



Bianca Jefres Lima de Sousa

**Produção de Ligantes geopoliméricos  
a partir de misturas de resíduos ricos em  
silicoaluminatos: Resíduo da indústria de  
cerâmica vermelha, tijolos, telhas e  
Metacaulim**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Instituto de Tecnologia  
Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil

Dissertação orientada pelo Prof. Dr. Alcebíades Negrão Macedo

Universidade Federal do Pará  
Instituto de Tecnologia  
Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil



**Bianca Jefres Lima de Sousa**

**Produção de Ligantes geopoliméricos a partir de misturas de resíduos ricos em silicoaluminatos: Resíduo da indústria de cerâmica vermelha, tijolos, telhas e metacaulim**

### **Dissertação de Mestrado**

Exame de Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Pará como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Alcebíades Negrão Macedo

Belém  
Agosto de 2020

## CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Bianca Jefres Lima de Sousa.

TÍTULO: Produção de Ligantes geopoliméricos a partir de misturas de resíduos ricos em silicoaluminatos: Resíduo da indústria de cerâmica vermelha, tijolos, telhas e metacaulim.

GRAU: Mestre ANO: 2020

É concedida à Universidade Federal do Pará permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

---

### **Bianca Jefres Lima de Sousa.**

Tv. Padre Eutíquio, nº 2564, apto 1101. Batista  
Campos. 66.033-728 Belém – PA – Brasil.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará  
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a)  
autor(a)

---

S725p Sousa, Bianca Jefres Lima de  
Produção de Ligantes geopoliméricos a partir de  
misturas de resíduos ricos em silicoaluminatos: Resíduo da  
indústria de cerâmica vermelha, tijolos, telhas e metacaulim /  
Bianca Jefres Lima de Sousa. — 2020.  
83 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Alcebíades Negrão Macêdo  
Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Civil, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal  
do Pará, Belém, 2020.

1. Processos Químicos. 2. Geopolímeros. 3. Resíduos da  
Cerâmica Vermelha. 4. Metacaulim. I. Título.

CDD 541.2254

---



**Bianca Jefres Lima de Sousa**

**Produção de Ligantes geopoliméricos a partir de misturas de  
resíduos ricos em silicoaluminatos: Resíduo da indústria de  
cerâmica vermelha, tijolos, telhas e metacaulim**

Exame de Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da UFPA. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

---

Prof.Dr. Alcebíades Negrão Macedo  
Programa de Pós-graduação de Engenharia Civil,  
PPGEC– UFPA

---

Prof Dr. Marcelo de Souza Picanço  
Examinador Interno  
Programa de Pós-graduação de Engenharia Civil,  
PPGEC – UFPA

---

Prof. Dr. José Antônio da Silva Sousa  
Examinador Externo  
Programa de Pós-graduação de Engenharia Química,  
PPGEQ – UFPA

---

Prof. Dr. Mateus Antônio Nogueira Oliveira  
Examinador Externo  
Universidade Federal de Minas Gerais,  
UFMG

Belém, 11 de agosto de 2020.

*Para minha mãe, Eliana Jefres,  
por ser a responsável por essa realização.*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por sempre me abençoar nas minhas escolhas e ouvir minhas orações. Meu coração é grato desde o primeiro momento que fui aprovada, eu sabia que Deus tinha me presenteado.

Ao Prof.º Dr. Alcebíades pela oportunidade, acolhimento, toda confiança que a mim fora depositada, colaboração e amizade que foram fundamentais à realização deste trabalho.

A minha mãe Eliana Jefres, esta que não mediu esforços para me apoiar em todos os sentidos, sem ela isso jamais seria possível. Agradeço por ser a melhor mãe e educadora que eu poderia ter, devo a ela as minhas primeiras lições resolvidas até a concretização desse título.

Ao meu namorado, Sérgio Nunes que foi o meu maior incentivador, a pessoa em que me fez este desafio e acompanhou todas as etapas ao meu lado. A ele toda gratidão por ser o meu espelho profissional e pessoal. Obrigada!

Aos meus irmãos, Rodrigo e Beatriz por toda abdicação que fizeram para que eu pudesse continuar, por todas as vezes que escolheram que eu fosse prioridade. Essa conquista é por vocês!

Ao meu eterno Mestre, Paulo Lobo por me impulsionar a chegar até aqui. Meu grande carinho a este amigo que foi fundamental nesta jornada.

Ao meu colega, Wendel Prudêncio por compartilhar todo conhecimento. A você agradeço por toda paciência e dedicação.

Aos meus amigos do PPGG Bettina, Luiz, Renan, Belinha e Aldemir por todo apoio e atenção que me proporcionaram, suas contribuições foram essenciais.

Aos meus tios Ana Maria e Jofir (*in memoriam*), por todo apoio e acolhida, são exemplos de educadores e profissionais, a eles eu agradeço por representarem a minha base familiar.

Ao meu amigo Tiago Matos por se fazer tão presente mesmo com toda essa distância, você foi essencial para que eu chegasse até aqui. Espero retribuir logo, serei sempre grata.

As minhas amigas Nathaly Gamboa, Lana Sabryna e Rafaela Carla por acreditarem em mim e por serem o suporte que sempre precisei.

Por fim, a todos aqueles que contribuíram de maneira direta ou indireta para a execução deste trabalho.

## RESUMO

SOUSA, B. J. L. **Produção de Ligantes geopoliméricos a partir de misturas de resíduos ricos em silicoaluminatos: Resíduo da indústria de cerâmica vermelha, tijolos, telhas e metacaulim.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil, 2020.

Se fez necessário pela indústria do concreto atualmente, a procura por materiais alternativos ao concreto convencional com o objetivo de reduzir o consumo de cimento Portland, desenvolvendo assim projetos que tenham como foco diminuir os impactos ambientais. E para tal, surgem os Geopolímeros com propriedades que possuam maior desempenho mecânico, estabilidade e durabilidade que os tradicionalmente usados. Portanto, o presente trabalho desenvolveu ligantes geopoliméricos à base de metacaulim (MK) e cerâmica vermelha (CV). Foi estabelecido 3 composições sendo AG1, AG2 e AG3. A solução ativadora foi composta por silicato de sódio, solução de hidróxido de sódio e água deionizada. As argamassas geopoliméricas foram analisadas mediante ensaios de resistência a compressão, granulometria, DRX, FRX, MEV e EDS, Miniespalhamento e índice de consistência. A análise microestrutural mostrou que a proporção de matéria amorfa aumentou durante a geopolimerização de CV, embora o resíduo de CV seja menos reativo que o MK. Isto significa que parte da fase cristalina da CV é submetida a dissolução alcalina e participa do processo de geopolimerização. Foram obtidas maiores resistência à compressão para mistura AG1 a qual possui a maior proporção significativa de MK. A medição dos parâmetros referente a consistência revelou que a substituição da mistura de geopolímeros à base de MK pela CV afeta consideravelmente sua viscosidade plástica, confirmando assim que os materiais sintetizados com resíduo da cerâmica vermelha e metacaulim estão aptos para serem ativados alcalinamente e assim serem produzidos utilizando proporções apropriadas.

Palavras-chave: Ativação Alcalina; Geopolímero; Metacaulim; Cerâmica Vermelha.

## ABSTRACT

SOUSA, B. J. L. **Production of geopolymeric binders from mixtures of residues rich in silicoaluminates: Residue from the red ceramic industry, bricks, tiles, and metakaolin.** Master's Dissertation, Graduate Program in Civil Engineering, Institute of Technology, Federal University of Pará, Belém, Pará, Brazil, 2020.

It was necessary for the concrete industry today, the search for alternative materials to conventional concrete in order to reduce the consumption of Portland cement, thus developing projects that focus on reducing environmental impacts. And for that, Geopolymers appear with properties that have greater mechanical performance, stability and durability than those traditionally used. Therefore, the present work developed geopolymeric binders based on metakaolin (MK) and red ceramic (CV). Three compositions were established, AG1, AG2 and AG3. The activator solution was composed of sodium silicate, sodium hydroxide solution and deionized water. The geopolymer mortars were analyzed using compression strength, granulometry, DRX, FRX, SEM and EDS tests, mini-spreading and consistency index. Microstructural analysis showed that the proportion of amorphous matter increased during CV geopolymerization, although the CV residue is less reactive than MK. This means that part of the crystalline phase of the CV is subjected to alkaline dissolution and participates in the geopolymerization process. Higher compressive strength was obtained for AG1 mixture which has the highest significant proportion of MK. The measurement of the parameters related to the consistency revealed that the substitution of the mixture of MK-based geopolymers by the CV considerably affects its plastic viscosity, thus confirming that the materials synthesized with red ceramic and metakaolin residue are able to be activated alkaline and thus be produced using appropriate proportions.

Keywords: Alkaline Activation; Geopolymer; Metakaolin; Red Ceramic.

# SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1	OBJETIVOS.....	3
1.1.1	<b>Gerais</b> .....	<b>3</b>
1.1.2	<b>Específicos</b> .....	<b>3</b>
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
2.1	CIMENTO PORTLAND.....	4
2.2	GEOPOLÍMERO.....	7
<b>2.2.1</b>	<b>História</b> .....	<b>7</b>
2.2.1.1	Composição dos Geopolímeros.....	9
2.2.1.2	Denominação química e estrutura dos Geopolímeros.....	13
<b>2.2.2</b>	<b>Geopolimerização</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Elementos que afetam o grau de geopolimerização e a Resistência dos Geopolímeros</b> .....	<b>17</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Finalidades do Geopolímero</b> .....	<b>17</b>
<b>2.2.5</b>	<b>Matérias primas utilizadas</b> .....	<b>21</b>
2.2.5.1	Precursor.....	21
<b>2.2.6</b>	<b>Ativador alcalino</b> .....	<b>25</b>
2.2.6.1	Hidróxido de Sódio (NaOH).....	26
2.2.6.2	Silicato de sódio (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ).....	26
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>27</b>
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	27
<b>3.1.1</b>	<b>FASE 1 – Caracterização dos Materiais Sólidos</b> .....	<b>29</b>
3.1.1.1	Metacaulim.....	29
3.1.1.2	Cerâmica Vermelha.....	29
3.1.1.3	Areia Natural.....	30
<b>3.1.1.3.1</b>	<b>Fluorescência de raios X (FRX)</b> .....	<b>30</b>
3.1.1.4	Ativadores Alcalinos.....	30
<b>3.1.1.4.1</b>	<b>Hidróxido de sódio (NaOH)</b> .....	<b>30</b>
<b>3.1.1.4.2</b>	<b>Silicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)</b> .....	<b>31</b>
<b>3.1.1.4.3</b>	<b>Difratometria de raios-X (DRX)</b> .....	<b>32</b>
<b>3.1.1.4.4</b>	<b>Distribuição granulométrica</b> .....	<b>33</b>

