, esses valores apresentaram divergências.

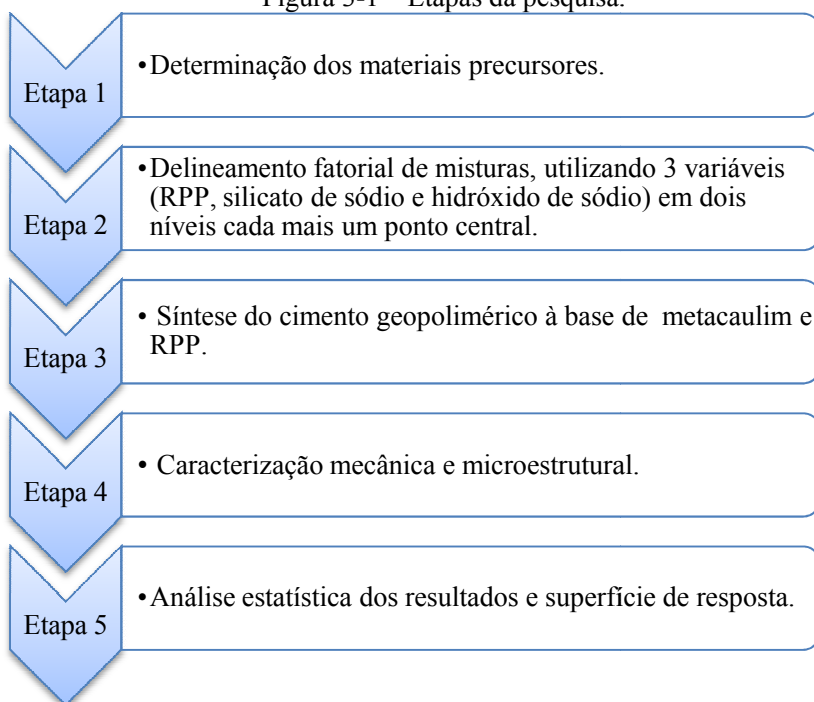
As etapas que sucedem após o contato do aluminossilicato com a solução ativadora mostram informações importantes para desenvolver um geopolímero. Porém, apesar da primeira proposição acerca dos mecanismos de reação ter sido apresentada em 1959, por Glukhovsky, e que no longo desses anos houve avanços significativos, ainda há lacunas sobre os mecanismos de reação da geopolimerização, tornando a pesquisa ainda mais desafiadora.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo, descrevem-se os materiais, métodos e equipamentos utilizados para produzir o cimento geopolimérico e avaliar algumas de suas propriedades com intuito de analisar a influência que a substituição parcial do metacaulim pelo resíduo do polimento de placas cerâmicas (RPP) pode ocasionar.

Dessa forma, elaborou-se uma realização experimental dividido em cinco etapas distintas que segue a ordem cronológica em que as atividades foram realizadas. Na Figura 3-1, apresentam-se essas etapas de forma resumida:

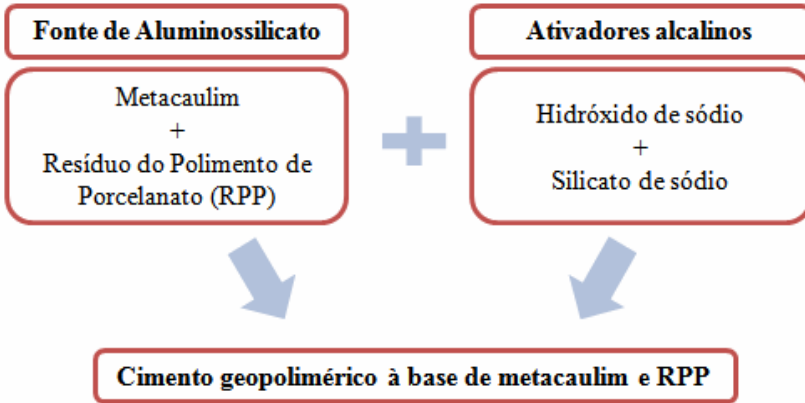
Figura 3-1 – Etapas da pesquisa.



3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para síntese do cimento geopolimérico à base de metacaulim e RPP estão reunidos na Figura 3-2:

Figura 3-2 – Materiais para a produção do cimento geopolimérico.



Nos próximos subitens, descreve-se a respeito de cada um desses materiais.

3.1.1 Metacaulim

O metacaulim utilizado foi fornecido pela empresa Metacaulim do Brasil. Trata-se de um produto descrito como sendo de alta reatividade, cuja marca comercial é *Metacaulim HP XW*. Apresenta as seguintes propriedades químicas.

Tabela 3-1 – Propriedades químicas do *Metacaulim HP XW*.

Elemento	Teor (%)
SiO ₂	54,0
Al ₂ O ₃	42,0
Fe ₂ O ₃	0,5
TiO ₂	0,5
CaO	0,1
MgO	0,1
K ₂ O	0,5
Na ₂ O	0,1
SO ₂	0,1
Perda ao fogo	2,0

Fonte: Metacaulim do Brasil (2016).

E possui as seguintes propriedades físicas.

Tabela 3-2 – Propriedades físicas do *Metacaulim HP XW*.

Propriedades	Teor
Finura (<#325-44 μm)	5,0%
Diâmetro médio	9,34 μm
Área específica (BET, cm ² /g)	160.000
Massa específica (kg/dm ³)	2,57
Massa unitária (kg/dm ³)	0,60

Fonte: Metacaulim do Brasil (2016).

3.1.2 Resíduo do polimento de porcelanato

O resíduo do polimento cerâmico utilizado nesse trabalho, foi o mesmo de Steiner (2014), o qual foi coletado, periodicamente, durante 08 semanas, com o intuito de avaliar sua variabilidade. Conforme relatos de Steiner (2014), havia a possibilidade do referido resíduo apresentar grande variação, porém com o uso da técnica de FRX, constatou que o RPP apresenta composição química relativamente constante (Tabela 3-3). O resíduo foi coletado de filtro prensa, secado a temperatura de 60°C e destorroado manualmente.

Tabela 3-3 – Análise química, por fluorescência de raios X, dos resíduos de polimento.

Elemento	Amostras coletadas semanalmente:					
	RPP-A	RPP-B	RPP-C	RPP-D	RPP-E	RPP-F
Al ₂ O ₃	21,04	20,9	20,71	19,39	19,97	20,79
CaO	1,79	1,61	2,07	1,68	2,63	1,21
Fe ₂ O ₃	1,7	1,74	1,72	1,94	1,87	1,49
K ₂ O	2,53	2,57	2,53	2,26	2,25	2,36
MgO	1,21	1,19	1,2	1,85	1,53	1,1
MnO	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Na ₂ O	3,30	3,59	3,32	2,1	2,37	3,18
P ₂ O ₅	0,11	0,11	0,08	0,06	0,07	0,08
SiO ₂	66,35	66,16	66,13	68,92	67,06	68,13
TiO ₂	0,77	0,79	0,74	0,57	0,65	0,59
BaO	0,12	0,21	0,21	0,24	0,30	0,07
Co ₂ O ₃	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10
Cr ₂ O ₃	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10
PbO	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10
SrO	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10
ZnO	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10
ZrO ₂ +HFO ₂	0,46	0,50	0,45	0,37	0,48	0,43
Perda Fogo	0,50	0,49	0,62	0,50	0,59	0,47

Fonte: Adaptado de STEINER, (2014).

Ao término da coleta, Steiner (2014) submeteu essas amostras a uma análise de granulometria e constatou que “apresentaram granulometria média ligeiramente mais baixa em relação a outras”, sendo isso, possivelmente, atribuído ao tipo de abrasivo utilizado durante o processamento dessas placas.

A média obtida entre as amostras coletadas ficou em 9,1 µm, com um desvio padrão de 2,3 µm. Portanto, embora se constate uma variação no tamanho desses grãos, essa apresentou variabilidade moderada (STEINER, 2014). Os resultados da análise granulométrica estão apresentados na Tabela 3-4.

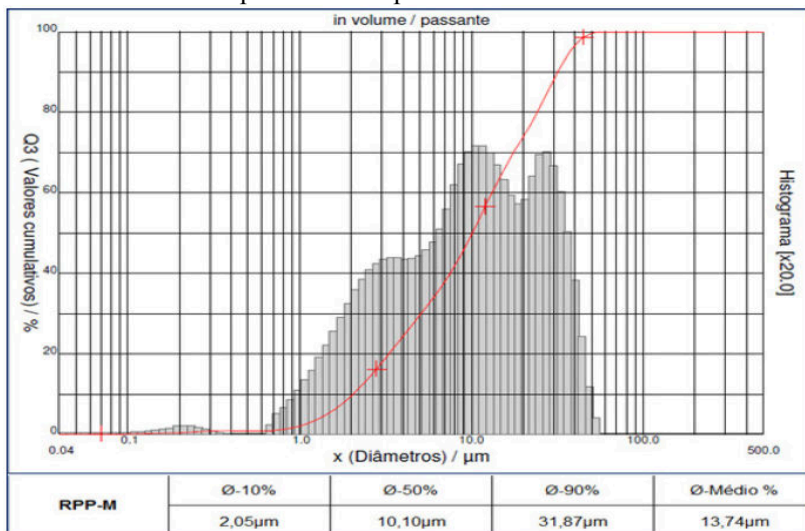
Tabela 3-4 – Análise granulométrica das amostras de resíduo de polimento.

Ø%	Diâmetro (µm)					
	RPP-A	RPP-B	RPP-C	RPP-D	RPP-E	RPP-F
Ø a 10%	1,74	1,67	1,80	1,48	1,50	1,64
Ø a 50%	8,65	7,61	7,08	5,09	5,67	6,00
Ø a 90%	29,73	29,49	23,14	10,83	16,34	14,88
Ø média	12,17	11,62	10,02	5,70	7,52	7,35

Fonte: Adaptado de STEINER (2014).

Assim, devido à baixa variabilidade química e granulométrica que as amostras apresentaram, Steiner (2014) optou por misturar as que haviam sido coletadas em volumes iguais em uma única amostra. Então, realizou-se uma análise granulométrica das amostras de resíduo do polimento de placas cerâmicas (Figura 3-3), obtendo diâmetro médio das partículas de 13,74 µm.

Figura 3-3 – Curva granulométrica das amostras de resíduo do polimento de placas cerâmicas.



Fonte: Adaptado de STEINER, (2014).

O resíduo para composição com metacaulim, foi caracterizado novamente pela FRX e seu resultado pode ser observado na Tabela 3-5.

Ademais, utilizando a técnica de picnometria de hélio, aferiu-se a massa específica do RPP como sendo igual a 2,61 kg/dm³.

Tabela 3-5 – Análise química, obtida por fluorescência de raios X, para o resíduo do polimento de placas cerâmicas.

Elemento	Do autor (2016)	Steiner (2014)
	Teor (%)	Teor (%)
SiO ₂	67,7	66,4
Al ₂ O ₃	21,0	21,2
Fe ₂ O ₃	1,8	1,7
TiO ₂	0,7	0,7
CaO	2,6	2,6
MgO	1,1	1,2
K ₂ O	2,3	2,5
Na ₂ O	1,8	2,7
ZrO ₂	0,3	0,6
Perda ao fogo	0,8	0,4

3.1.3 Ativadores alcalinos

Optou-se pelo uso de ativadores compostos com hidróxido de sódio (HS) e silicato de sódio (SS), por esses serem de menor custo e mais comumente usados. O HS utilizado é disposto em formas de pastilhas anidras e com 98% de pureza, sendo da empresa Fmaia. O SS é da empresa Manchester, cuja composição química é mostrada na Tabela 3-6.

Tabela 3-6 – Propriedades químicas do silicato de sódio.

Elemento	Faixa (%)
SiO ₂	27,5 - 30
Na ₂ O	8,2 - 8,9
H ₂ O	64,3 - 61,1

Fonte: Manchester Chemical (2016).

Além disso, o fabricante também especificou que o silicato de sódio utilizado possui as seguintes características:

Tabela 3-7 – Especificações técnicas do silicato de sódio.

Aspecto	Líquido viscoso, incolor opalescente
Fórmula	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Módulo de Sílica	3,3
Densidade	1,370 – 1,400 g/cm ³
Viscosidade a 25°C	70 – 200 cps

Fonte: Manchester Chemical (2016).

3.2 SÍNTESE DO CIMENTO GEOPOLIMÉRICO

Nos próximos subitens, descreve-se o processo de produção laboratorial das pastas dos cimentos geopoliméricos utilizando metacaulim, resíduo do polimento, hidróxido e silicato de sódio.

3.2.1 Proporcionalamento entre as misturas

Utilizando a metodologia de delineamento experimental, elaborou-se um projeto fatorial fracionado, resultando em nove composições distintas e uma mistura de referência, como complemento. Dessa forma, o modelo desenvolvido possui três variáveis, utilizando dois níveis cada, mais um ponto central:

- teor de RPP em substituição ao metacaulim: 15%, 30% e 45% em massa;
- número de mol de silicato de sódio (ηSS): 0,14, 0,15 e 0,16 mol;
- número de mol de hidróxido de sódio (ηHS): 0,13, 0,15 e 0,17 mol.