<b>3.1.1.4.5</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS .....</b>	<b>33</b>
<b>3.1.2</b>	<b>FASE 2 – Caracterização da Argamassa Geopolimérica .....</b>	<b>34</b>
3.1.2.1	Estado Fluido .....	34
<b>3.1.2.1.1</b>	<b>Índice de Consistência .....</b>	<b>34</b>
3.1.2.2	Estado Endurecido .....	36
<b>3.1.2.2.1</b>	<b>Resistência a Compressão .....</b>	<b>36</b>
4.1	FASE 1 .....	41
<b>4.1.1</b>	<b>Metacaulim .....</b>	<b>41</b>
4.1.1.1	Fluorescência de raios X (FRX) .....	41
4.1.1.2	Difratometria de raios-X (DRX) .....	41
4.1.1.3	Distribuição granulométrica .....	42
4.1.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS .....	43
<b>4.1.2</b>	<b>Cerâmica Vermelha .....</b>	<b>45</b>
4.1.2.1	Fluorescência de raios X (FRX) .....	45
4.1.2.2	Difratometria de raios-X (DRX) .....	45
4.1.2.3	Distribuição granulométrica .....	46
4.1.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS .....	47
<b>4.1.3</b>	<b>Areia Natural .....</b>	<b>49</b>
4.1.3.1	Difratometria de raios-X (DRX) .....	49
4.1.3.2	Distribuição granulométrica .....	49
4.2.1.1	Miniespalhamento .....	50
4.2.1.2	Índice de Consistência .....	51
4.2.2.1	Resistência a Compressão .....	52
4.2.2.2	Difratometria de raios-X (DRX) .....	53
4.2.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS .....	54
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>61</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>62</b>

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Principais compostos do cimento .....	5
Tabela 2 – Resenha histórica sobre alguns acontecimentos importantes acerca de cimentos obtidos por ativação alcalina e cimentos alcalinos. ....	8
Tabela 3 – Nomenclatura dos Polímeros .....	13
Tabela 4 – Número de corpos do programa experimental para compósitos.....	28
Tabela 5 – Especificações do hidróxido de sódio, fornecidas pelo fabricante: .....	31
Tabela 5 – Especificações do silicato de sódio, fornecidas pelo fabricante: .....	32
Tabela 6 – Razões molares e de desenho das argamassas geopoliméricas. ....	37
Tabela 7 – Consumo de materiais em kg/m <sup>3</sup> das argamassas geopoliméricas. ....	37
Tabela 8 – Composição Química dos Resíduos.....	41
Tabela 9 – Composição Química dos Resíduos.....	45
Tabela 10 – Consistência das pastas geopoliméricas .....	50
Tabela 11 – Consistência das argamassas geopoliméricas .....	51

## Lista de Figuras

Figura 1 – Modelo conceitual de geopolimerização, indicando as várias etapas ..	10
Figura 2 – Transformação da ativação alcalina de escória ao cimento geopolimérico de escória. ....	12
Figura 3 – Classificação dos diferentes tipos de geopolímeros .....	14
Figura 4 – Classificação dos Geopolímeros, gráficos moleculares de OS, PSS e algumas estruturas relacionadas.....	15
Figura 5 – Representação bidimensional do modelo estrutural do gel N-A-S-H ...	16
Figura 6 – Tipos de geopolímeros envolvidos em aplicações bem-sucedidas.....	20
Figura 7 – Representação esquemática do processo de calcinação do metacaulim e produção do geopolímero. ....	24
Figura 8 – Fluxograma geral da caracterização dos materiais .....	27
Figura 9 – Fluxograma detalhado referente a metodologia de caracterização dos materiais sólidos e ligantes geopoliméricos. ....	28
Figura 10 – Precursor: Metacaulim .....	29
Figura 11 – Indústria da CV: a) Britador de mandíbulas b) Resíduo da indústria de cerâmica vermelha;.....	29
Figura 12 – Areia natural.....	30
Figura 13 – Hidróxido de Sódio.....	31
Figura 14 – Silicato de Sódio. ....	32
Figura 15 – Ensaio de mini <i>slump</i> ou miniabatimento da pasta: a) molde tronco-cônico b) medição do diâmetro. ....	35
Figura 16 – Ensaio da mesa, realizado para as argamassas a) molde tronco-cônico b) medição do diâmetro. ....	35
Figura 17 – Representação do ensaio de Resistência à compressão axial .....	36
Figura 18 – Materiais previamente pesados.....	38
Figura 19 – Preparo das argamassas geopoliméricas: a) Adição da solução ativadora b) Introdução do metacaulim c) Inserção do resíduo da cerâmica vermelha d) Pasta geopolimérica após finalizar o processo de mistura. ....	39
Figura 20 – a) Adição da areia; b) Compósito final.....	39
Figura 21 – Etapa de moldagem dos CP's .....	40
Figura 22 – Difratoograma do Metacaulim .....	42

Figura 23 – Distribuição Granulométrica do Metacaulim .....	42
Figura 24 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Metacaulim: a) aumento 600x b) Aumento de 5000x .....	43
Figura 25 – Análise quantitativa por EDS, com regiões demarcadas .....	44
Figura 26 – Difratoograma da Cerâmica Vermelha .....	46
Figura 26 – Distribuição Granulométrica da Cerâmica Vermelha .....	46
Figura 28 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Resíduo da Cerâmica Vermelha: a) aumento 200x b) Aumento de 2000x .....	47
Figura 29 – Análise quantitativa por EDS, com regiões demarcadas .....	47
Figura 30 – Difratoograma da Areia .....	49
Figura 31 – Distribuição Granulométrica da Areia .....	49
Figura 32 – Consistência das pastas geopoliméricas.....	51
Figura 33 – Consistência das argamassas geopoliméricas.....	51
Figura 34 – Resistência à compressão dos geopolímeros após 7 dias de cura....	53
Figura 35 – Difratoogramas de raios X das amostras AG1, AG2 e AG3 utilizados na produção dos geopolímeros.....	54
Figura 36 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do <b>AG1</b> : a) aumento 150x b) Aumento de 800x c) Ponto selecionado com aumento 2000x d) Aumento de 5000x.....	55
Figura 37 – Análise quantitativa por EDS, com regiões demarcadas .....	56
Figura 38 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do <b>AG2</b> : a) aumento 150x b) Aumento de 800x c) Ponto selecionado com aumento 2000x d) Aumento de 5000x.....	57
Figura 39 – Análise quantitativa por EDS, com regiões demarcadas .....	58
Figura 40 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do <b>AG3</b> : a) aumento 150x b) Aumento de 800x c) Ponto selecionado com aumento 2000x d) Aumento de 5000x.....	59
Figura 41 – Análise quantitativa por EDS, com regiões demarcadas .....	60

## Lista de Abreviaturas

Neste item são apresentados alguns dos símbolos utilizados nesta dissertação. Aqueles que não estão aqui apresentados têm seu significado explicado assim que mencionados no texto.

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>
CV	Cerâmica Vermelha
MK	Metacaulim
OCP	Cimento Portland
ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
Mton	Milhões de toneladas
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
ANICER	Associação Nacional de Indústria Cerâmica
FRX	Fluorescência de Raios-x
DRX	Difração de Raios-x
TG	Análise térmica-Termogravimetria
DTG	Análise térmica-Termogravimetria Derivada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Energy Dispersive X-ray fluorescence spectroscopy
NBR	Norma Brasileira
API	American Petroleum Institute
MK	Metacaulim
SCM's	Materiais cimentícios suplementares

## Lista de Símbolos

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>
°C	Graus celsius
µm	Micrômetro
Nm	Nanômetro
cm	Centímetros
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
GPa	Gigapascal
G	Gramas
Ca (OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de Cálcio
L	Litros
MPa	Megapascal
m	Metro
Mm	Milímetro
kg	Quilo
ton	Tonelada
CaO	Óxido de cálcio
SiO <sub>2</sub>	Sílica
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de ferro
NaOH	Hidróxido de sódio
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Silicato de sódio

## 1. INTRODUÇÃO

O cimento Portland (OCP) é um dos materiais mais empregados na indústria da construção civil. Desde a antiguidade, combinações contendo agregados, água e compostos aglomerantes têm sido utilizadas em obras estruturais, que demonstram grande durabilidade, mesmo com a ação de fatores externos. Sua fabricação promove a liberação de elevadas quantidades de CO<sub>2</sub> para a atmosfera e consome grande quantidade de energia durante a produção do clínquer. De acordo com Mehta e Monteiro (2014), a redução do consumo de cimento no concreto, a redução do concreto nas estruturas e redução do teor de clínquer no cimento, são três possíveis processos que levaria ao caminho da sustentabilidade na indústria do cimento e do concreto.

A utilização de maneira consciente dos recursos naturais disponíveis é um tema atual e indispensável. Para que as gerações futuras possam desenvolver-se e existir, a atual geração deve gerenciar de maneira responsável os recursos naturais que se encontram à sua disposição. Estudos voltados a esta temática tornam-se necessários, visando o emprego de níveis menores de consumo de recursos escassos e o aumento da durabilidade dos produtos fabricados (BARBOZA, 2016).

Diante disso, se fez necessário pela indústria do concreto atualmente, a procura por materiais alternativos ao concreto convencional – resíduos industriais e algumas adições minerais – com o objetivo de reduzir o consumo de cimento Portland, desenvolvendo assim projetos que tenham como foco diminuir os impactos ambientais. E para tal, surgem os Geopolímeros com propriedades que possuam maior desempenho mecânico, estabilidade e durabilidade que os tradicionalmente usados.

Os geopolímeros são sintetizados a diferente temperatura pela ativação alcalina de aluminossilicatos derivados de minerais naturais, argila calcinada ou subprodutos industriais (DAVIDOVITS, 2008). Os geopolímeros são ligantes inorgânicos com boa resistência a altas temperaturas e degradação de ácido, bem como boas propriedades mecânicas. Portanto, é uma alternativa atraente ao cimento Portland, e seu uso permite a reciclagem de grandes quantidades de resíduos industriais. As propriedades mecânicas dos materiais geopoliméricos dependem do cátion alcalino (Na<sup>+</sup>), da relação molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conhecida como razão de Davidovits e das condições com que a reação ocorre (SALIH; ABANG; FARZADNIA, 2014). O termo "geopolímero"

descreve as propriedades químicas dos polímeros inorgânicos à base de aluminossilicatos. Os geopolímeros apresentam propriedades de cimento e, portanto, um grande potencial de uso na indústria da construção civil (DAVIDOVITS, 2011).

A indústria cerâmica brasileira tem participação de cerca de 1% no PIB nacional, sendo aproximadamente 40% desta participação representada pelo setor de cerâmica vermelha. O setor de cerâmica vermelha consome cerca de 70 milhões de toneladas de matérias-primas por ano, através das 12 mil empresas distribuídas pelo país, a maioria de pequeno porte, gerando centenas de milhares de empregos (MACEDO, R. S. *et al.* 2008).

Materiais alternativos pozolânicos são necessários para melhorar as propriedades do concreto, como a durabilidade, e reduzir a quantidade de cimento usada na produção de concreto. Caldarone *et al.* (1994) mostraram que o concreto feito com 5% 10% MK como substituição parcial do cimento tinha resistência aumentada em idades até 365 dias e até 10% maior resistência do que o concreto contendo sílica ativa. O aumento de resistência é provavelmente devido à grande área de superfície de MK que preenche os poros, à aceleração da hidratação do cimento devido à grande área superficial e à reação pozolânica de MK com hidróxido de cálcio. Por outro lado, geralmente a incorporação de caulim calcinado reduz a resistência e isso é em parte devido às matérias-primas utilizadas que possuem impurezas (ABUBAKAR; BASHEER; AHMAD, 2017).

Com o fortalecimento da consciência de proteção ambiental e o progresso do trabalho de pesquisa, as matérias-primas para a preparação de geopolímeros foram expandidas de matérias-primas minerais naturais para os resíduos sólidos disponíveis (DAVIDOVITS, 1988). Portanto, nesse cenário este estudo visa avaliar o desempenho físico-mecânico de ligantes geopoliméricos, resíduo da indústria de cerâmica vermelha e metacaulim.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Gerais

Produzir argamassas geopoliméricas, utilizando resíduo da indústria de cerâmica vermelha, tijolos e telhas, metacaulim tendo como finalidade a aplicação em revestimentos.

### 1.1.2 Específicos

- Analisar as propriedades físico-químicas da cerâmica vermelha e o metacaulim;
- Obter as melhores proporções entre as matérias primas para serem utilizados na produção de argamassas geopoliméricas;
- Caracterizar argamassas geopoliméricas;

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CIMENTO PORTLAND

Segundo a ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland) o cimento pode ser definido como um pó fino com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob a ação de água. Na forma de concreto, torna-se uma pedra artificial, que pode ganhar formas e volumes, de acordo com as necessidades de cada obra. Graças a essas características, o concreto é o segundo material mais consumido pela humanidade, superado apenas pela água.

Cimento Portland é o produto obtido pela pulverização de clínquer constituído essencialmente de silicato hidráulico de cálcio, com uma certa proporção de sulfato de cálcio natural, eventualmente contendo algumas adições de certas substâncias que modificam suas propriedades ou facilitam seu emprego. O clínquer é um produto de natureza granulosa, resultante da calcinação de uma mistura daqueles materiais, conduzida até a temperatura de sua fusão, (BAUER, 2000).

O cimento Portland é um material pulverulento, constituído de silicato e aluminatos de cálcio, praticamente sem cal livre. Esses silicatos e aluminatos complexos, ao serem misturados com água hidratam-se e produzem o endurecimento da massa, que a partir de então poderão oferecer elevada resistência mecânica (REICHERT; SOUZA, 2020).

Battagin (2011) cita que o Brasil, que suas normas são baseadas em vinte e sete tipos de cimento do modelo europeu dispõe de oito tipos básicos normatizados de cimento Portland, os quais com seus subtipos e classes de resistência chegam a mais de duas dezenas disponíveis para as mais diversas aplicações.

A origem do cimento, cuja palavra é originada do latim *caementu*, que significava um tipo de pedra natural de rochas, data da era da antiga Roma. Porém o seu desenvolvimento acelerado aconteceu depois de muitos anos de sua origem. Em 1824, o construtor inglês Joseph Aspdin queimou conjuntamente pedras calcárias e argila, transformando-as num pó fino, percebendo que obtinha uma mistura que, após secar, tornava-se tão dura quanto as pedras empregadas nas construções. A mistura não se dissolvia em água e foi patenteada pelo construtor no mesmo ano, com o nome de cimento Portland, que recebeu esse nome por apresentar cor e propriedades de

durabilidade e solidez semelhantes às rochas da ilha britânica de Portland (ABCP, 2016).

Segundo GAGG (2014) os materiais utilizados na fabricação do cimento Portland devem conter proporções apropriadas de cal, sílica alumina e ferro. Durante a fabricação, análises frequentes são feitas para garantir um produto de alta qualidade e uniforme. As matérias-primas são pulverizadas e misturadas nas proporções desejadas. Após a mistura, esta é alimentada em um forno rotativo, onde é sinterizada ou queimada a temperaturas de 1400 a 1650°C. O produto é uma mistura irregular de compostos estáveis denominados clínquer. O clínquer contém ferro (Fe) e alumínio (Al), bem como silício e cálcio. O clínquer é então resfriado e pulverizado. Durante esta operação, uma pequena quantidade de gesso é adicionada para regular a reação química inicial do cimento. Este produto pulverizado é um cimento Portland acabado, pronto para uso na fabricação de concreto.

Os componentes químicos básicos presentes no cimento Portland são óxidos de cálcio (CaO) cerca de 65%, silício (SiO<sub>2</sub>) de 20-23%, alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) compondo de 5-12%, óxidos de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) cerca de 2-6% da composição e outros óxidos encontrados em menor quantidade (AÏTCIN, 2016).

De acordo com Li *et al.* (2014) esses óxidos são combinados em quatro fases químicas primárias ou “minerais”: C<sub>3</sub>S (alita, cerca de 50-70%), C<sub>2</sub>S (belita, cerca de 15-30%), C<sub>3</sub>A (aluminato tricálcico, chamado de “aluminato”, cerca de 5–10%), e C<sub>4</sub>AF (ferro-aluminato tetracálcico também chamado de “ferrita”, cerca de 5–15%). Alita e belita (quando hidratadas) são as principais contribuintes para a resistência do cimento: hidratam a alita e desenvolvem a força rapidamente e é o principal contribuinte do desenvolvimento da força nos primeiros 3 dias e até 28 dias, enquanto que a belita hidrata mais lentamente, mas é a principal contribuinte para o ganho de força após 28 dias. Os componentes resultantes dos óxidos principais são mostrados na Tabela 1:

Tabela 1 – Principais compostos do cimento

<b>Compostos</b>	<b>Notações Químicas dos Cimentos</b>	<b>Notações Químicas Condensadas</b>
<b>Silicato Tricálcico</b>	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> S
<b>Silicato Dicálcico</b>	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> S
<b>Aluminato Tricálcico</b>	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> A
<b>Ferro-Aluminato Tetracálcico</b>	Ca <sub>2</sub> AlFeO <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> AF

O produto fundamental da reação de hidratação do cimento Portland é um gel quase amorfo de silicato de cálcio hidratado, definido gel C-S-H, sem proporção fixa entre os elementos. Este gel compõe aproximadamente 70% do cimento inteiramente hidratado e é o principal responsável pela resistência mecânica do cimento.

segundo o *US Geological Survey* (2016), foram produzidas 4,2 bilhões de toneladas de cimento no mundo. O Brasil foi o nono maior produtor desse material, produzindo 57,8 milhões de toneladas, um total de 280 kg por habitante. Entretanto, para tal, o consumo final de energia elétrica foi da ordem de 114 kWh por tonelada de cimento produzido, com uma emissão específica in situ de 700 kg de CO<sub>2</sub> por tonelada do aglomerante (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2017).

A sustentabilidade na construção é atualmente uma grande preocupação, dados os importantes impactos ambientais, sociais e econômicos dessa indústria, e o consumo de cimento deve ser uma das principais considerações na fabricação de materiais. A pegada ecológica da indústria de cimento determina a redução no consumo de clínquer para minimizar os impactos ambientais das emissões de dióxido de carbono (JACOBY; PELISSER, 2015).

Em conjunto com o crescimento do consumo de cimento Portland (CP) existe a cautela em controlar a emissão de CO<sub>2</sub> que acontece durante a fabricação do cimento. aproximadamente 5% das emissões globais de CO<sub>2</sub> são provenientes da produção do CP. Devido a esses problemas ambientais a busca por novos ligantes capazes de substituir o cimento Portland se faz necessária (DEB; NATH; SARKER, 2014). Provis (2014) afirma que essa nova classe de materiais deve ser capaz de substituir o cimento tradicional e desempenhar o seu mesmo papel, garantindo elevada resistência mecânica, inércia química e se apresentar com baixo custo para que o mesmo seja competitivo no mercado consumidor.

No âmbito solucionar o problema ambiental causado pela produção do CP e, também, para o consumo energético atrelado à sua produção é a utilização de um novo sistema de ligantes. A produção de cimentos álcali-ativados se apresenta como um grande candidato a substituir o cimento Portland nas mais diversas áreas da construção civil. Essa nova classe de ligantes, é conhecida também como polímeros inorgânicos ou geopolímeros (AZEVEDO *et al.*, 2017).

## 2.2 GEOPOLÍMERO

Conforme Guo, Shi & Wei (2017) o geopolímero, também conhecido como polímero inorgânico, é uma nova geração de materiais cimentícios inorgânicos de aluminossilicato. Os geopolímeros são geralmente sintetizados pela ativação de uma fonte de aluminossilicato (metacaulim, cinza volante e escória de alto forno) com uma solução alcalina de hidróxido ou silicato.

Os geopolímeros apresentam a formação do gel de aluminossilicato. Os geopolímeros iniciais sintetizados foram feitos com caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e soluções de hidróxido de sódio (NaOH) com diversas concentrações, sendo submetidas a temperatura de 150°C. Atualmente os geopolímeros são sintetizados a partir de um vasto número de materiais aluminossilicosos e vários tipos de ativadores alcalinos. De modo semelhante às temperaturas de síntese, mais utilizadas, variam de 25°C a 100°C, o que irá influenciar tanto a cinética da reação de formação do geopolímero quanto às propriedades termomecânicas que determinam o tipo de aplicação do produto sintetizado (DAVIDOVITS, 1991).