Para representar as três variações do número de mol dos ativadores, adotou-se a nomenclatura mostrada na Tabela 3-8.

Tabela 3-8 – Nomenclatura adotada para os ativadores.

Hidróxido de sódio (HS)	Silicato de sódio (HS)
n1 = 0,13 mol de HS	s1 = 0,14 mol de HS
n2 = 0,15 mol de HS	s2 = 0,15 mol de HS
n3 = 0,18 mol de HS	s3 = 0,16 mol de HS

Portanto, para cada variável foram utilizados dois níveis e mais um ponto central, como pode ser observado na Tabela 3-9.

Tabela 3-9 – Projeto fatorial fracionado.

Composições	Teor de RPP	η SS (mols)	η HS (mols)
RPP0n2s2	0%	0,15	0,13
RPP15n1s1	15%	0,14	0,13
RPP15n1s3	15%	0,16	0,18
RPP15n3s1	15%	0,14	0,18
RPP15n3s3	15%	0,16	0,13
RPP30n2s2	30%	0,15	0,13
RPP45n1s1	45%	0,14	0,18
RPP45n1s3	45%	0,16	0,18
RPP45n3s1	45%	0,14	0,15
RPP45n3s3	45%	0,16	0,15

Assim, em nível de exemplo, tem-se na composição “RPP45n3s1”, 45% de substituição do metacaulim pelo RPP; 0,17 mol de hidróxido de sódio (n3) e 0,14 mol de silicato de sódio (n1).

Na Tabela 3-10 estão reunidas as relações molares utilizadas nas 10 composições elaboradas:

Tabela 3-10 – Relações molares das composições elaboradas.

Composições	SiO ₂ /Na ₂ O	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	Na ₂ O.SiO ₂ /NaOH
RPP0n2s2	9,40	3,17	0,34	0,98
RPP15n1s1	10,20	3,44	0,34	1,08
RPP15n1s3	9,20	3,64	0,40	1,26
RPP15n3s1	10,20	3,44	0,34	0,77
RPP15n3s3	9,20	3,64	0,40	0,90
RPP30n2s2	9,92	3,98	0,40	0,98
RPP45n1s1	10,77	4,39	0,41	1,08
RPP45n1s3	9,69	4,63	0,48	1,26
RPP45n3s1	10,77	4,39	0,41	0,77
RPP45n3s3	9,69	4,63	0,48	0,90

A Tabela 3-11 apresenta o percentual em massa dos materiais utilizados para a preparação das pastas geopoliméricas.

Tabela 3-11 – Percentual em massa dos materiais utilizados para a preparação das pastas geopoliméricas.

Composições	Metacaulim	RPP	SS	HS
RPP0n2s2	44,6%	0,0%	49,5%	5,9%
RPP15n1s1	39,8%	7,0%	47,9%	5,2%
RPP15n1s3	36,8%	6,5%	51,9%	4,8%
RPP15n3s1	39,0%	6,9%	46,9%	7,1%
RPP15n3s3	36,1%	6,4%	50,9%	6,6%
RPP30n2s2	31,2%	13,4%	49,5%	5,9%
RPP45n1s1	25,8%	21,1%	47,9%	5,2%
RPP45n1s3	23,8%	19,5%	51,9%	4,8%
RPP45n3s1	25,3%	20,7%	46,9%	7,1%
RPP45n3s3	23,3%	19,1%	50,9%	6,6%

3.2.2 Preparação das pastas

Após testes prévios, foram estipulados os seguintes procedimentos para preparar as pastas.

1° Utilizando uma balança com capela, com 0,0001 g de exatidão, pesaram-se as quantidades especificadas dos materiais.

2° Com auxílio de um agitador magnético, dissolveu-se o hidróxido de sódio no silicato de sódio durante 04 minutos, obtendo uma solução homogênea de aspecto viscoso e transparente.

3° Com um termômetro digital, monitorou-se a temperatura da recém-formada solução alcalina de SS e HS.

4° Adicionou-se o RPP ao metacaulim e misturou-se esse pó manualmente por 03 minutos.

5° Após constatar que a temperatura da solução alcalina estava em 45°C, inseriu-se o pó a essa solução.

6° Com um agitador mecânico Tedemix[®], modelo *ML-03*, com rotação de 1200 RPM, misturou-se a solução alcalina ao pó de metacaulim contendo RPP durante 05 minutos.

7° Após moldagem, as amostras foram vedadas e colocadas imediatamente em estufa ventiladas, na temperatura de 23°C, para serem curadas em condições controladas.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nos próximos subitens, discorre-se a respeito dos ensaios realizados visando caracterizar o cimento geopolimérico à base de metacaulim e resíduo do polimento de placas cerâmicas.

3.3.1 Massa específica

Determinou-se a massa específica das dez composições de cimento geopolimérico desenvolvidas nessa pesquisa, utilizando corpos de prova cilíndricos, moldados no ensaio de resistência à compressão aos 28 dias. Então, aplicou-se o quociente entre a massa e volume, conforme mostra a Equação 3-1.

$$\gamma = \frac{m}{V} \quad \text{Equação 3-1}$$

Onde:

γ = massa específica do cimento geopolimérico (g/cm³);

m = massa do corpo de prova (g);

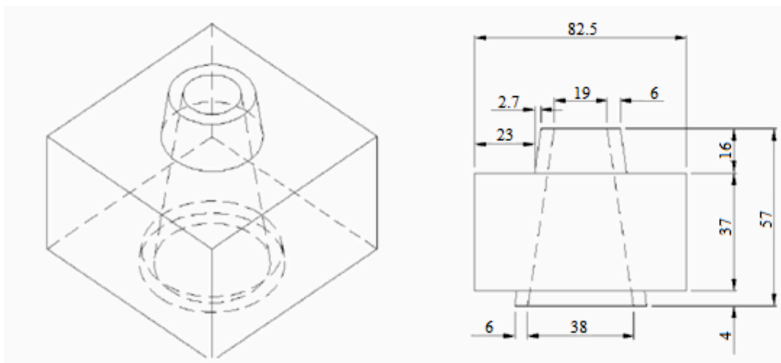
V = volume do corpo de prova (cm³)

3.3.2 Mini abatimento (ensaio de Kantro)

O método de abatimento, desenvolvido por Kantro (1980), consiste na execução do abatimento de um mini tronco com uma pequena quantidade de pasta cimentícia visando realizar uma análise expedita de sua consistência e trabalhabilidade. Além disso, esse ensaio pode possibilitar a constatação de uma possível exsudação e segregação.

Embora o ensaio de Kantro não seja normalizado por nenhuma entidade certificadora, é adotado em pesquisas nacionais e internacionais, sendo considerado confiável pelos resultados coerentes proporcionados (MONTE, 2003). Esse método é composto por uma placa de vidro e molde tronco-cônico, conforme mostra a Figura 3-4.

Figura 3-4 – Mini cone utilizado para o ensaio de mini abatimento.



Para execução do também chamado mini *slump*, posiciona-se uma folha de papel milimetrado sob a placa de vidro e mensuram-se dois diâmetros ortogonais após retirar o molde. Esse ensaio foi realizado imediatamente após confeccionar as pastas.

3.3.3 Resistência à compressão

Realizou-se o ensaio de resistência à compressão em corpos de prova cilíndricos, (20x40) mm, nas idades de 07 e 28 dias, lembrando que durante esse período, as amostras permaneceram em estufa à temperatura de 23°C.

Antes do ensaio, foi necessário retificar os corpos de prova, usando uma cortadeira metalográfica *Isomet*, de marca Buehler[®]. Em seguida, os corpos de prova foram rompidos em uma prensa universal Instron[®], modelo 5569, que detém uma escala de velocidade de 0,005 a 5 mm/min.

Esse ensaio foi executado conforme as diretrizes da norma NBR 7215 (1996), que preconiza uma taxa de carregamento de 0,25±0,05 MPa/s. Então, determinaram-se a resistência compressiva dos corpos de prova através do quociente entre a carga de ruptura e a área do corpo de prova, isto é:

$$R_c = \frac{F_c}{A_{cp}} = \frac{F_c}{\frac{\pi \cdot d^2}{4}}$$

Equação 3-2

Onde:

Rc: resistência à compressão (MPa);
Fc: carga de ruptura compressiva (N);
A_{cp}: área do corpo de prova (mm²);
d: diâmetro (mm).

3.3.4 Microdureza Vickers

O método Vickers de determinação da dureza pode ser considerado versátil por possibilitar a mensuração da dureza, em materiais moles e duros. O equipamento utilizado para esse ensaio é o durômetro, o qual foi desenvolvido em 1925 por Smith e Sandland, sobremodo, para superar as limitações do ensaio de Rockwell¹⁰.

A dureza Vickers se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada, com ângulo entre faces de 136°. O tempo de aplicação da carga costuma ser de 10-15 segundos. Nesse trabalho, foram realizadas dez indentações com a ponteira Vickers na superfície de cada um dos corpos de prova das pastas geopoliméricas.

A microdureza pode ser definida, matematicamente, de modo análogo ao conceito físico de Pressão, conforme representa a Equação 3-3.

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{F}{\frac{d^2}{2\text{sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}} \quad \text{Equação 3-3}$$

Onde:

HV: dureza Vickers (MPa);

F: carga aplicada (N);

A: área de impressão deixada no corpo de prova ensaiado (mm²).

Na realização dos testes de microdureza Vickers, trabalham-se necessariamente com cargas inferiores a 1kgf, podendo chegar a pequenos valores da ordem de 10 gf. Logo, como a carga aplicada nos testes de microdureza é pequena, a impressão produzida no corpo de prova ensaiado, apresenta dimensões microscópicas.

¹⁰ Método de determinação da dureza que não possui relação com a resistência à tração em que suas escalas são descontínuas.

Destarte, para realizar o ensaio de microdureza Vickers, recorreu-se a um microdurômetro instalado no Laboratório de Física de Materiais, do Departamento de Física da UEPG. A preparação das amostras consistiu na retífica em cortadeira metalográfica, de modo semelhante ao ensaio de resistência à compressão (ver item anterior). O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM E92-16 (2003).

3.3.5 Módulo de elasticidade dinâmico

O módulo de elasticidade é uma propriedade intrínseca dos materiais que depende, entre outras coisas, da composição química, microestrutura, porosidade, geometria dos arranjos atômicos e das interações existentes entre átomos e moléculas. Consiste num parâmetro de medida da rigidez, o qual é, por seu turno, é a origem física do módulo e também da Lei de Hooke¹¹.

Nesse ensaio, utilizou-se um equipamento da ATCP Engenharia[®], modelo *Sonelastic*, funcionando pelo princípio da técnica de excitação por impulso. Essa técnica consiste na aplicação de um pequeno impacto na extremidade do corpo de prova, sendo reconhecido por um captador acústico localizado, aproximadamente, no ponto médio de seu comprimento. O sinal recém-obtido passa por um processamento de *Fast Fourier Transform* para obter picos de frequências naturais de vibração. Tais picos dependem da massa, geometria, dimensões e, sobretudo, do módulo de elasticidade do corpo de prova (ATCP Engenharia Física, 2014).

O modo de vibração utilizada nesse ensaio foi de vibração flexional, o qual permite calcular o módulo de elasticidade a partir do uso de uma razão de *Poisson*. Na Equação 3-4 a seguir, descreve-se o cálculo desse módulo para corpos de prova prismáticos.

$$E = 0,9465 \left(\frac{m \cdot f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T_1$$

Equação 3-4

Onde:

E = módulo de elasticidade (GPa);

¹¹ Notas de aula apresentadas na disciplina Iniciação à Ciência e Engenharia de Materiais, ministrada pelo Prof. Philippe J. P. Gleize na UFSC em 2015/1.

m = massa (g);

L = comprimento (mm);

b = largura (mm);

t = espessura (mm);

f = frequência de ressonância fundamental flexional (Hz);

T_1 = fator de correção para o modo fundamental flexional – que depende da razão de Poisson (μ) e da razão de aspecto da barra, dada por:

$$T_1 = 1 + 6,585(1 + 0,0752\mu + 0,8109\mu^2) \left(\frac{t}{L}\right)^2 - 0,868 \left(\frac{t}{L}\right)^4$$
$$\left[\frac{8,340 \cdot (1 + 0,2023\mu + 2,173\mu^2) \cdot \left(\frac{t}{L}\right)^4}{1,000 + 6,338 \cdot (1 + 0,1408\mu + 1,536\mu^2) \cdot \left(\frac{t}{L}\right)^2} \right]$$

Equação 3-4a

Assim sendo, o módulo de elasticidade dinâmico é um ensaio não destrutivo, por ser realizado a partir de frequências naturais adquiridas mediante a técnica de excitação por impulso. Esse ensaio foi realizado baseando-se na norma ASTM-E1876 (1999) e executado no NANOTEC-LAB.