### 2.2.1 História

Pesquisadores da Ucrânia, Glukhovsky & Kryvenko, e outros da Bélgica, Polônia e Rússia, trabalharam no desenvolvimento de cimentos álcali-ativados desde os anos 50, mas só até a década de 70, produto da sequência de vários incêndios catastróficos na França, de 1970 a 1973, foi considerado útil realizar pesquisas sobre novos materiais resistentes ao calor sob a forma de "materiais plásticos" não inflamáveis e não combustíveis. Os geopolímeros são o resultado dessas pesquisas de DAVIDOVITS (1991), que identificou a transformação de um material amorfo em estruturas sílico-aluminosas semi-cristalinas e tridimensionais, introduzindo assim no ano 1978 o termo "geopolímero", "geo" para simbolizar a semelhança com materiais geológicos (M. WEIL *et al.*, 2009) e "polímero" devido as semelhanças com os polímeros, podendo ser chamado também de polímero inorgânico. Trata-se de uma adaptação moderna de ligantes estruturais usados por Romanos e Egípcios (DAVIDOVITS, 1991). Tal descoberta se deve a estudos químicos e mineralógicos realizados em amostras das pirâmides do Egito, onde o autor propõe que o material não é rocha calcária, mas sim um ligante feito a partir de pedregulhos de calcário

caulinítico oriundos de Gizé com NaOH, produzido in situ pela mistura de cal ( $\text{Ca}[\text{OH}]_2$ ), barrilha ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e água. De acordo com as análises, as pedras calcárias naturais são compostas por folhas fossilizadas arranjadas paralelamente entre si, em camadas sedimentares.

Na década de 1980 e 1990, os novos ligantes minerais propostos por Davidovits passaram por uma etapa de testes, chegando à escala industrial de produção e nomeados como “*PYRAMENT cements*” nos Estados Unidos, “*TROLIT binders*” na Alemanha e “*GEOPOLYMITE binders*” na França (DAVIDOVITS, 1991). Atualmente essa tecnologia é comercializada com diferentes marcas, tendo para cada localidade, características e dosagens específicas. No Brasil, a comercialização deste material é feita pela empresa Geo-Pol, na forma de material bi-componente, formado por um precursor e um ativador (LONGHI, 2015). Na Tabela 2 apresenta-se uma relação cronológica de acontecimentos relevantes no domínio dos ligantes obtidos por ativação alcalina.

Tabela 2 – Resenha histórica sobre alguns acontecimentos importantes acerca de cimentos obtidos por ativação alcalina e cimentos alcalinos.

<b>AUTOR</b>	<b>ANO</b>	<b>DESCRIÇÃO</b>
<b>Feret</b>	1939	Cimentos com escórias
<b>Purdon</b>	1940	Combinações alcalis-escórias
<b>Glukhovsky</b>	1959	Bases teóricas e desenvolvimento de cimentos alcalinos
<b>Glukhovsky</b>	1965	Primeiros cimentos alcalinos
<b>Davidovits</b>	1979	Termo “Geopolímero”
<b>Malinowski</b>	1979	Caracterização de aquedutos milenares
<b>Forss</b>	1983	Cimento tipo F
<b>Langton e Roy</b>	1984	Caracterização de materiais em edifícios milenares
<b>Davidovits e Sawyer</b>	1985	Patente do cimento “Pyrament “
<b>Krivenko</b>	1986	Sistemas $\text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$
<b>Malolepsy e Petri</b>	1986	Ativação de escórias sintéticas
<b>Malek et al.</b>	1986	Cimentos de escórias com resíduos radioativos
<b>Davidovits</b>	1987	Comparação entre betões correntes e betões milenares
<b>Deja e Malolepsy</b>	1989	Resistência ao ataque de cloretos
<b>Kaushal et al.</b>	1989	Cura adiabática de ligantes alcalinos com resíduos nucleares
<b>Roy e Langton</b>	1989	Analogias dos betões milenares
<b>Majundar et al.</b>	1989	Ativação de escórias – $\text{C}_{12}\text{A}_7$
<b>Talling e Brandstetr</b>	1989	Ativação alcalina de escórias
<b>Wu et al.</b>	1990	Ativação de cimento de escórias
<b>Roy et al.</b>	1991	Presa rápida de cimentos ativados alcalinamente
<b>Roy e Silsbee</b>	1992	Revisão sobre cimentos ativados alcalinamente
<b>Palomo e Glasser</b>	1992	Metacaulino com CBC
<b>Roy e Malek</b>	1993	Cimento de escórias
<b>Glukhovsky</b>	1994	Betões milenares, modernos e futuros
<b>Krivenko</b>	1994	Cimentos alcalinos

Fonte: Adaptado de Jalali & Torgal, 2009.

### 2.2.1.1 Composição dos Geopolímeros

Em busca de metodologias para desenvolver polímeros inorgânicos Davidovits em 1978, destacou os requisitos hidrotermais semelhantes entre o processo de aquisição de geopolímeros e na síntese entre plásticos fenólicos orgânicos e zeólitas, feldspatos minerais. Ambas as sínteses estabelecem valores de pH elevados, alta pressão atmosférica, concentração de álcalis e enrijecem a temperaturas abaixo de 150°C.

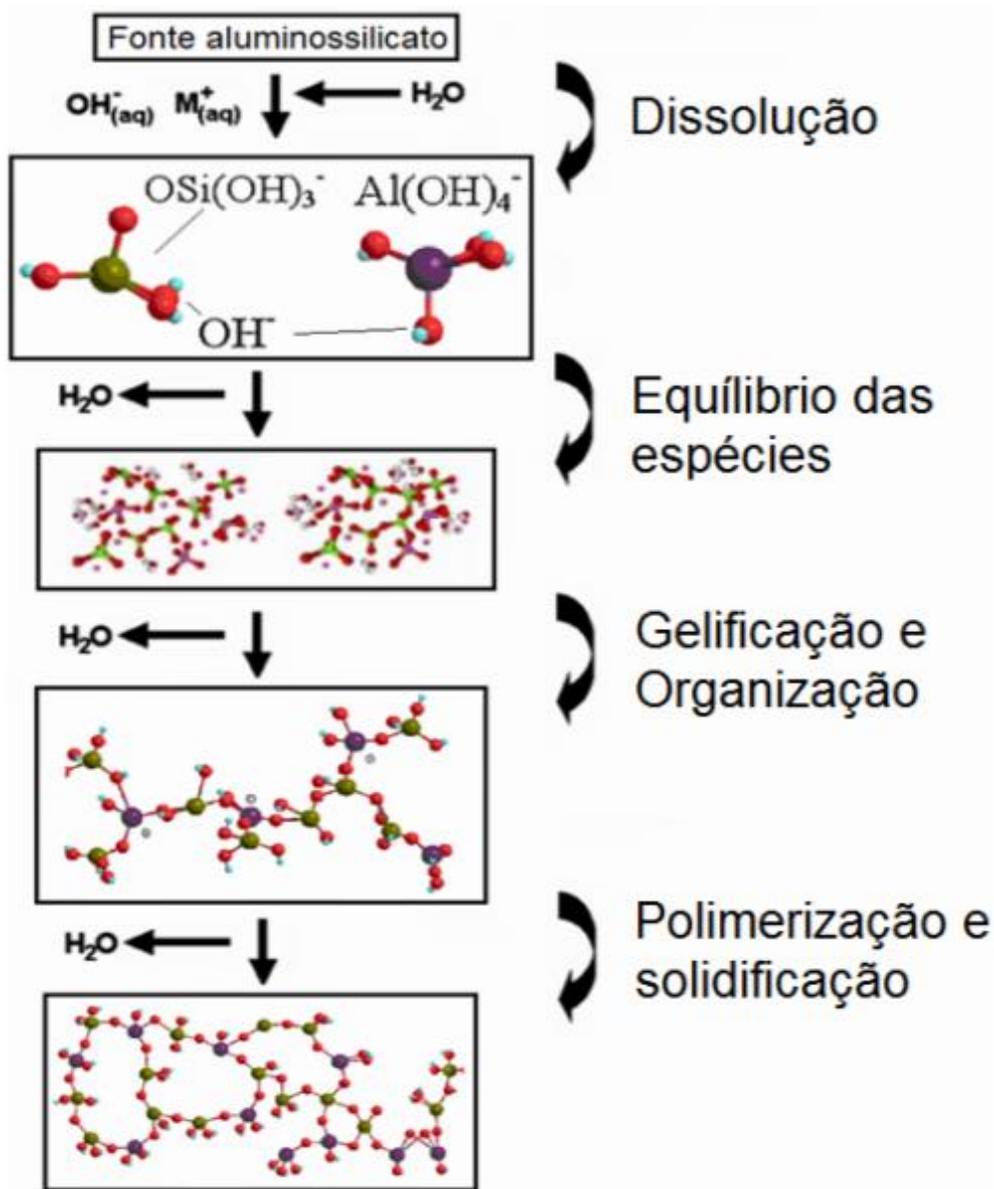
Os geopolímeros são desenvolvidos a partir da mistura de um material aluminossilicato (materiais que oferecem como fundamentais elementos o Silício e Alumínio), denominado de precursor, e uma solução alcalina de pH. alto, nomeado de ativador alcalino. A partir da mistura do precursor e o ativador, desencadeia-se uma reação, e após uma variação de tempo origina-se uma rede de aluminossilicato. A presença de alumínio na rede gera um déficit de carga -5 no Al e -4 no Si, fazendo-se imprescindível a apresentação de um cátion de compensação para manter a neutralidade. Segundo a base empregada para ativação tem-se um íon disponível, por exemplo, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, que irão equilibrar as cargas de Si<sup>4+</sup> e Al<sup>3+</sup> permanecendo presentes nas cavidades das estruturas (MACKENZIE; WELTER, 2014).

Na década 1950 Glukhovsky apresentou uma estrutura geral para a ativação alcalina de materiais que abrangem especialmente sílica e alumina reativa. O modelo Glukhovsky, separa o procedimento em três etapas: (a) destruição-coagulação; (b) coagulação-condensação; (c) condensação-cristalização, e foi detalhado por Duxson em 2016, como mostrado na Figura 1, onde M representa o cátion Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, no seu estado aquoso, sendo o Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, os mais comumente utilizados.