3.3.6 Retração

A retração nos materiais cimentícios consiste no processo de redução de volume, devido a fatores como o calor liberado na reação de hidratação (retração térmica), a redução do volume por hidratação do cimento sem troca com o meio (retração autógena), a perda de água no estado fresco (retração plástica) e endurecido (retração por secagem) (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Portanto, trata-se de um importante fenômeno potencialmente capaz de ocasionar fissuras, rachaduras e demais anomalias em elementos construtivos (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Deste modo, foi avaliada a retração em algumas das composições selecionadas. Os ensaios foram realizados em ambiente climatizado à temperatura constante de $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Utilizou-se uma bancada de retração, composta por um aparato metálico de quatro moldes prismáticos (2,5 x 2,5 x 30) cm. Realizaram leituras digitais utilizando um sistema de

aquisição de dados *Quantum-X* da HBM® e seis LVDT's¹² posicionados em lados opostos do vão central. O intervalo de medida das leituras foi 50 segundos (limite máximo do equipamento) e realizado pelo programa *Catman Easy* da HBM®, durante 35 dias.

Objetivando a otimização dos ensaios, selecionaram três das dez composições desenvolvidas (RPP0n2s2, RPP15n1s1 e RPP30n2s2) por essas proporcionarem os melhores desempenhos mecânicos observados. Ademais, esse ensaio contou com duas replicações por amostra.

3.3.7 Difractometria de raios X

A técnica de difratometria de raios X (DRX) identifica as substâncias sólidas das fases cristalinas, presentes nas amostras devido ao padrão de difração único que as estruturas cristalinas apresentam, permitindo, inclusive, diferenciar compostos alotrópicos¹³.

Todavia, os cimentos geopoliméricos possuem uma estrutura atômica pouco cristalina, apresentando um halo amorfo típico entre 27 e 29°C (DUXSON *et al.*, 2006). Portanto, conforme Longhi (2015) elucida:

(...) a análise de DRX serve para complementar a identificação de algumas fases cristalinas formadas durante o processo de geopolimerização, assim como na identificação da transformação de um material levemente cristalino, como é o caso das zeólitas.

Assim, realizou-se a análise de DRX utilizando os corpos de prova, rompidos aos 28 dias pelo ensaio de resistência à compressão. Para isso, essas amostras foram trituradas (com almofariz e pistilo), moídas em um moinho de bola durante 10 minutos e, posteriormente, submetidas a um peneiramento, em malha de 75 µm.

O ensaio foi realizado na empresa Colorminas, utilizando um difratômetro da Bruker®, modelo *D2 Phaser*. A análise foi feita entre 10 a 80° (2θ), com uma taxa de leitura correspondente a 2°/min, aceleração de 30 kV e 30 mA, e comprimento de onda Cu K_{α1} de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

¹² LVDT: *Linear Variable Differential Transformer*.

¹³ Alotropia: fenômeno que um mesmo elemento químico origina substâncias diferentes. Por exemplo, a sílica e a cristobalita que possuem a mesma fórmula (SiO₂).

3.3.8 Fluorescência de raios X

Utilizando a técnica de espectrometria por fluorescência de raios X, realizou-se uma análise química quantitativa, determinando o percentual, em óxidos, das pastas geopoliméricas desenvolvidas. A preparação das amostras ocorreu de forma igual ao ensaio de DRX. O ensaio foi realizado na empresa Colorminas, utilizando o espectrômetro de fluorescência de raios X da Bruker[®], modelo *S2 Ranger*.

3.3.9 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste, basicamente, na emissão de um feixe de elétrons em taxas de varrimentos definidas, para formar imagens tridimensionais da superfície do material ensaiado.

Em relação ao microscópio ótico e o de transmissão, o MEV proporciona resolução de imagem intermediária entre esses, todavia, apresenta excelente profundidade de foco, isto é, de produzir imagens tridimensionais. Além disso, se for comparado ao microscópio eletrônico de transmissão, oferece relativa facilidade em preparar as amostras.

As análises foram feitas em um MEV da Shimadzu[®], modelo *SSX-550*. Por tratar de amostras não condutoras, após retificá-las, recobriu-se a superfície dessas com uma camada de ouro, de espessura entre 10 a 20 nm, para aumentar a condutividade elétrica superficial.

Assim, visando à otimização dos ensaios, selecionaram-se sete das dez composições desenvolvidas (RPP0n2s2, RPP15n1s1, RPP15n3s1, RPP30n2s2, RPP45n1s1, RPP45n3s1 e RPP45n3s3), tendo como critério, os principais resultados mecânicos observados de suas respectivas categorias (0%, 15%, 30% e 45% de RPP).

3.3.10 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A ligação química apresenta frequência de vibração singular correspondente a uma determinada banda¹⁴ de infravermelho. Assim, a

¹⁴ Banda: frequência específica de um espectro.

técnica de espectroscopia de FTIR¹⁵ permite identificar as ligações químicas a partir dos níveis de energia, possibilitando analisar as relações entre os átomos constituintes da rede (HAACK, 2010 *apud* Longhi, 2015).

Logo, recorreu-se à espectroscopia FTIR para caracterizar as ligações químicas presentes nas pastas e analisar a variação decorrente de quatro das dez composições¹⁶ produzidas. Isso foi possível, devido às relações existentes entre as alturas relativas dos picos de absorção e fases específicas.

Deste modo, Longhi (2015) reuniu os dados obtidos por Yu *et al.* (1999), Panias *et al.* (2007), García-Lodeiro *et al.* (2008), García-Lodeiro *et al.* (2010) e Madejova e Komadel (2011), visando estabelecer uma referência de comparação com os cimentos geopoliméricos desenvolvidos em sua pesquisa. Esses dados estão sumariados na Tabela 3-12.

Tabela 3-12 – Vibrações características de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em cimentos geopoliméricos.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
460-470	Vibração de deformação angular Si-O-Si ou O-Si-O
450-650	Vibração de deformação Si-O-Si
550-750	Vibração de alongamento simétrica Si-O-Si ou Al-O-Si
780-800	Vibração de alongamento simétrica Si-O-Si
990-1090	Vibração de alongamento assimétrica Si-O-Si ou Al-O-Si
2300-3500	Vibração de alongamento -OH, HOH

Fonte: Adaptado de Longhi (2015).

Assim como no ensaio de DRX, as amostras foram trituradas (com almofariz e pistilo), moídas em um moinho de bola durante 10 minutos e, posteriormente, submetidas a um peneiramento em malha de 75 µm.

¹⁵ FTIR: Usualmente se mantém a sigla original do inglês: *Fourier Transform Infrared*.

¹⁶Selecionaram as composições que apresentaram as melhores resistências à compressão (RPP0n2s2, RPP15n1s1, RPP30n2s2 e 45RPPn1s1) dentro de suas respectivas categorias.

Utilizou-se um espectrofotômetro fabricado pela Jasco[®], modelo *FT/IR-4200* com acessório de refletância total atenuada. Além disso, esse equipamento possui cristal de Seleneto de zinco, sendo os espectros tratados com uso do *software Know It All Informatics Systems*, da Bio-Rad Laboratories[®]. Tal ensaio foi realizado no LAB-NANOTEC.

3.3.11 Síntese das técnicas de caracterização

Na Tabela 3-13, tem-se reunidas todas as técnicas de caracterização utilizadas no programa experimental desse trabalho, onde R* corresponde ao número de replicações realizadas.

Tabela 3-13 – Técnicas de caracterização sumariadas.

	Técnica	Objetivo	Características	Equipamento	R*
Propriedades microestruturais	Difratometria de raios X	Identificar qualitativamente fases cristalinas formadas durante a	velocidade 2°/min 10 a 80° (2θ).	Bruker® <i>D2 PHASER</i>	1
	Fluorescência de raios X	Quantificar o percentual, em óxidos, dos elementos das pastas geopoliméricas.	Amostras em pó, peneiradas em malha de 75 µm.	Bruker® <i>S2 RANGER</i>	1
	Microscopia eletrônica de varredura	Análise da morfologia das partículas	-	Shimadzu® <i>SSX-550</i>	1
	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.	Caracterizar as ligações químicas das pastas e analisar a variação decorrente das composições	Banda de variação entre 400 cm ⁻¹ a 4000 cm ⁻¹	Jasco®, <i>FT/IR-4200</i> e espectros tratados com programa <i>Know It All Informatics Systems</i> , da Bio-Rad Laboratories®	1
Propriedades mecânicas	Resistência à compressão	Determinar a resistência compressiva das	Taxa de carregamento correspondente a 0.25 MPa/s (NBR 7215)	Instron® <i>Prensa universal, 5569</i>	3
	Microdureza Vickers	Determinar a microdureza das pastas	Dez indentações na superfícies dos CPs por 10-15 s	Leica® <i>VM HT MOT</i>	10
	Módulo dinâmico	Determinar o módulo de elasticidade dinâmico das pastas geopoliméricas.	Média de 4 pequenos impactos na extremidades dos corpos de prova	ATCP Engenharia®, <i>Sonelastic</i> .	2
Análises complementares	Massa específica	Determinar a massa específica das pastas geopoliméricas.	Relação entre massa e volume de CPs cilíndricos	Balança com exatidão de 0.001 g e paquímetro	2
	Mini Abatimento	Estimar a plasticidade das pastas geopoliméricas.	Abatimento realizado após a elaboração das pastas	Mini cone de Kantro padronizado	1
	Retração	Determinar a retração ao ar de algumas das pastas geopoliméricas.	Moldes prismáticos (2.5 x 2.5 x 30) e leituras digitais.	Sistema de aquisição de dados <i>Quantum-X</i> e programa <i>Catman Easy</i> , ambos da HBM®.	2

3.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Visando melhor compreender os resultados obtidos, determinou-se estatisticamente se as variações observadas foram significativas. Portanto, para essa finalidade, realizou-se a análise de variância (ANOVA) com gráficos de contorno via metodologia de superfície de resposta (MSR).

A ANOVA permite identificar os fatores de maior efeito, bem como os níveis de interações entre esses. Já os gráficos de contorno de MSR, possibilitam a visualização gráfica do efeito desses fatores, pois cada linha de contorno corresponde a uma cota da superfície de resposta – que se representa como uma superfície “sólida” em um espaço dimensional (MYERS e MONTGOMERY, 1995).

Tais análises estatísticas foram realizadas utilizando o programa *Statistica 10.0* da Statsoft®.

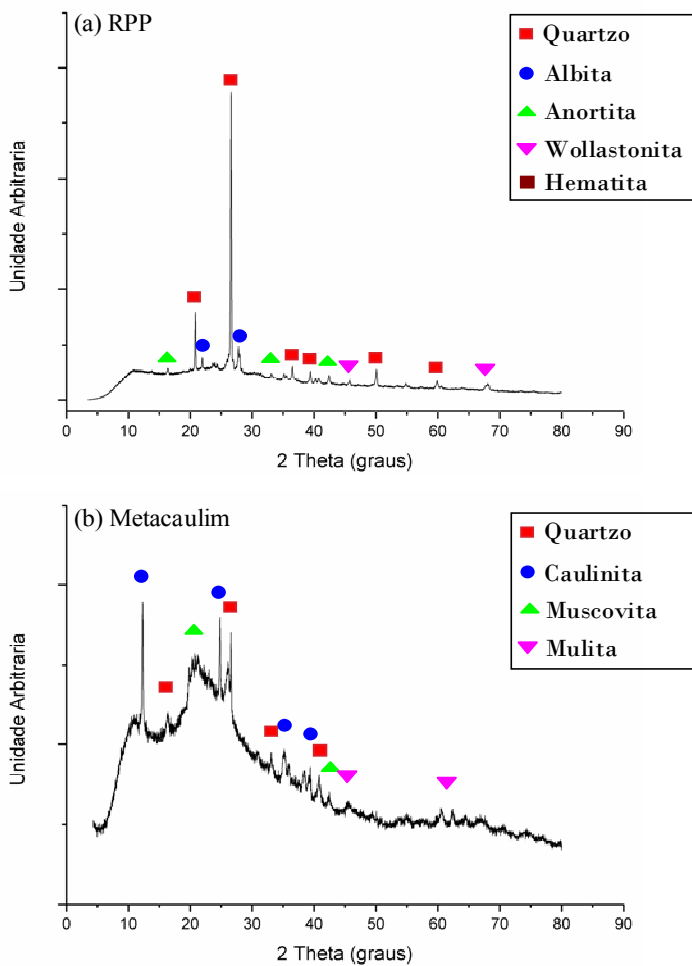
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS

4.1.1 Difratometria de raios X

Na Figura 4-1, têm-se os difratogramas das duas fontes minerais utilizadas na elaboração das pastas geopoliméricas: RPP e metacaulim.

Figura 4-1 – Difratomogramas das fontes minerais utilizadas: (a) Resíduo do polimento de placas cerâmicas e (b) Metacaulim.



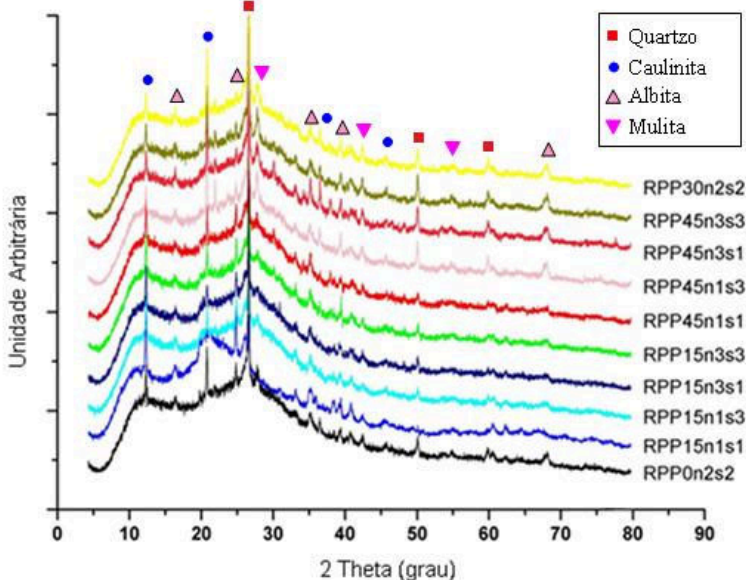
De acordo com os difratogramas, o RPP possui, em relação ao metacaulim (MC), menor incidência de fases cristalinas, porém picos de elevada intensidade. Logo, apesar do MC apresentar maior grau de cristalinidade (Tabela 4-1), esse material poderia ser considerado mais amorfo que o RPP, devido a menor incidência dos seus picos (GRIM, 1962). Outra evidência está vinculada ao aumento de cristalinidade das composições geopoliméricas, à medida que aumentou o teor de RPP. Segundo Shi *et al.* (2006), tal fato denota uma menor reatividade desse resíduo frente ao metacaulim.

Tabela 4-1 – Grau de cristalinidade (Rietveld) de fases cristalinas identificadas.

Composições	Cristalinidade	Materiais identificados
Metacaulim	26,3%	Quartzo, Caulinita, Muscovita, Mulita
RPP	10,5%	Quartzo, Albita, Wollastonita Hematita, Anortita
RPP0n2s2	20,8%	Quartzo, Caulinita, Mulita
RPP15n1s1	23,8%	Quartzo, Caulinita, Albita, Mulita
RPP15n1s3	25,3%	Quartzo, Caulinita, Albita, Mulita
RPP15n3s1	25,2%	Quartzo, Caulinita, Albita, Mulita
RPP15n3s3	22,9%	Quartzo, Caulinita, Albita, Mulita
RPP30n2s2	27,5%	Quartzo, Caulinita, Albita, Mulita
RPP45n1s1	27,2%	Quartzo, Caulinita, Albita, Mulita
RPP45n1s3	28,5%	Quartzo, Caulinita, Albita, Mulita
RPP45n3s1	26,8%	Quartzo, Caulinita, Albita, Mulita
RPP45n3s3	26,8%	Quartzo, Caulinita, Albita, Mulita

Além do mais, a Figura 4-2 reúne os difratogramas das dez composições geopoliméricas.

Figura 4-2 – Difratogramas dos geopolímeros com resíduo do polimento de placas cerâmicas.



De modo geral, não se constatou alteração significativa entre os difratogramas das composições, sendo verificado nessas, a formação acentuada de um halo amorfo em, aproximadamente, $2\theta \approx 27$ graus, caracterizando a formação de N-A-S-H (ZHANG *et al.*, 2013). Estes resultados, que apresentam comportamento muito parecido – considerando as fases formadas e a intensidade destas – entre a composição com MC e às com MC-RPP, mostram a contribuição do resíduo na formação do geopolímero.

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 4-3, 4-4, 4-5, 4-6, 4-7, 4-8 e 4-9 apresentam, respectivamente, as micrografias obtidas por MEV dos geopolímeros selecionados (RPP0n2s2, RPP15n1s1, RPP15n3s1, RPP30n2s2, RPP45n1s1, RPP45n3s1 e RPP45n3s3). A partir da análise qualitativa dessas micrografias, não é observada diferença significativa entre as composições. Verifica-se relativa homogeneidade e compacidade – sem a formação de fases morfologicamente distintas.

Figura 4-3 – Micrografia MEV da composição RPP0n2s2 em resolução de 500x (a) e 4500x (b).

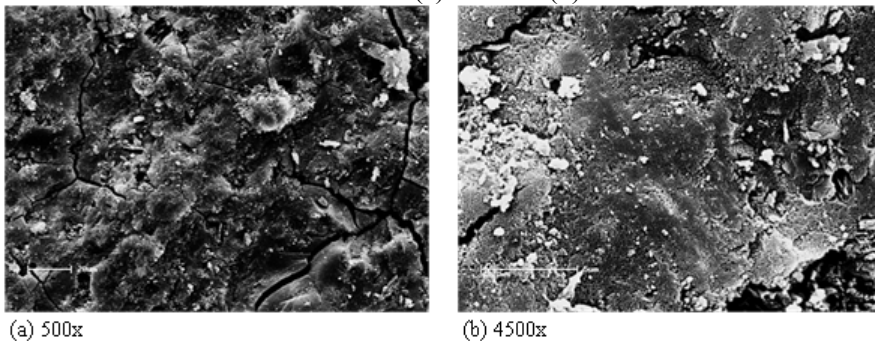


Figura 4-4 – Micrografia MEV da composição RPP15n1s1 em resolução de 500x (a) e 4500x (b).

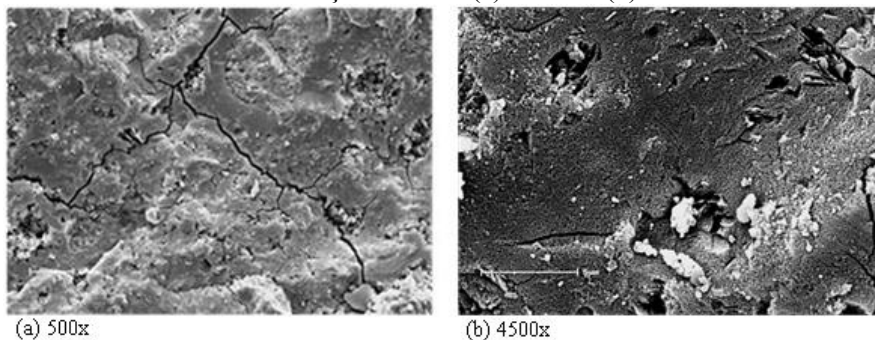


Figura 4-5 – Micrografia MEV da composição RPP15n3s1 em resolução de 500x (a) e 4500x (b).

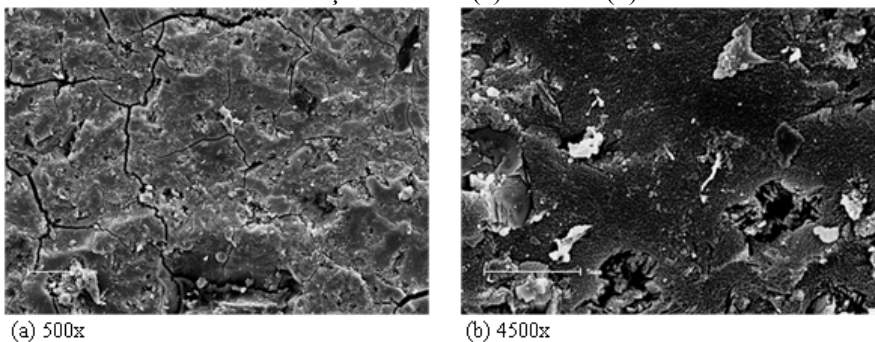


Figura 4-6 – Micrografia MEV da composição RPP30n2s2 em resolução de 500x (a) e 4500x (b).

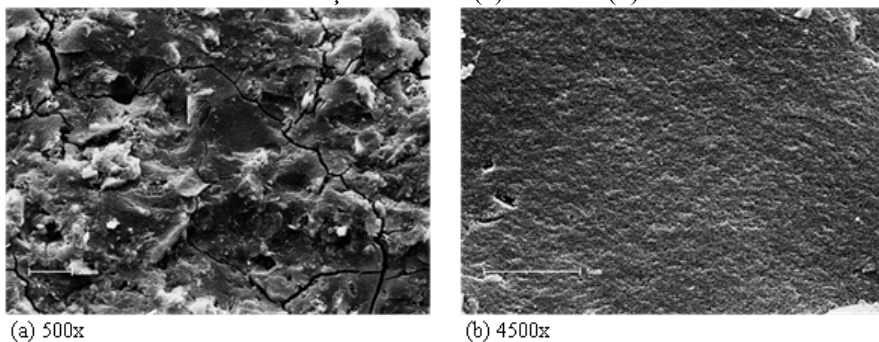


Figura 4-7 – Micrografia MEV da composição RPP45n1s1 em resolução de 500x (a) e 4500x (b).

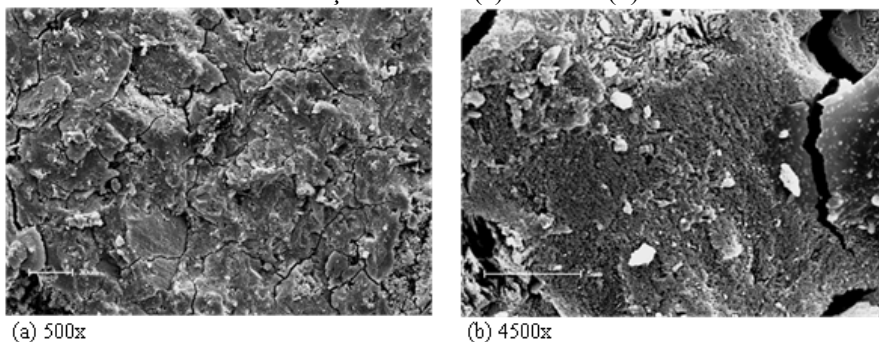


Figura 4-8 – Micrografia MEV da composição RPP45n3s1 em resolução de 500x (a) e 4500x (b).

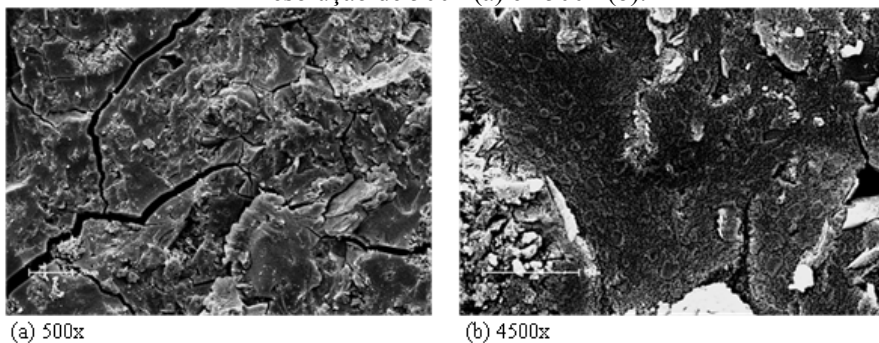
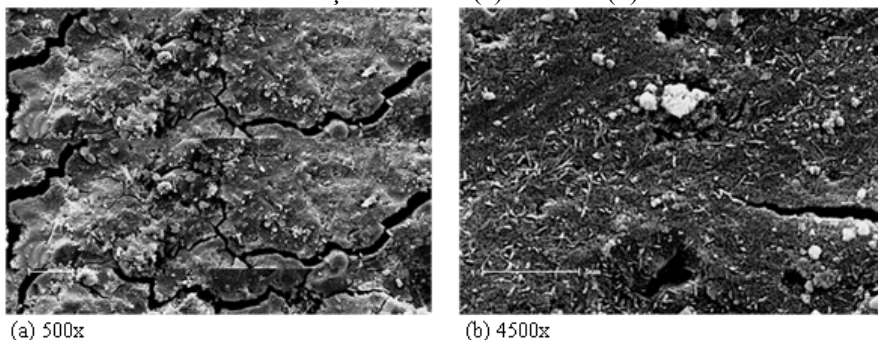


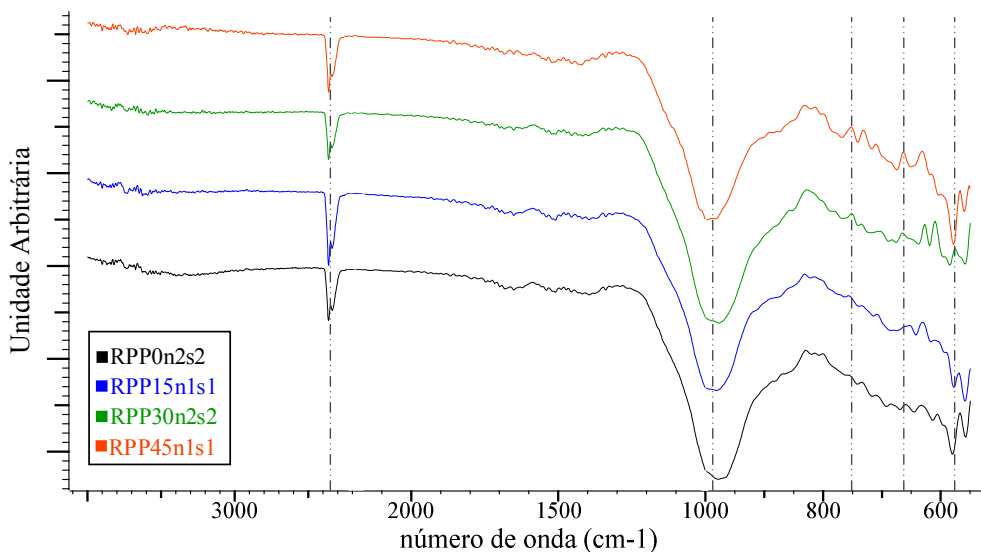
Figura 4-9 – Micrografia MEV da composição RPP45n3s3 em resolução de 500x (a) e 4500x (b).