A Figura 1 propõe um mecanismo de reação bastante simplificado e sistemático (Embora exibidos linearmente, esses processos são amplamente emparelhados e ocorrem simultaneamente) para a geopolimerização. O mecanismo de reação mostrado descreve os principais processos que ocorrem na transformação de uma fonte sólida de aluminossilicato em um aluminossilicato alcalino sintético. A dissolução da fonte de aluminossilicato sólido (precursor) por hidrólise alcalina (consumo de água) produz espécies de aluminato e silicato. É importante notar que a dissolução de partículas sólidas na superfície que resulta na liberação de aluminato e silicato em solução (possivelmente em forma monomérica) é assumida (pois ainda não foi comprovado) como o mecanismo responsável pela conversão das partículas sólidas

durante a geopolimerização. E para tal, cria-se um sistema complexo de silicatos, aluminatos e aluminossilicatos.

Figura 1 – Modelo conceitual de geopolimerização, indicando as várias etapas



Fonte: (modificado a partir de DUXSON et.al., 2007 e YAO, 2009)

A dissolução de aluminatos amorfos é rápida quando se trata de pH elevado e isto produz uma solução de aluminossilicato supersaturada, resultando na formação de um gel onde os oligômeros na fase aquosa formam grandes redes por condensação. Este processo libera a água que foi nominalmente consumida durante a dissolução. Como tal, a água funciona como meio de reação, mas fica retida nos poros. A estrutura de gel é denominada habitualmente como sendo do tipo bi-fásica,

contendo ligante aluminossilicato e água, que formam as duas fases. O tempo para a solução supersaturada de aluminossilicato se transformar num gel contínuo varia consideravelmente com os materiais precursores com as condições de síntese (DUXSON; FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, 2007).

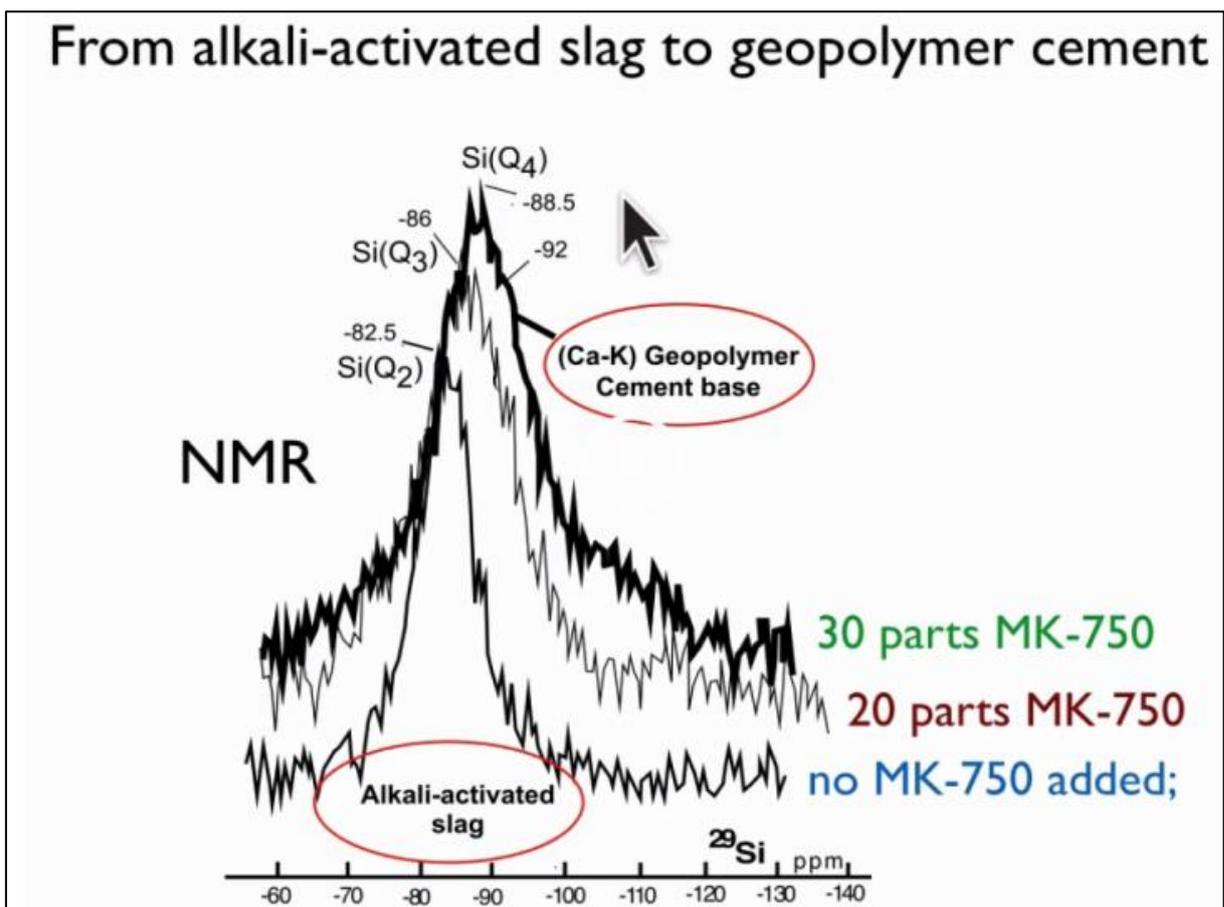
Após a gelificação, o sistema permanece a se reorganizar – conforme a conectividade da rede do gel se eleva – conseqüentemente se resulta na rede tridimensional de aluminossilicato, frequentemente atribuída aos geopolímeros (DUXSON *et al.*, 2007). Tal processo é comprovado na Figura 1 pela presença de diversos estágios de "gel", confirmados com observações experimentais de Fernández Jiménez (2007).

A fase de solidificação, para a constituição de produtos como zeólitas, acontece a partir da evaporação da água. Devido a reações químicas, pode advir a lixiviação e difusão entre as partículas e o gel geopolimérico. O endurecimento só ocorre quando o gel formado estiver completamente condensado, de modo que a porosidade se apresente de forma distribuída e uniforme (LONGHI, 2015).

Cerca de 85 minutos a 90 minutos é o período que geralmente ocorre o tempo de pega e, a matriz sofre endurecimento em torno de 240 minutos (o tempo é variável conforme a matéria-prima inicial e situações de processamento), não admitindo o desenvolvimento de estrutura cristalina. A estrutura amorfa dos geopolímeros, obtida devido ao endurecimento rápido da matriz, é uma das fundamentais diferenças entre os geopolímeros e a estrutura cristalina das zeólitas. DAVIDOVITS (2015) destacou a relevância de distinguir os materiais álcali ativados dos geopolímeros. Primeiramente ele percebeu que os elementos  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  se posicionam na área externa da estrutura de um material álcali ativado. Portanto, pode-se afirmar que tal posicionamento externo na estrutura indica um quadro perigoso em termos de propriedades físico-químicas. Quando em contato com a água os álcalis migrarão por meio lixiviação. O anterior reafirma que um material álcali ativado não é um geopolímero, por não oferecer fornecer um material estável na geopolimerização Apesar de muitas literaturas afirmarem que a geopolimerização é correspondente a ativação química. Porém DAVIDOVITS (2015) diz ser uma comparação errônea, pois estão se referindo ao sistema, porém realizando só a primeira fase da geopolimerização, ou seja, fazendo apenas a ativação alcalina. A geopolimerização deve ser continuada e finalizada.

Na Figura 2, notam-se espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de Si, confirmando as fases de geopolimerização, obtidas a partir da ativação alcalina de uma amostra de escória. Um exemplo de ativação alcalina para o cimento geopolimérico é o acréscimo necessário de um elemento de rede (um cátion) podendo ser o Potássio, que se liga ao oxigênio livre.

Figura 2 – Transformação da ativação alcalina de escória ao cimento geopolimérico de escória.



Fonte: DAVIDOVITS, (2015).

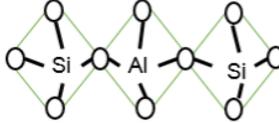
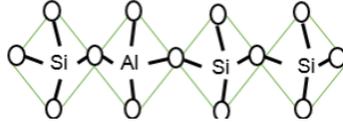
Pode ser visto na Figura 2 o que ocorre nas estruturas: começou-se com a ativação alcalina da escória, foi acrescentado o metacaulim, adquirindo uma solução sólida de dois sistemas: polissialato de cálcio, Si/Al=1 e polissialato-disiloxo de sódio, Si/Al=3 que policondensam em uma rede tridimensional estável dando lugar ao geopolímero. Obtendo uma resistência à compressão de 90 MPa apenas com a ativação alcalina das escórias, por exemplo, e com um geopolímero genuíno à base de metacaulim pode se alcançar 60 MPa. A ativação alcalina na maioria das vezes

fornece altas resistências, fundamentado nisso é que alguns pesquisadores alegam que as ativações alcalinas são melhores em termos de resistência mecânica, o que não é verdadeiro em termos de durabilidade a longo prazo (DAVIDOVITS, 2015).

### 2.2.1.2 Denominação química e estrutura dos Geopolímeros

Inicialmente, os geopolímeros não possuíam uma nomenclatura adequada apta de descrever sua estrutura. Portanto, Davidovits em 1991 instituiu o termo *polisialato*, devido aos geopolímeros apresentarem estruturas similares aos polímeros orgânicos. Tal nomeação refere-se ao encadeamento de tetraedros de SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub> unidos intercaladamente pelo compartilhamento de átomo de oxigênio, como mostra a Tabela 3 e Figura 3.

Tabela 3 – Nomenclatura dos Polímeros

<b>Designação</b>	<b>Poli-sialato</b>	<b>Poli-(sialato-siloxo)</b>	<b>Poli-(sialato-disiloxo)</b>
<b>Simbologia</b>	PS	PSS	PSDS
<b>Fórmula</b>	-Si-O-Al-	-Si-O-Al-O-Si-O-	-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-
<b>Si:Al</b>	1	2	3
<b>SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2	4	6
<b>Representação do Modelo</b>			

Fonte: Adaptado Davidovits, 1982; Moura (2014)

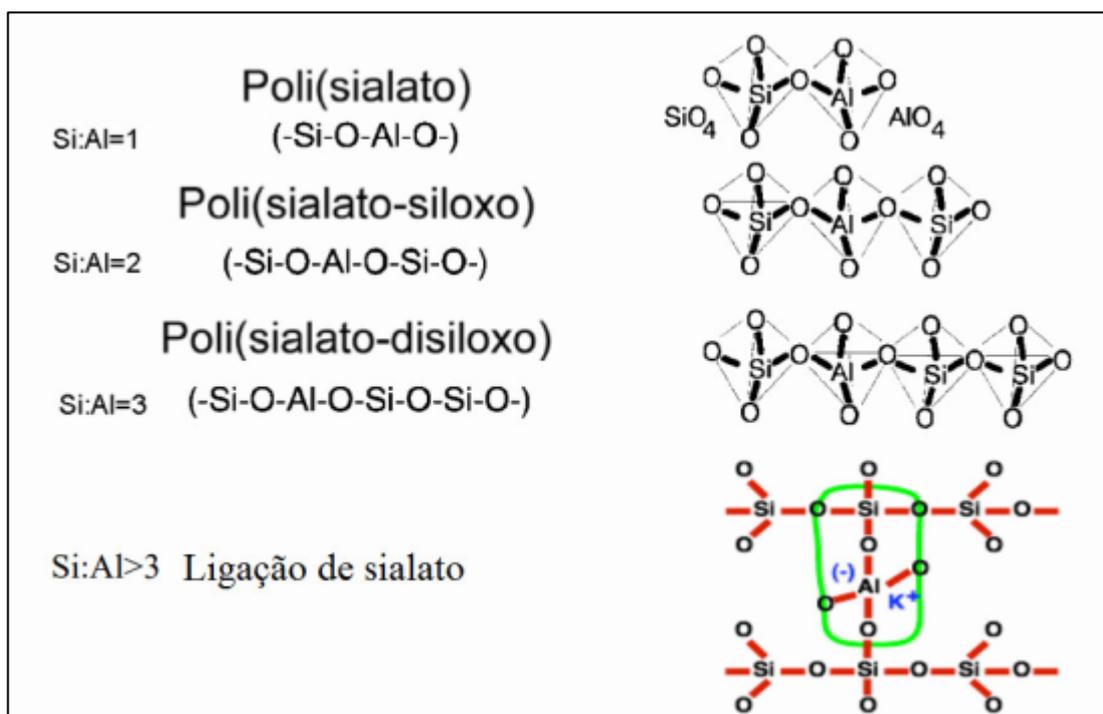
Determina-se diversos tipos de arranjo a partir de uma equação, em que **M** é um cátion tal como potássio, sódio ou cálcio, e **p** é o grau de policondensação; **z** pode ser igual a 1, 2, 3 ou superior, indicando a relação Si/Al na unidade básica do poli(sialato) (Equação 1) (DAVIDOVITS 1988). Quando **z** é igual a 1, a denominação é polisialato (PS), para **z** igual a 2, poli (sialato-siloxo) (PSS), para **z** igual a 3, poli (sialato-disiloxo) (PSDS) (DAVIDOVITS, 1991), e quando **z** é maior que 3, ligação de sialato (DAVIDOVITS, 2002).

$$M_p ((-SiO_2)_z - AlO_2)_p \cdot nH_2O$$

Equação 1

A equação demonstra que as ligações entre o silício e o alumínio ocorrem uma ponte de oxigênio e que as razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  admitem apenas inteiros de acordo com o tipo de polysialato, já mostrada na Tabela 2. Mas, em 1982 Engelhardt por análises de Espectroscopia Raman e RMN, indicam uma notação que se refere no arranjo de alumínio na estrutura dos tetraedros de silício e demonstra ser que mais se aproxima do modelo utilizado atualmente dos geopolímeros.

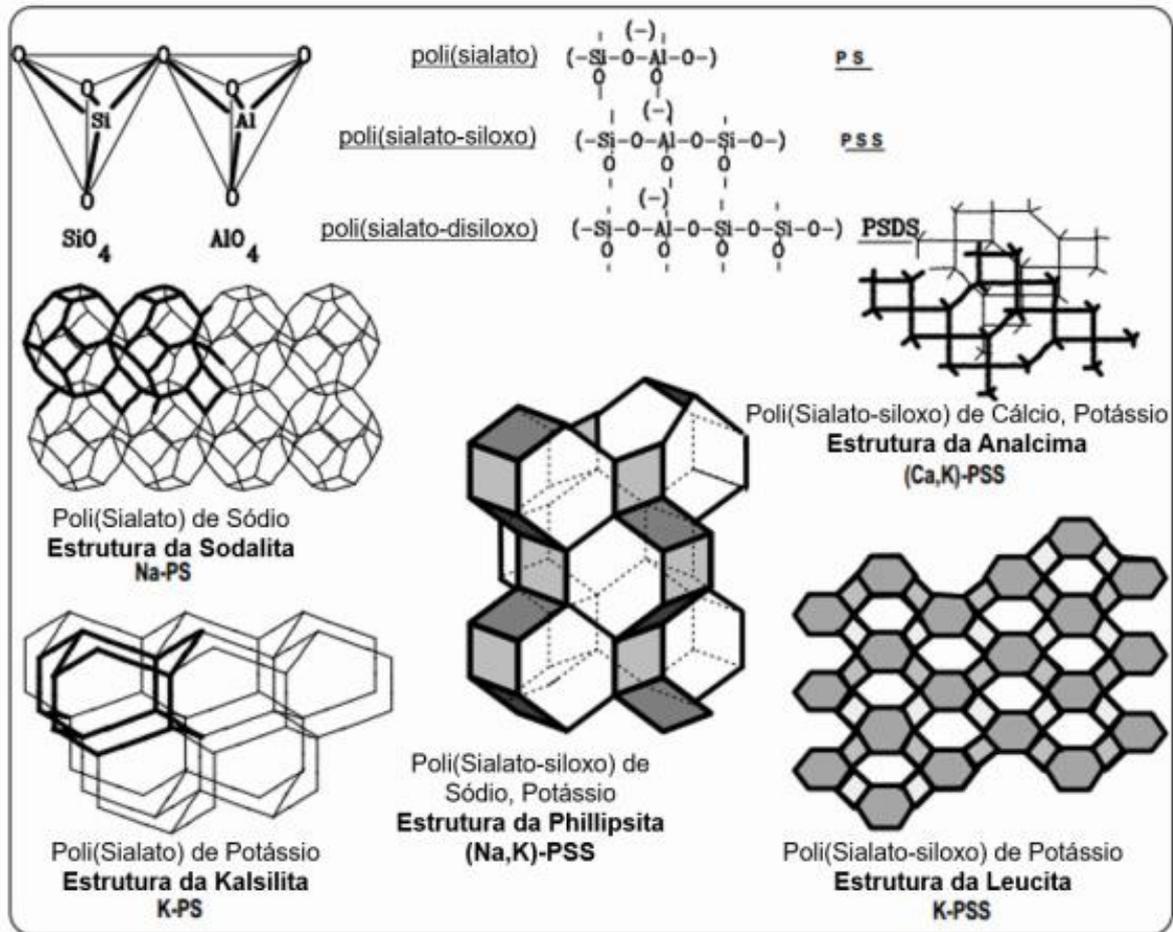
Figura 3 – Classificação dos diferentes tipos de geopolímeros



Fonte: Adaptado DAVIDOVITS, 2002.

A esta designação, acrescenta-se o cátion como prefixo (PAIVA, 2008). Por exemplo, Na PSS representa um poli (sialato-siloxo) de sódio. A Figura 3 ilustra a classificação dada por Davidovits para os distintos modelos de geopolímeros, de acordo a relação atômica Si/Al. Algumas estruturas são relacionadas na Figura 4.

Figura 4 – Classificação dos Geopolímeros, gráficos moleculares de OS, PSS e algumas estruturas relacionadas.



Fonte: DAVIDOVITS, 1991.

### 2.2.2 Geopolimerização

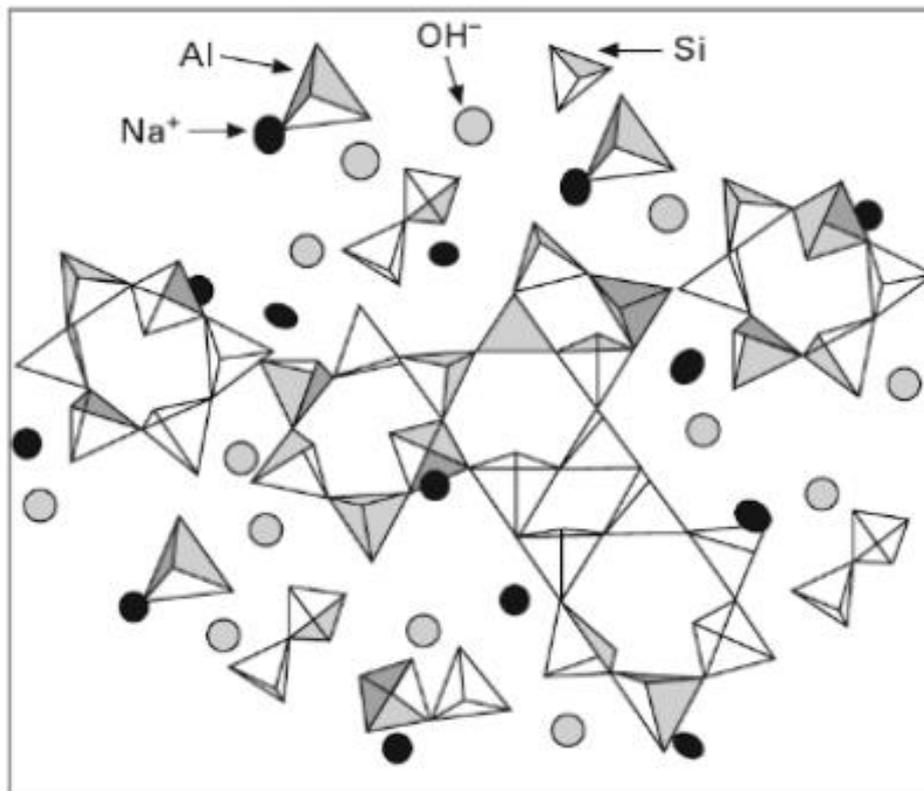
Longhi (2015) diz que o gel hidratado é a fundamental fase dos ligantes geopoliméricos, (N, K) -A-S-H, fundamentado em ligações tridimensionais com classificação característica das zeólitas, a qual **N**, **K** representa o sódio ou potássio, **A** o alumínio, **S** o silício e **H** o hidrogênio.