4.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A Figura 4-10 contém os espectros de transmitância no infravermelho das composições selecionadas: RPP0n2s2, RPP15n1s1, RPP30n2s2 e RPP45n1s1.

Figura 4-10 – Espectros de transmitância dos geopolímeros.



Considerando os resultados de FT-IR, a banda localizada próximo a 2360 cm^{-1} , é caracterizada pela deformação angular da ligação -OH e HOH (SILVA *et al.*, 2014; GARCÍA-LODEIRO *et al.*, 2010) e indica água estrutural (ZENGQING *et al.*, 2013); a banda situada na proximidade de 997 cm^{-1} é característica da vibração de alongamento assimétrico das ligações Si-O-Si e/ou Al-O-Si , sugerindo a presença de aluminossilicatos amorfos (PANIAS *et al.*, 2007); as bandas entre $559\text{-}578\text{ cm}^{-1}$, podem ser atribuídas à vibração de deformação Si-O-Si na formação de material cristalino, possivelmente o quartzo (PANIAS *et al.*, 2007); entre $649\text{-}767\text{ cm}^{-1}$, têm-se bandas atribuídas à vibração de alongamento simétrico da ligação Si-O-Si e/ou Al-O-Al (GARCÍA-LODEIRO *et al.*, 2010). Estas últimas, típicas das ligações da estrutura de geopolímeros, mostram pequenas diferenças, entre a composição com MC e MC-45%RPP, não caracterizando diferença significativa entre as ligações. Considerando o exposto, pode-se inferir, através dessas análises microestruturais, que as composições com RPP tiveram a formação dos mesmos compostos, tornando evidente o papel ativo do resíduo como fonte de alumina e sílica.

4.1.4 Conclusões relativas às propriedades microestruturais

A partir da caracterização microestrutural realizada, foram observadas as mesmas fases e, um comportamento equivalente entre as composições com diferentes concentrações do resíduo. Resumidamente, usando a DRX, pode-se constatar nas composições geopoliméricas, a presença acentuada de um halo amorfo em $2\theta \approx 27^\circ$, denotando a formação do gel sódio aluminossilicato (N-A-S-H). Pela MEV, observou nas pastas geopoliméricas, relativa homogeneidade e compacidade, sem a formação de fases morfologicamente distintas. Com as análises de FT-IR, foram observadas as principais ligações do geopolímero, Si-O-Si e Al-O-Si , e comportamento equivalente entre as outras bandas identificadas.

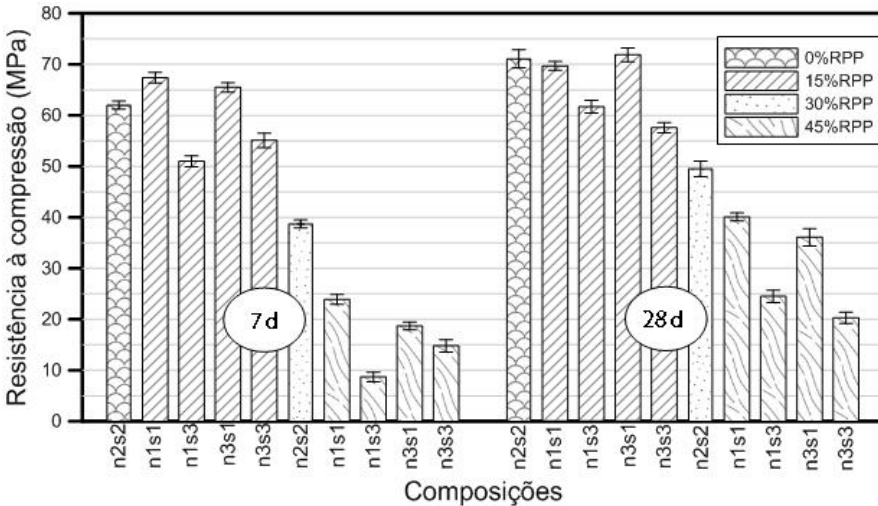
Considerando as características químicas e mineralógicas do RPP, estes resultados dos compostos geopoliméricos contendo resíduo, permitem verificar seu efeito ativo na formação do cimento. Tal conclusão, corrobora-se pelos resultados mecânicos, apresentados a seguir. Dessa forma, estes resultados mostram que o RPP contribui para a formação do cimento geopolimérico, substituindo um material de maior valor agregado, o metacaulim.

4.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

4.2.1 Resistência à compressão

A Figura 4-11 sumaria as resistências à compressão (R_c) nas idades de 7 e 28 dias e, permite constatar, o aumento de resistência propiciado pelo tempo de cura em todas as composições. Zhang *et al.* (2012), também observaram tal fenômeno em geopolímeros à base de metacaulim e hidróxido de sódio. Segundo esses autores, o incremento da resistência ocasionado pela cura está associado à continuidade das reações.

Figura 4-11 – Resistência à compressão de todas as composições desenvolvidas em 7 e 28 dias.



A elevação da resistência devido ao tempo de cura foi maior nas composições contendo o maior teor de substituição de RPP (45%). Isso pode ter ocorrido devido à menor reatividade desse material, requerendo, por sua vez, mais tempo necessário para a ocorrência das reações de geopolimerização (SHI *et al.*, 2006; DAVIDOVITS, 2008).

Além disso, verificam-se os melhores resultados nas combinações com 15% de RPP. Estudo recente (Reddy *et al.*, 2016), realizou uma revisão bibliográfica sobre o efeito dos óxidos na resistência à compressão de concretos geopoliméricos, mostrando a influência significativa destes no desempenho mecânico. Por exemplo, SiO_2 ,

Al_2O_3 e $CaO+Fe_2O_3$, devem estar, respectivamente, nas faixas de 45-55%, 22-28%, 15-20%, para obter os melhores resultados. No entanto, também é apontado que, sutis variações no teor de óxidos, podem acarretar em grandes alterações no comportamento mecânico. Isto ocorreu nas demais composições de geopolímero contendo resíduo, que embora tenham mostrados pequenas variações nas suas composições químicas (Tabela 4-2), chegaram a apresentar, em relação à referência, quase 40 MPa de diferença na resistência à compressão. Tal comportamento está associado com a reatividade dos materiais na dissolução-precipitação-polimerização deste tipo de cimento.

Os maiores resultados de resistência à compressão – acima de 70 MPa – foram obtidos no geopolímero composto com 15% RPP (n1s1), que apresentou, conforme a Tabela 4-2, um teor de 53% de SiO_2 , 25% de Al_2O_3 e 11% de Na_2O

Tabela 4-2 – Análise química das composições desenvolvidas (obtidas por fluorescência de raios X).

Elementos	Composições (%)				
	RPP0 n2s2	RP15 n1s1	RP15 n1s3	RP15 n3s1	RP15 n3s3
SiO_2	52,37	53,22	51,32	51,48	56,06
Al_2O_3	26,39	25,41	25,73	24,63	22,29
Fe_2O_3	0,41	0,4	0,42	0,38	0,73
CaO	0,31	0,28	0,31	0,29	0,76
K_2O	0,29	0,31	0,3	0,24	0,74
MgO	0,27	0,24	0,27	0,28	0,37
Na_2O	11,62	12,03	13,41	14,2	12,25
P_2O_5	0,03	0,02	0,03	0,02	0,07
TiO_2	0,08	0,08	0,08	0,08	0,20
P.F.	8,35	8,07	8,23	8,55	6,56

Tabela 4-2 (continuação) – Análise química das composições desenvolvidas (obtidas por fluorescência de raios X).

Elementos	RP30	RP45	RP45	RP45	RP45
	n2s2	n1s1	n1s3	n3s1	n3s3
SiO ₂	56,85	54,57	55,09	53,83	51,50
Al ₂ O ₃	21,62	21,61	20,7	23,48	28,09
Fe ₂ O ₃	0,70	0,71	0,69	0,56	0,25
CaO	0,74	0,73	0,72	0,51	0,10
K ₂ O	0,67	0,71	0,66	0,50	0,10
MgO	0,43	0,44	0,47	0,34	0,19
Na ₂ O	12,95	14,99	15,52	13,65	13,00
P ₂ O ₅	0,08	0,08	0,08	0,06	0,01
TiO ₂	0,20	0,21	0,19	0,15	0,02
P.F.	5,81	6,01	5,93	7,01	6,82

Esses resultados mostram que o RPP contribuiu para a resistência do cimento, e tem composição química na faixa apontada pela referida pesquisa (Reddy *et al.*, 2016). Os resultados mecânicos obtidos – que serão complementados com outras propriedades a seguir – está entre as melhores resistências alcançadas em cimentos geopoliméricos, e reforçam o potencial econômico e técnico deste tipo de material. Resultados obtidos por Fernandez-Jimenez (2007), ao estudar a durabilidade de cimentos geopoliméricos, referenciado como álcali-ativados do tipo N-A-S-H, mostram resistência à compressão de aproximadamente 90 MPa, aos 28 dias. Este resultado está entre os melhores, considerando a literatura internacional.

Ao realizar análise estatística utilizando análise de variância (ANOVA), pode ser constatado o efeito significativo das três variáveis, resíduo do polimento de placas cerâmicas (RPP), hidróxido de sódio (HS) e silicato de sódio (SS), bem como o efeito da interação entre as variáveis (Tabela 4-3).

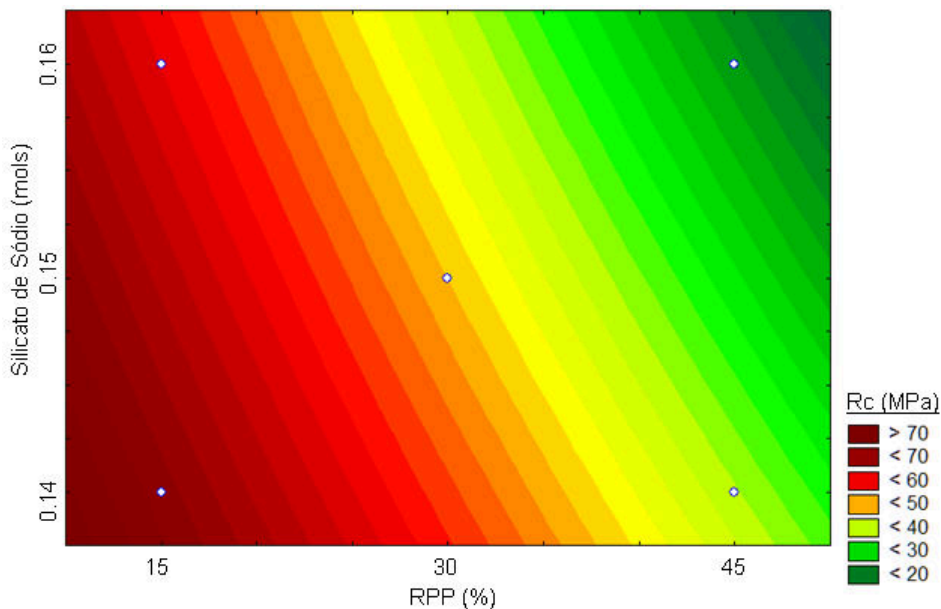
Tabela 4-3 – ANOVA para os resultados de resistência à compressão de 28 dias.

Variável	SQ	gL	MQ	Teste F	p-value
RPP	7329,0	1	7329,0	2930,3	0,000000
HS	38,5	1	38,5	15,4	0,000912
SS	1077,4	1	1077,4	430,8	0,000000
RPP*HS	13,8	1	13,8	5,5	0,029787
RPP*SS	31,3	1	31,3	12,5	0,002205
HS*SS	16,0	1	16,0	6,4	0,020414
RPP*HS*SS	14,4	1	14,4	5,8	0,026765
Erro	47,5	19	2,5		
Total	8567,9	26			

SQ: Soma dos quadrados; gL: Graus de liberdade; MQ: Média dos quadrados.

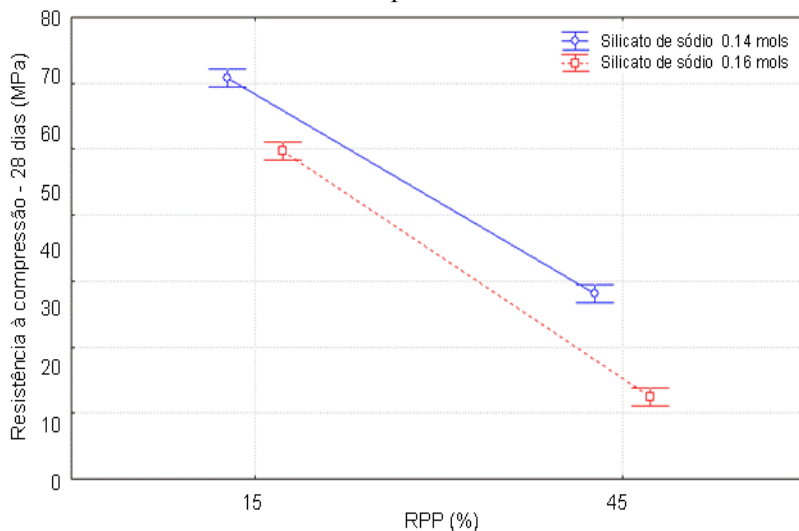
Na Figura 4-12, pode ser verificado o efeito das variáveis mais significativas – RPP e silicato de sódio – sobre a superfície de resposta. De acordo com a legenda mostrada no canto inferior direito da Figura 4-12, o vermelho escuro significa valores de R_c superiores a 70 MPa. Então, conforme a intensidade da tonalidade de vermelho diminui, os valores das resistências decrescem, passando pelo amarelo até o verde escuro.

Figura 4-12 – Superfície de resposta da resistência à compressão aos 28 dias.



Na Figura 4-13, pode-se observar o efeito isolado da concentração de silicato de sódio na resistência à compressão, e pode ser verificado que existe uma variação de, aproximadamente, 10 e 20 MPa nos teores com 15% e 45% de RPP, respectivamente. Tal diferença, deve-se a um excesso de alcalinidade presentes nas composições “n3s3” e “n1s3” que prejudicou a resistência, pois, de acordo com Zhang *et al.* (2013), o excesso de componentes alcalinos tende a redissolver os produtos recentemente formados, ocasionando o enfraquecimento da matriz.

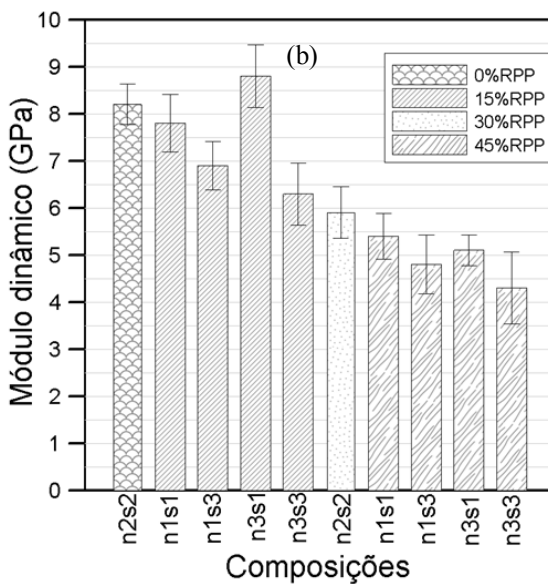
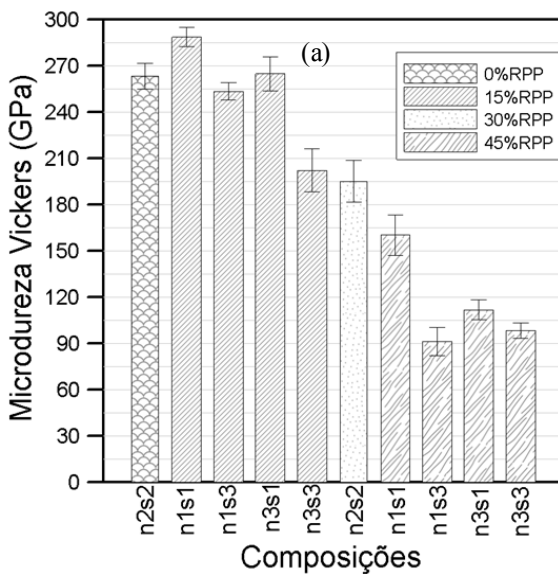
Figura 4-13 – Efeito isolado da concentração de silicato de sódio na resistência à compressão aos 28 dias.



4.2.2 Microdureza Vickers e Módulo de elasticidade dinâmico

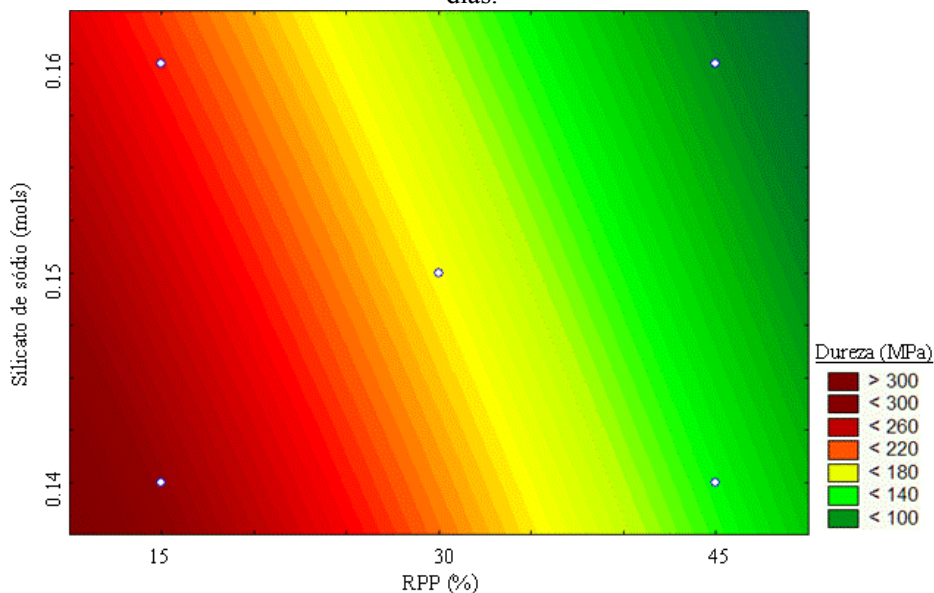
A Figura 4-14 reúne, graficamente, dois resultados mecânicos realizados aos 28 dias nas pastas geopoliméricas. Em (a), têm-se os valores médios provenientes das indentações realizadas com a ponteira Vickers (microdureza), enquanto no (b), apresentam-se os resultados médios do módulo de elasticidade dinâmico.

Figura 4-14 – Resultados mecânicos: (a) microdureza Vickers; (b) módulo dinâmico.



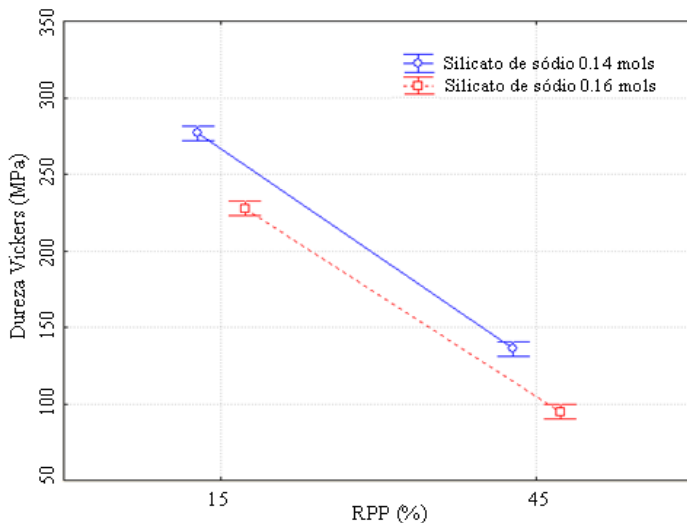
Assim como nos resultados de resistência à compressão, verificaram-se nas composições contendo 15% de RPP, os maiores valores. Igualmente na Figura 4-15, tem-se a superfície de resposta da microdureza, com as maiores resistências (trechos avermelhados) nos pontos contendo 15% de RPP.

Figura 4-15 – Superfície de resposta da microdureza Vickers aos 28 dias.



E novamente seguindo a tendência dos resultados de R_c , observou-se nas composições “s3”, uma redução da resistência em relação à composição “s1”, conforme mostra a Figura 4-16.

Figura 4-16 – Efeito isolado da concentração de silicato de sódio na microdureza aos 28 dias.



O efeito significativo das variáveis foi verificado utilizando a ANOVA (Tabela 4-4).

Tabela 4-4 – ANOVA para os resultados de microdureza Vickers aos 28 dias.

Variável	SQ	gL	MQ	Teste F	p-value
RPP	374633,0	1	374633,0	3138,3	0,00000
HS	16875,4	1	16875,4	141,4	0,00000
SS	40639,2	1	40639,2	340,4	0,00000
RPP*HS	1408,5	1	1408,5	11,799	0,000932
RPP*SS	3080,5	1	3080,5	25,85	0,000011
SS*HS	971,9	1	971,9	8,141	0,005475
RPP*HS*SS	8563,5	1	8563,5	71,7	0,00000
Erro	9788,9	82	119,4		
Total	453188,9	89			

SQ: Soma dos quadrados; gL: Graus de liberdade; MQ: Média dos quadrados.

Assim, realizou-se uma análise percentual comparativa entre as propriedades mecânicas avaliadas aos 28 dias, tomando como referência a composição contendo apenas metacaulim (RPP0n2s2). Para tal, selecionaram as composições que apresentaram os melhores desempenhos mecânicos – dentro de suas respectivas categorias de resíduo (15, 30 e 45% de RPP), conforme pode ser observado na Tabela 4-5.

Tabela 4-5 – Análise percentual comparativa das propriedades mecânicas em relação à composição de referência.

Composições	Resistência à compressão	Microdureza Vickers	Módulo dinâmico
RPP0n2s2	100%	100%	100%
RPP15n1s1	98%	110%	94%
RPP15n3s1	101%	101%	106%
RPP30n2s2	70%	74%	71%
RPP45n1s1	56%	61%	65%
RPP45n3s1	51%	42%	61%

A partir dos valores da Tabela 4-5, pode ser constatado, com exceção da Microdureza em RPP15n1s1, que as composições seguem uma tendência similar na elevação/decréscimo do desempenho mecânico, sugerindo não haver diferença significativa no comportamento mecânico, considerando as propriedades avaliadas.

4.2.3 Conclusões relativas às propriedades mecânicas

Nas propriedades avaliadas (R_c , microdureza e módulo), foram obtidos os melhores desempenhos mecânicos nas composições contendo 15% de RPP. Tal fato, pode ser associado ao teor de óxidos, conferido pela dosagem dos materiais empregados, proporcionando resistência à compressão de 71,9 MPa na composição RPP15n3s1. Desse modo, constata-se a contribuição ativa do resíduo na formação do cimento geopolimérico.

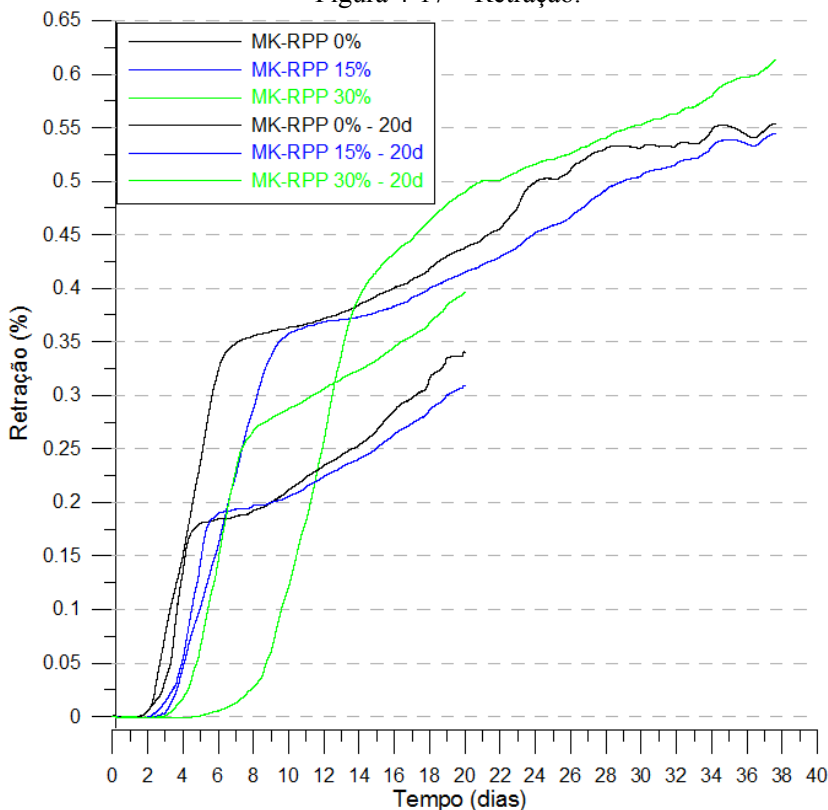
Em relação às composições “s1” foram verificadas, a diminuição na resistência das “s3”, devido ao excesso de componentes alcalinos. Esse fato indica que, nesse caso, a redução da concentração de silicato de sódio, proporcionou melhor desempenho mecânico. Deve-se ressaltar que, diminuindo o uso de silicato de sódio, provavelmente, obtêm-se materiais com menores custos e impactos ambientais.

4.3 ANÁLISES COMPLEMENTARES

4.3.1 Retração por secagem

A Figura 4-17 apresenta o comportamento frente à retração, de três das dez pastas cimentícias elaboradas (RPP0n2s2, RPP15n1s1, RPP30n2s2). Tais pastas geopoliméricas foram escolhidas por proporcionaram os melhores desempenhos mecânicos combinados com as concentrações do RPP.

Figura 4-17 – Retração.