Škvara *et al.* (2012) adotou o termo (N, K) -A-S-H gel, em vez do seu precursor, para expor a natureza química do produto da reação, de modo semelhante à nomenclatura com C-S-H. O gel do geopolímero é similar ao gel de C-S-H, gerado pelas reações de hidratação do cimento Portland. E caso sua nanoestrutura não tenha sido cristalizada, ainda não se tem uma solução para tal.

A caracterização extensiva por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e difração de raio-x (DRX), levou à conclusão de que o (N, K) -A-S-H gel compõe uma

estrutura de Si-O-Al composta tridimensionalmente, com nanoporosidade (ŠKVARA *et al.*, 2012). Modelos análogos baseados em C-S-H ou zeólitas ajudaram a entender suas características básicas. Segundo Fernández-Jiménez e Palomo em 2005, utilizou-se pela primeira vez o termo N-A-S-H que foi empregado como uma abreviatura para o gel de aluminossilicato de sódio, constituído como o principal produto da reação, nos materiais ativados por álcali. Uma representação deste gel é mostrada na Figura 5. Esta expressão tem sido largamente aceita por profissionais de cimento (comunidade científica e círculos técnicos), em embate com o "geopolímero", que continua a ser mais considerado como um termo comercial e cientificamente rigoroso (MARTÍN *et al.*, 2015).

Figura 5 – Representação bidimensional do modelo estrutural do gel N-A-S-H



Fonte: SANZ, 2007.

### **2.2.3 Elementos que afetam o grau de geopolimerização e a Resistência dos Geopolímeros**

Segundo HU *et al.* (2017) a geopolimerização consiste nas etapas de difusão, lixiviação, condensação e endurecimento, se faz necessário – à medida que ocorre essas etapas – de alguns fatores:

- Concentração de solução alcalina;
- Cátion Metálico usado na solução alcalina;
- Tempo de lixiviação e na estrutura;
- Velocidade da mistura;
- Tamanho das partículas;
- Composição das fontes de Al-Si aluminossilicato;
- Área superficial;
- Utilização de superplastificantes;
- Razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- Razão  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ;
- Razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- Razão sólido/líquido (água e ativador);
- Quantidade de água;
- Quantidade de cálcio inserido no processo;
- Temperatura;
- Pressão;

Desta forma, é preciso analisar outras variáveis que podem estar incluídas neste processo para a melhor obtenção de resultados, como a alternativa de mesclagem entre duas fontes de aluminossilicatos, modificações entre a matriz geopolimérica e o emprego de agregados (areia e pedra) para desenvolver argamassas e concretos.

### **2.2.4 Finalidades do Geopolímero**

- Vantagens de utilização dos geopolímeros

Esses polímeros inorgânicos apresentam grandes vantagens quando comparados ao CP. Entre as várias propriedades podemos destacar a elevada resistência mecânica, ganho de resistência mecânica em curtos períodos de cura,

resistência a ataques ácidos e de sulfatos, resistência a ciclos de gelo-degelo, estabilidade estrutural quando submetidos a elevadas temperaturas, entre outros (AZEVEDO; STRECKER; LOMBARDI, 2018).

Uma saída para o problema ambiental causado pela produção do Cimento Portland (CP) e, também para o consumo energético atrelado à sua produção é a utilização dos ligantes geopoliméricos.

A composição e a síntese de geopolímeros determinam suas características de pega, bem como seu comportamento mecânico final. Em especial alguns geopolímeros apresentam características de pega rápida ou instantânea, a pega inicial que ocorre durante o endurecimento da pasta, proporciona aumento de sua resistência à compressão. A taxa de endurecimento ou pega de geopolímeros depende do tipo de meio básico utilizado. O controle do tempo de pega por meio de diversas razões molares ativadoras permite a utilização dos geopolímeros em diversos tipos de aplicações (JUNAID, KAYALI e KHENNANE, 2017).

Conforme Guo, Shi & Wei (2017) um geopolímero é um tipo de material cimentício de aluminossilicato alcalino que pode ter baixo consumo de energia e vida longa, e sem emissão de CO<sub>2</sub>. Com o fortalecimento da consciência de proteção ambiental e o progresso do trabalho de pesquisa, as matérias-primas para a preparação de geopolímeros foram expandidas de matérias-primas minerais naturais para os resíduos sólidos disponíveis;

Ao modificar a relação de Si/Al e Na/Al, os materiais resultantes poderiam ter diferentes propriedades físicas e mecânicas. Essa relação atômica também influencia em suas aplicações como, por exemplo, o polissilato-siloxo que pode ser utilizado como refratário, cimento de alta resistência e na imobilização de resíduos tóxicos (JUNAID, KAYALI; KHENNANE, 2017).

Os geopolímeros são polímeros no sentido específico do termo e, portanto, modificam-se, policondensam-se e seguem forma, polimerizando ligeiramente a temperatura inferiores (algumas horas a 30°C, poucos minutos a 85°C e apenas uns escassos segundos sob a ação das micro-ondas).

DAVIDOVITS (1999), indica que o geopolímero K-PSS baseado em metacaulim mostrou apenas 7% de perda de massa quando as amostras foram imersas em uma solução de ácido sulfúrico a 5% durante 4 semanas. As espécimes de cinza volante álcali ativadas, foram expostos a 70%, em volume, de ácido nítrico, durante 3 meses, mantendo sua microestrutura densa (NATH; KUMAR, 2020).

- Área de aplicação

A fundamental área de aplicação da tecnologia de geopolímeros, como alternativa aos cimentos à base de Portland, é atualmente a produção de materiais de construção de baixa emissão de CO<sub>2</sub>. Incluem também como matriz base no encapsulamento de resíduos, como uma cerâmica de baixo custo (usada diretamente, ou como precursor para calcinação) e na proteção contra incêndio das estruturas (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014).

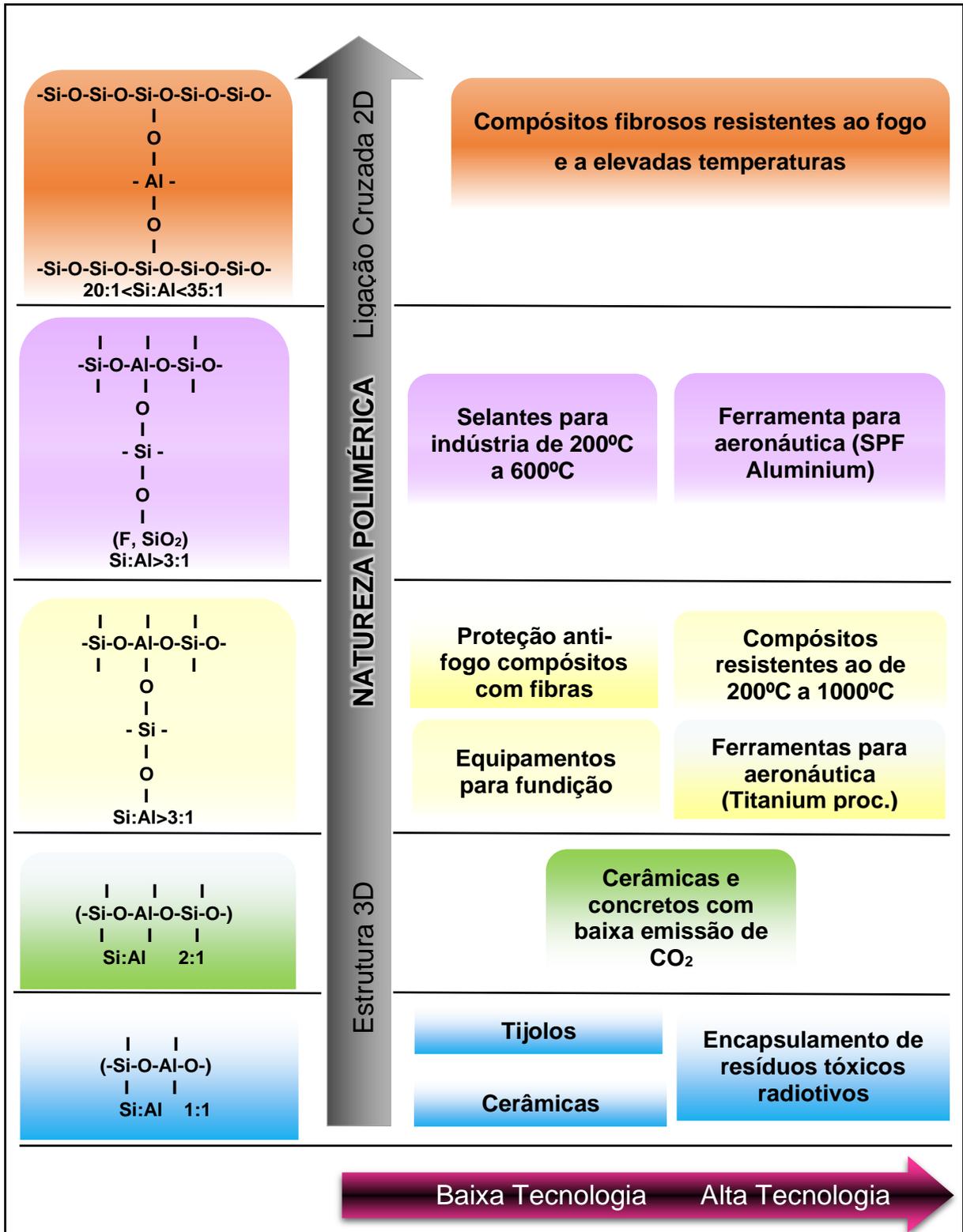
Quanto às aplicações dos geopolímeros, pode-se citar: materiais refratários, materiais para aplicações balísticas, cimentos para ambientes agressivos, cimentos para reparos estruturais, pavimentação, cimentação de poços de petróleo, imobilização de resíduos tóxicos e radioativos, remediação de solos contaminados, isolamento de vazamento no núcleo de reatores nucleares.

Para materiais de construção, por exemplo, materiais para fachada corta-fogo, a qual são painéis de alumínio que têm o núcleo em geopolímero. Outra utilização, é a fabricação de peças resistentes ao fogo e ao calor em carros de corrida de fórmula 1.