Conforme verificado na Figura 4-17, não se constatou diferença significativa entre a retração da composição de referência (0% de RPP) e a contendo 15% de RPP. Todavia, a substituição parcial do metacaulim por 30% de resíduo do polimento cerâmico, acarretou em um aumento de retração.

A ocorrência da retração por secagem, nesse caso, foi influenciada pela perda de umidade do material (Kuenzel *et al.*, 2014), uma vez que durante o processo de formação do esqueleto geopolimérico¹⁷, tem-se, invariavelmente, a liberação de parte da água

¹⁷ Terminologia usada por Davidovits (1991) para se referir ao gel sódio/potássio aluminossilicato, que, durante a geopolimerização, formará ligações em rede.

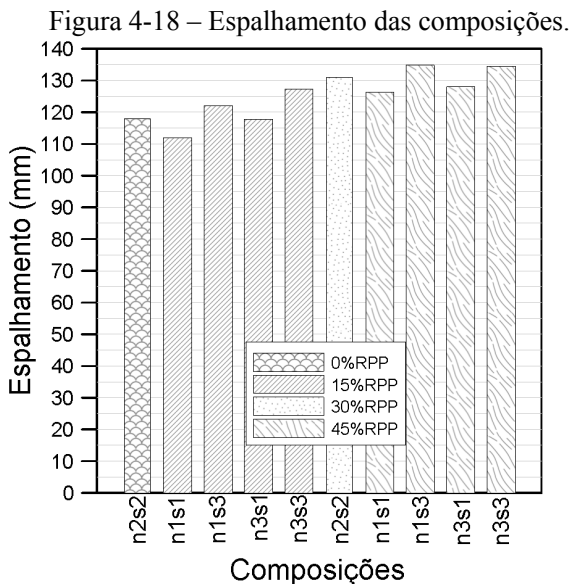
consumida durante a dissolução, permanecendo nos poros do gel (N, K)-A-S-H (DAVIDOVITS, 1991).

Deste modo, o fato da composição contendo 30% de RPP ter aumentado a retração, também está associado pela perda de umidade, uma vez que a menor reatividade desse resíduo acarreta em um maior teor de água livre.

Embora as pastas geopoliméricas tenham apresentado, aos 20 dias, retração em torno de 0,35%, a produção de argamassa com cimento e areia, pode reduzir esses resultados. Yan e Sagoe-Crentsil (2012), avaliando retração por secagem em argamassas de cimento e areia, utilizando geopolímeros à base de resíduo de papel e cinza volante, ativados com hidróxido e silicato de sódio, obtiveram, aos 91 dias, valores na ordem de 0,10%. Esses autores atribuíram o fenômeno da retração, à perda de umidade durante a fase ligante e, inclusive, utilizaram dessa afirmação, para explicar que amostras contendo maiores teores de resíduo de papel, apresentaram as menores retrações, por terem proporcionado as menores perdas de umidade.

4.3.2 Mini abatimento (ensaio de Kantro)

Na Figura 4-18, têm-se os resultados gráficos do espalhamento determinados pelo mini abatimento de Kantro.



Com base nesses resultados, notam-se nas combinações contendo o maior teor de silicato de sódio (“s3”), os maiores espalhamentos – dentro das suas respectivas categorias. Tal fenômeno está relacionado à maior lubrificação das partículas (PROVIS *et al.*, 2009), proporcionadas pela maior quantidade de água existente nessas composições. Outro provável motivo, deve-se ao fato do silicato de sódio ser um defloculante, reduzindo a viscosidade do material e, conseqüentemente, aumentando o espalhamento.

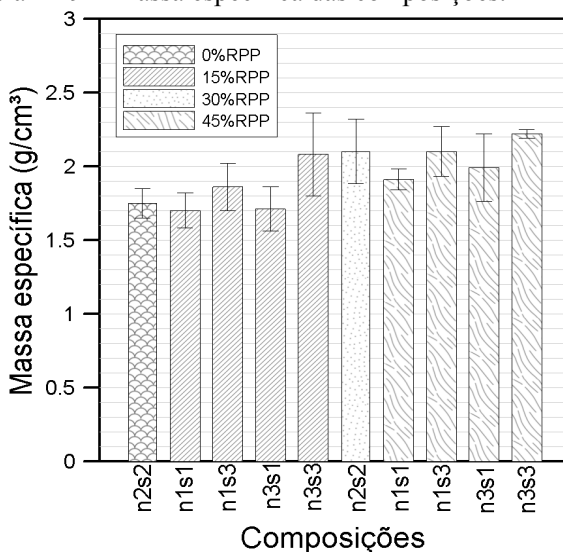
Além disso, pode-se observar que o incremento gradativo do teor de substituição do RPP pelo metacaulim, resultou em um aumento proporcional nos diâmetros de espalhamento. Esse fato, possivelmente, está atrelado ao efeito físico das partículas entre as diferentes distribuições desses materiais (metacaulim e RPP).

4.3.3 Massa específica

A Figura 4-19 reúne a massa específica (γ) das composições. Pode-se observar que o incremento de silicato de sódio (SS) acarretou em maiores valores de γ (composições “s3”). Ademais, com a elevação do teor HS, houve, também, um ligeiro aumento na massa específica. Como a massa específica do RPP é ligeiramente superior a do metacaulim¹⁸, conforme aumentou o teor de substituição do resíduo do polimento pelo metacaulim, obtiveram-se maiores resultados de γ .

¹⁸ massa específica do metacaulim e do RPP foram, respectivamente, de 2,57 kg/dm³ e de 2,61 kg/dm³.

Figura 4-19 – Massa específica das composições.



4.3.4 Conclusões relativas às análises complementares

De acordo com as análises complementares, observou-se que a retração foi influenciada pela perda de água do material. Embora o teor de 30% de RPP tenha aumentado à retração, isso foi relacionado com a menor reatividade desse resíduo, que, por sua vez, ocasiona em maiores teores de água livre.

Por outro lado, o incremento progressivo do RPP, proporcionou maiores diâmetros de espalhamento, sobretudo, ao efeito físico das partículas de diferentes distribuições. O acréscimo da concentração ativadora também aumentou o *slump*, devido a maior lubrificação das partículas, proporcionadas pela maior quantidade de água presente nessas composições.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho, empregou-se o resíduo do polimento de placas cerâmicas (RPP), composto com metacaulim para estudo de cimento geopolimérico.

A partir dos ensaios de caracterização microestrutural (DRX, MEV e FT-IR), foram observados comportamentos equivalentes entre as composições com diferentes concentrações de resíduo cerâmico. Esses resultados permitiram verificar o efeito ativo do RPP na formação do geopolímero. Tal conclusão foi ratificada pelos resultados mecânicos, sobretudo nas composições com 15% de RPP – cujos valores superaram a composição de referência.

A composição RPP15n3s1 apresentou o melhor desempenho mecânico, proporcionando quase 72 MPa de resistência à compressão. Esse comportamento pode ser associado ao teor de óxidos dos materiais empregados, no qual o RPP exerceu participação fundamental para a constituição desse cimento geopolimérico.

Assim, com esse trabalho, pode-se verificar a viabilidade técnica de utilizar o resíduo do polimento de placas cerâmicas na produção de cimento geopolimérico, apresentando como principais vantagens:

- uma destinação para o resíduo sólido;
- a utilização de matéria-prima de baixo custo, principalmente em relação ao metacaulim;
- a melhora das propriedades mecânicas ao utilizar 15% de RPP, mantendo-se as outras propriedades equivalentes.

Por fim, ressalta-se que as pastas cimentícias desenvolvidas nesse trabalho foram curadas em temperatura ambiente, dispensando os gastos energéticos provenientes de curas térmicas.

6 SUGESTÕES PARA PRÓXIMAS PESQUISAS

Durante a elaboração dessa pesquisa, constataram-se alguns aspectos relevantes que podem contribuir com o objetivo de utilizar o resíduo do polimento de placas cerâmicas, na produção de cimentos geopoliméricos. Tais aspectos são:

- Pesquisar sobre adições que reduzam a retração, sem afetar as demais propriedades.
- Submeter as pastas geopoliméricas a testes reológicos, como os de reometria rotacional, visando analisar sua plasticidade.
- Realizar ensaios de durabilidade, em especial, o teste de lixiviação e de resistência à corrosão em armadura.
- Elaborar concretos e argamassas, utilizando as composições de cimentos geopoliméricos, que proporcionaram os melhores desempenhos mecânicos.

REFERÊNCIAS

AMBROISE, J.; MARTIN-CALLE, S.; PÉRA, J. **Pozzolan behavior of thermally activated kaolin**. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZOLANS IN CONCRETE, American Concrete Institute, Istanbul, Turkey, 4, v. 2, p. 731-748, 1992.

AMRHEIN, C.; HAGHIA, G. H.; KIM, T. S.; MOSHER, P. A.; GAGAIENA, R. C.; AMANIOS, T.; DE LA TORRE, L. Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash. **Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 735–742, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **ASTM C 618**: Fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture Portland cement concrete. ASTM International. Pennsylvania, United States, 2012.

_____. **ASTM E-2456**: standard terminology relating to nanotechnology. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, United States, 2012.

_____. **ASTM E92-16**: standard test methods for vickers hardness and knoop hardness of metallic materials. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, United States, 2003.

ARMOA, M. H. **Síntese hidrotérmica de nanopartículas de TiO₂, de nanocompósitos metal/TiO₂ e degradação oxidativa de 4-clorofenol em reator membranar fotocatalítico**. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química de Araraquara da UNESP. Araraquara, 2007. 154 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **ABNT NBR 7215**: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Guia básico de utilização do cimento Portland**. 7.ed. São Paulo, 2002. 28p. (BT-106). Disponível em: <http://www.abcp.org.br/conteudo/wp-content/uploads/2009/12/BT106_2003.pdf>. Acesso em: 04 Maio 2016.

ATCP ENGENHARIA FÍSICA. Impulse Excitation Technique [Técnica de excitação por impulso]. **ATCP Engenharia Física, 2014**. Disponível em: <<http://www.atcp.com.br/pt/produtos/caracterizacao-materiais/sonelastic/tecnica-excitacao-impulso.html>>. Acesso em: 21 Março 2016.

AZEVEDO, F.; PACHECO-TORGAL, F.; JESUS, C.; BARROSO de AGUIAR, J.L. Properties and durability of HPC with tyre rubber waste. **Construction and Building Materials**, v. 34, p. 186-191, 2012.

BAKHAREV, T. Resistance of geopolymer materials to acid attack. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 657 – 670, 2005.

BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D.; TRAUMATURGO, C. **Synthesis and Characterization of Sodium Polysialate Inorganic Polymer Based on Alumina and Silica**. In: SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE GEOPOLYMÈRE, Institut Géopolymère, Saint-Quentin, France and I.N.S.S.E.T. Université de Picardie, Saint-Quentin, France, 4, p. 65-78, 1999.

BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D.; THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 2, n. 4, p. 309-317, 2000.

BARATA, M. S. **Concreto de alto desempenho no estado do Pará: Estudo de viabilidade técnica e econômica de produção do CAD com materiais disponíveis em Belém, através do emprego de adição de sílica ativa e metacaulim**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Escola de Engenharia da UFRGS. Porto Alegre. 1998.

BATTAGIN, A. F. **Características das escórias e pozolanas aos cimentos Portland brasileiro**. In: 40° CURSO DE APERFEIÇOAMENTO DE TECNOLOGIA DO CONCRETO, ABCP, São Paulo, p. 1-55, 1987.

CAVALCANTE, W. V.; FERREIRA, R. S.; YADAVA, Y. P. Estudo do potencial de produção de massas para revestimento cerâmico utilizando resíduos do processo de fabricação de louças sanitárias. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 5, set./out. 2008.

CHINDAPRASIRT, P.; RATTANASAK, U.; TAEBUANHUAD, S. Resistance to acid and sulfate solutions of microwave-assisted high calcium fly ash geopolymer. **Materials and Structures**, v. 46, p. 375-381, 2013.

COOK, D. J. **Calcined clay, shale and other soils**. In: SWAMY, R. N. (ed). **Cement Replacement Materials. Concrete Technology and Design**; v. 3, London, Surrey University Press, 1986.

CORDEIRO, G. C.; DÉ SIR, J. M. **Estudo da potencialidade de metacaulim para utilização em concreto de alto desempenho**. In: REUNIÃO ANUAL DO IBRACON, 43, 2001. Anais..., Foz do Iguaçu, 2001.

CORREIA, E. A. S. **Compósitos de Matriz Geopolimérica Reforçados com Fibras Vegetais de Abacaxi e de Sisal**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da UFP. Paraíba, 2011. 218 p.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; DE LA TORRE, A. G.; ARANDA, M. A. G.; PALOMO, A. An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 671-679, 2007.

DAVIDOVITS, J. **Mineral polymers and methods of making them**: US n. P: 4349386, 1982.

_____. **Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process**: US n. P: 4472199, 1984.

_____. **Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials**. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, n. 8, p. 1633-1656, 1991.

_____. **Method for obtaining a geopolymeric binder allowing to stabilize, solidify and consolidate toxic or waste materials:** US n. P: 5349118, 1994.

_____. Geopolymer chemistry and applications. **Geopolymer Institute**, 2008. ISBN 2951482019.

DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVITS, M.; DAVIDOVITS, N. **Process for obtaining a geopolymeric alumino-silicate and products thus obtained:** US n. P: 5342595, 1994.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry e Aplicacion. Institute Geopolymere**, 2º edição, Cap. 1, Pag. 7-19, 2008.

DAVIES, T. W. Density reduction of kaolinite by flas heating. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 63, n. 2, p. 82-88, 1985.

DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Caulim - Balanço Mineral Brasileiro**. Brasília: 2001,13p. Disponível em:<<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-caulim>>. Acesso em: 27 Janeiro 2016.

DUXSON, P.; PROVIS, J.; LUKEY, G.; MALLICOAT, S.; KRIVEN, W.; VAN DEVENTER, J. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, n. 1-3, p. 47-58, 2005.

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J.; LUKEY, G.; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J. Geopolymer Technology: the Current State of the Art. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 2917-2933, 2006.

DUXSON, P.; VAN DEVENTER, J. Comercialization of geopolymers for construction – opportunites and obstacles. **Geopolymers: Structure, Processing and Industrial Applications**. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, p. 379-400, 2009.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PUERTAS, F.; SANZ, J.; SOBRADOS, I. Structure of calcium silicate hydrated formed in alkali-activated slag pastes. Influence of the type of alkaline activator, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 8, p. 1389–1394, 2003.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Composition and Microstructure of Alkali Activated Fly Ash Binder: Effect of the Activator. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1204-1209, 2005.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 91, p. 111-119, 2006.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; GARCÍA-LODEIRO, I.; PALOMO, A. Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 3055-3065, 2007.

FLETCHER, R.; MACKENZIE, K.; NICHOLSON, C.; SHIMADA, S. The composition range of aluminosilicate geopolymers. **Journal of the European Ceramic Society**, 25(9), 1471–1477, 2005.

GARCÍA-LODEIRO, I.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; MACPHEE, D. Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 1, p. 27–32, jan. 2010.

GARTNER, E. Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1489-98, 2004.

GRIM, R. E. **Applied clay mineralogy**. New York: McGraw-Hill BOOK COMPANY, INC., 1962.

GRUTZECK, M. W.; KWAN, S.; DICOLA, M. Zeolite formation in alkaliactivated cementitious systems. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n.6, p. 949–955, 2004.

HARDJITO, D.; STEENIE, E. W.; DODY, M. J. S.; RANGAN, B. V. On the Development of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete. **ACI Materials Journal Technical Paper**, Title no. 101-M52, p. 467-472, 2004.

HARDJITO, B.; RANGAN, B. V. **Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete. Research Report GC1**. Faculty of Engineering, Curtin University of Technology. Perth, Australia, 2005.

HAZRA, P.C.; KRISHNASWAMY, V.S. Natural pozzolans in India, their utility, distribution and petrography, **Records of the Geological Survey of Indian**, v. 87, n. 4, p. 675–706, 1987.

HERMANN, E.; KUNZE, C.; GATZWEILER, R.; KIEBIG, G.; DAVIDOVITS, J. Solidification of various radioactive residues by geopolymer with special emphasis on long term stability. **Proceedings International Conference Geopolymer**, p.211-228, 1999.

JACOBY, P. C.; PELISSER, F. Pozzolanic effect of porcelain polishing residue in Portland cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 100, p. 84-88, 2015.

KANTRO, D. L. Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste: a miniature slump test. **Cement, Concrete and Aggregates**, Orlando, v. 2, 1980.

KATZ, A. Microscopic study of alkali-activated fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 2, p. 197-208, 1998.

KIRSCHNER, A. V.; HARMUTH, H. Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials. **Ceramics - Silikaty**, v. 48, n. 3, p. 117-120, 2004.

KIM, M.; JUN, Y.; LEE, C.; OH, J. Use of CaO as an activator for producing a price-competitive non-cement structural binder using ground granulated blast furnace slag. **Cement and Concrete Research**, v. 54, p. 208-214, 2013.

KOMLJENović, M.; BAŠčAREVIć, Z.; BRADIć, V. Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 35-42, 2010.

KOMMITSAS K., ZAHARAKI D. Geopolymerisation: A Review and Prospects for the Minerals Industry. **Minerals Engineering**, v. 20, p. 1261–1277, 2007.

KUENZEL, C.; VANDEPERRE, L.; BOCCACCINI, A.; CHEESEMAN, C. Influence of sand on the mechanical properties of metakaolin geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 442–46, 2014.

LONGHI, M. **Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFRGS, Porto Alegre, 2015. 184 p.

MALINOWSKI, R.; GARFINKEL, Y. Prehistory of concrete, **Concrete International**, v.13, n. 3, p. 62–68, 1991.

MCLELLAN, B.; WILLIAMS, R.; LAY, J.; RIESSEN, A.; CORDER, G. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, p. 1080-90, 2011.

MEIER, W.M., OLSON, D.H. **Atlas of Zeolites Structure Types**; 3. ed. rev. London, Butterworth; Heinemann, 1992.

MEHTA, P. K. e MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Pini, 1994. 573 p.

MONTE, R. **Avaliação de metodologias de ensaio destinadas à verificação da eficiência de aditivos superplastificantes em pastas de cimento Portland**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. 102 p.

MÜLLER, N.; HARNISH, J. **A blueprint for a climate friendly cement industry**. Gland: WWF Lafarge Conservation Partnership, 2008.

MURAT, M.; COMEL, C. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. III – Influence of calcination process of kaolinite on mechanical strengths of hardened metakaolinite. **Cement and Concrete Research**. V. 13, p. 631-637, 1983.

MITCHELL, J. K. **Fundamentals of soil behavior**. Berkeley: University of California. Inc: John Wiley & Sons, 1976. 420 p.

MONTE, M. B. M; PAIVA, P. R. P; TRIGUEIRO, F. E. **Técnicas Alternativas para Modificação do Caulim**. Rio de Janeiro: Cento de Tecnologia Mineral (CETEM), Série Rochas e Minerais Industriais, Vol 8, 2003. 50p.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. 2nd ed. New York: John Wiley Professional, 1995. (Wiley Series in Probability and Statistics).

NATH S K, KUMAR S. Influence of iron making slags on strength and microstructure of fly ash geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 924-930, 2013.

OLIVEIRA, C. A. S. **Avaliação microestrutural e comportamento físico e mecânico de concretos de alto desempenho produzidos com metacaulim**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte, 2007. 214p.

OZEL, M. Cost analysis for optimum thicknesses and environmental impacts of different insulation materials. **Energy and Buildings**, v. 49, p. 552–59, 2012.

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, p. 1315–1322, 2008.

PACHECO-TORGAL, F.; J.; JALALI, S. **Eco-efficient Construction and Building Materials**. Springer Verlag, London, 2011.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M.w.; BLANCO, M.t. Alkali-Activated Fly Ashes a Cement for the Future. **Cement and Concrete**, Elsevier A ciencia Ltda, p. 1323-1329, 1999.

PANIAS, D.; GIANNOPOULOU, I. P.; PERRAKI, T. Effect of synthesis parameteres on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 301, p. 246-254, 2007.

PEDRASSANI, J. **O Grês Porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego**. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil, 2002.

PELISSER, F.; STEINER, L.R.; BERNARDIN, A.M. Recycling of Porcelain Tile Polishing Residue in Portland Cement: Hydration Efficiency. **Enviromental science and technology**. v. 4, n. 46, p. 2368-2374, 2012.

PELISSER, F.; MICHEL, M. D.; GUERRINO, E. L.; MENGER., M. H. Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 547-553, 2013.

PINTO, A. T. **Introdução ao estudo dos geopolímeros**. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Vila Real, p. 92. 2006.

PURIFICAÇÃO, E.B. **Estudo do uso de agregados reciclados de concreto e substituição do cimento por resíduo de polimento de porcelanato na produção de piso intertravado de concreto**. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2009. 104p.

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.; DEVENTER, J.S.J. **Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Industrial Applications**, Woodhead Publishing Limited, 2009 ISBN 978-1-84569-449-4.

QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; LOPEZ-SOLER, A.; PLANA, F.; ANDRES, J. M.; JUAN, R.; FERRER, P.; RUIZ, C. R. A fast method for recycling fly ash: microwaveassisted zeolite synthesis. **Environmental Science and Technology**, v. 31, p. 2527–2533, 1997.

RATTANASAK U., CHINDAPRASIR P.T. Influence of NaOH Solution on the Synthesis of Fly Ash Geopolymer. **Minerals Engineering**, v. 22, n. 12, 2009.

REDDY, M.; DINAKAR, P.; RAO, B. A review of the influence of source material's oxide composition on the compressive strength of geopolymer concrete. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 234, p. 12-23, 2016.

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

SAAD. M.; ANDRADE, W. P.; PAULON, V. A. Properties of mass concrete containing an active pozzolan made for clay. **Concrete International**, v. 4, n. 7, p. 59-65, 1982.

SANTA, R.A.A.B. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da industrial de papel.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC. Florianópolis, 2012. 135p.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas – 2ª edição revisada e ampliada.** Editora Edgard Blücher Ltda. Vol. 1, 1989. 340p.

SETO, K.; GÜNERALP, B.; HUTYRA, L. Global forecasts of urban expansion to 2030 and impacts on biodiversity and carbon pools. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. v. 109, p. 16083-88, 2012.

SHI, C.; ROY, D.M.; KRIVENKO, P.V. **Alkali-activated Cements and Concretes**, Ed. Taylor & Francis, London, U.K., 2006.

SHI, C.; FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, A.; KRIVENKO, P.V.; PALOMO, A. **Classification and characteristics of alkali-activated cements, First International Conference on Advances In Chemically-Activated Materials.** In: 7º INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CEMENT AND CONCRETE (ISCC2010), Jinan, China, 2010.

SHI, C.; FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 750–763, 2011.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 7. ed. Canada: John Wiley & Sons, Inc, 2005.

SOUZA, P. S. L. **Verificação da influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil) Escola de Engenharia da UFRGS. Porto Alegre, 2003. 203p.

STEINER, L. R. **Efeito do resíduo do polimento de porcelanato como material cimentício suplementar.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da UNESC. Florianópolis, 2014. 135p.

SUKMAK P, HORPIBULSUK S, SHEN S.L. Strength development in clay–fly ash geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 40, p. 566-574, 2013.

THAKUR, R. N.; GHOSH, S. Effect of Mix Composition on Compressive Strength and Microstructure of Fly Ash Based Geopolymer Composites. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 4, n° 4, p. 68-74, 2009.

TURNER, L.; COLLINS, F. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: a comparison between geopolymer and OPC cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 125-130, 2013.

VALERO, A.; AGUDELO, A. The crepuscular planet: a model for the exhausted atmosphere and hydrosphere. **Energy**, v. 36, p. 3745-53, 2011.

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. **Construction and Building Materials**, v.22, n. 7, p. 1305-1314, 2008.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 8, p. 1323-1329, 1999.

PALOMO, A.; ALONSO, S.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. Alkaline activation of fly ashes. A ²⁹Si NMR study of the reaction products, **Journal of the American Ceramic Society**. v. 87, n. 6, p. 1141-1145, 2004.

PANIAS, D.; GIANNOPOULOU, I.; PERRAKI T. Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 301, n. 1-3, p. 246-54, 2007.

VANDERLEY, John M. **The Sustainability of the Concrete**. Journal Industry and Environment, Industry and Environment, 2003.

VAN DEVENTER, 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 JAARSVELD, 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 JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J. Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, p. 3932-3941, 1999.

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

WANG, S. D.; SCRIVENER, K. L.; PRATT, P. L. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 6, p. 1033-1043, 1994.

WEIL, M.; DOMBROWSKI, K.; BUCHAWALD, A. Life-cycle analysis of geopolymers. **Geopolymers: Structure, Processing and Industrial Applications**. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, p. 194-210, 2009.

WENG, L.; SAGOE-CRENTSIL, K.; BROWN, T.; SONG, S. Effects of aluminates on the formation of geopolymers, **Materials Science & Engineer. B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 117, n. 2, p. 163–168, 2005.

World Business Council For Sustainable Development (WBCSD). **Cement Industry Energy and CO₂ Performance - Getting the Numbers Right**, 2009. 44p.

YAN, S.; SAGOE-CRENTSIL, K. Properties of wastepaper sludge in geopolymer mortars for masonry applications. **Journal of Environmental Management**, v. 112, p. 27-32, 2012.

ZHANG, Y.; LI, Z.; DING, Z. **Development of sustainable cementitious materials. Proceedings of international workshop on sustainable development and concrete technology**. In:

ZHANG, Z.; WANG, H.; PROVIS, J.; BULLEN, F.; REID, A.; YINGCAN, Z. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. **Thermochimica Acta**, v. 539, p. 23–33, jul. 2012.

ZHANG, Z.; WANG, H.; PROVIS, J.; BULLEN, F.; REID, A.; YINGCAN, Z. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin. **Thermochimica Acta**, v. 565, p. 163–171, ago. 2013.

ZENGQING, S.; HAO, C.; HAO, A.; DEJING, T.; YAN, X.; JIANPING, Z.; ZHAI, Q. Synthesis and thermal behavior of geopolymer-type material from waste ceramic. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 281-87, 2013.