Empregado também em 2012, nos EUA, uma interpenetração simultânea de rede polimérica compreendendo composição de geopolímero-epóxi, que pode ser executado na forma de revestimento, adesivo argamassa, material de fundição e outros; Foi lançado pela empresa química alemã *PCI Augsburg* em 2011, um graute geopolimérico "*PCI Geofug*", um produto para o público em geral; A empresa tcheca, em Praga que fornece o ligante geopolimérico "*Desil Al*"; em aplicações de fundição para automóveis, a companhia alemã de fundição de alumínio *ASK, INOTEC "binding system"*, está desenvolvendo, vendendo e comercializando resina geopolimérica à base de sílica, que é um nanopolissilanol de sódio; Nos EUA, temos a empresa Milliken que está comercializando e fazendo a publicidade deste *Geospray*, que é uma argamassa, que é usada para a reabilitação de infraestrutura, e especialmente para tubulações. (GEO POL, 2014).

A Figura 6 mostra alguns exemplos de aplicações de diferentes tipos de geopolímeros que tiveram sucesso, desenvolvidas desde o ano 1979, relacionadas por (DAVIDOVITS, 2002).

Figura 6 – Tipos de geopolímeros envolvidos em aplicações bem-sucedidas



Fonte: Adaptada de Davidovits, 2002.

## 2.2.5 Matérias primas utilizadas

Diferentes matérias-primas, que fornecem a fonte de sílica e alumina, têm sido usadas para produzir geopolímeros e que são considerados essenciais para o processo de polimerização, dentre eles: o Precursor, fonte de Si e Al, de alto conteúdo amorfo, e o Ativador alcalino, que deve ter um pH superior. Entre as fontes de aluminossilicatos, podem-se citar: cinzas volantes que são derivadas da queima do carvão mineral, escórias de alto forno de baixo e elevado teor de cálcio, metacaulim, pozolanas naturais e outras argilas. Já como ativador alcalino pode ser empregado hidróxido e silicato de sódio e potássio, e em alguns casos carbonato e sulfatos destes elementos (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014).

### 2.2.5.1 Precursor

- Indústrias da Cerâmica Vermelha

No Brasil, a produção de argila é extensiva, sendo este país um dos maiores produtores e consumidores de cerâmica. A partir das informações da Associação Nacional de Indústria Cerâmica – ANICER, estima-se que o volume da produção anual se situa na ordem de 70 bilhões de peças, grosso modo dividido em 75% de blocos, lajotas e pisos e 25% de telhas, perfazendo um faturamento de R\$ 6 bilhões. Portanto, trata-se de um setor diversificado, coexistindo desde pequenos empreendimentos familiares artesanais até empreendimentos de médio a grande porte de tecnologia mais avançada (BRITO, 2016)

O Estado de São Paulo lidera a produção cerâmica brasileira, sendo um dos destaques o segmento de cerâmica vermelha. Esse segmento da indústria cerâmica conta com a produção de uma grande variedade de materiais, como blocos de vedação e estruturais, telhas, tijolos maciços, lajotas e tubos, além de produtos para fins diversos como argilas piro expandidas, objetos ornamentais e utensílios domésticos. Pelas estimativas disponíveis, pode-se inferir que S. Paulo responde por 20% do total da produção nacional 13 bilhões de peças ou 26 milhões de toneladas de cerâmica queimada, o que deve corresponder a uma produção de aproximadamente 30 milhões de toneladas de argila em território paulista (E. GARCIA *et al.*, 2015).

Segundo Castro *et al.* (2017) apesar dos esforços e recentes avanços da indústria de cerâmica vermelha nacional, um entrave que persiste em parcela significativa desse segmento refere-se às perdas ao longo do processo produtivo e que interferem na competitividade das empresas. Quando os defeitos acontecem antes da queima, em que pesa a queda de produtividade, os produtos extrudados podem ser reprocessados. No entanto, o mesmo não ocorre com as peças defeituosas após a queima que, por não ter até o momento nenhum aproveitamento em larga escala, vêm sendo descartadas junto aos empreendimentos cerâmicos. Além das perdas econômicas, esse processo cumulativo de resíduos tem resultado em passivos ambientais de dimensões consideráveis nas aglomerações cerâmicas: estima-se que as perdas em produtos cerâmicos acabados se situam na faixa de 3% a 5%, representando um descarte anual de cacos cerâmicos de cerca de 0,8 a 1,3 milhão de toneladas no território paulista (E. GARCIA *et al.*, 2014).

A indústria apresenta como matéria-prima principal para seus produtos (tijolos, telhas, lajotas, ladrilhos, tubos cerâmicos e outros) a argila. Tal elemento se apresenta na natureza em abundância, além de oferecer propriedades de plasticidade, resistência mecânica a verde e após a queima, assim como as múltiplas maneiras de conformação.

O tijolo é uma das unidades de alvenaria mais comuns como material de construção devido às suas propriedades como material de construção. Os tijolos convencionais são produzidos a partir da mistura de matérias-primas de argila, como material plástico, com a adição de areia, como material não plástico, e queimada no forno à temperatura de queima variando de 850 a 950 ° C. A produção anual mundial de tijolos é atualmente de cerca de 1391 bilhões de unidades e a demanda por tijolos deve aumentar continuamente à medida que o processo de construção aumenta em todo o mundo (ZHANG, 2013).

Muitas tentativas foram feitas para incorporar tijolos de argila queimados (Chamote) no processo de produção de diferentes materiais de construção. O processo de reciclagem desses resíduos industriais, incluindo-os em muitos materiais de construção, é considerado uma solução prática para muitos problemas de poluição. A utilização desses resíduos levará a reduzir muitos problemas ambientais devido ao seu descarte. No entanto, os materiais residuais só podem ser reciclados se as propriedades e o comportamento ambiental dos produtos recém-formados cumprirem

os requisitos específicos e forem interrogados com os padrões ambientais relevantes (ZAWRAH *et al.*, 2016).

As argilas são materiais muito heterogêneos, cujas características dependem da formação geológica e da localização da extração. Os Estados do Piauí e Maranhão a geologia de potencialidades minerais diversificadas, que incluem substâncias minerais ferrosos e não ferrosos, bem como minerais metálicos de não-metálicos, e de minerais gemológicos, possui muitas jazidas de minerais como de calcário, quartzito, ardósia, opala, minerais pesados, materiais de construção (areias, seixos, pedras para fundação, brita, etc.), argilas de queima branca e argilas para cerâmica vermelha. Tais características e particularidades propiciam muita variabilidade composicional de argilas extraídas e utilizadas industrialmente (BRITO, 2016).

Para o emprego das argilas em procedimentos industriais é interessante e essencial um conhecimento completo do tipo de argila e de suas características, para determinar quais os requisitos e condições de preparo são mais apropriadas para se adquirir produtos com as propriedades finais desejadas. Os atributos do produto estão precisamente conexos às características iniciais – granulometria, plasticidade e composição mineralógica – das matérias-primas. O cuidado com a adequada caracterização de argilas para uso em cerâmica vermelha tem sua representação no rendimento e qualidade dos itens finais se manifesta mundialmente.

E, para tal, diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas com o objetivo de diminuir os problemas ambientais decantes da produção de cerâmica vermelha. Assim como, busca reduzir o orçamento que custeiam todo trabalho operacional, funcional e tecnológico, assim valorizando economicamente.

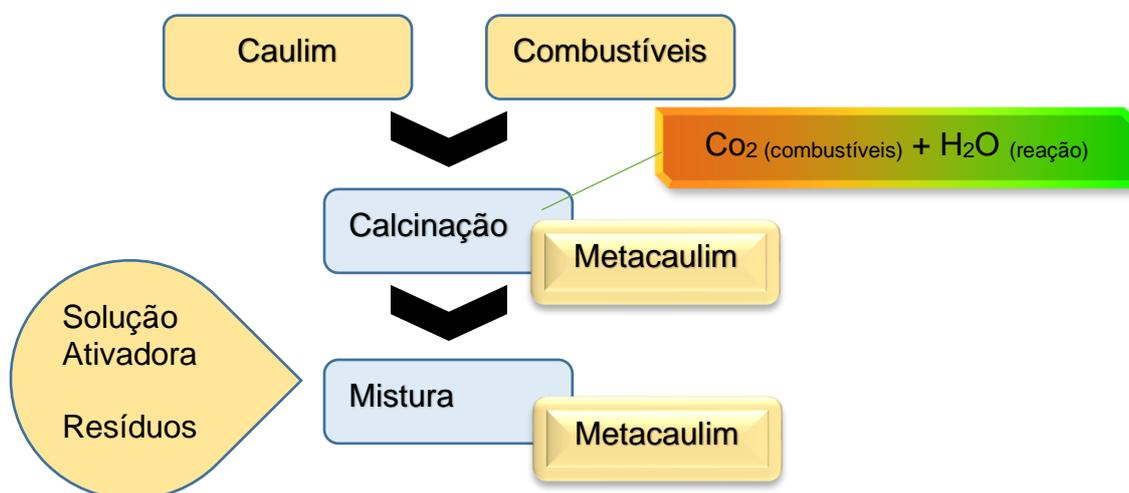
Reig *et al.* (2013), objetivou otimizar o processo de ativação por álcali de tijolos de argila queimados por resíduos, investigando os efeitos de diferentes parâmetros na resistência mecânica e na microestrutura dos geopolímeros produzidos. Puertas *et al.* (2006) investigou o processo de ativação alcalina de resíduos de cerâmica usando solução de hidróxido de sódio e silicato de sódio, este concluiu que a natureza do ativador alcalino usado em pastas tem um impacto significativo nas propriedades reológicas destes materiais.

- Metacaulim (MK)

Os geopolímeros podem ser obtidos a partir de diferentes tipos de minerais aluminossilicatos, como caulim, metacaulim (caulim calcinado). (MEFTAH *et al.*, 2016). O metacaulim é um dos materiais de construção classificados como uma nova geração de aditivos minerais que podem ser usados como materiais cimentícios suplementares (SCMs), o que oferece vantagens técnicas e ambientais. Pode ser usado em sua forma finamente moída como um substituto parcial do cimento na mistura de concreto (KHATIB; BAALBAKI; ELKORDI, 2018).

O MK é uma adição mineral aluminossilicosa proveniente geralmente da calcinação, entre 600°C e 900°C, de alguns tipos de argilas, como as argilas caulínicas e os caulins. É produzido em volumes que excedem vários milhões de toneladas por ano em todo o mundo por transformação térmica da caulinita (MEFTAH *et al.*, 2018). Contém tipicamente 50 a 55% de SiO<sub>2</sub> e 40 a 45% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e é altamente reativo. Pozolanas melhoram o desempenho do concreto ao reagir com hidróxido de cálcio para formar o gel secundário C – S– H. A formação do gel secundário C –S– H reduz a porosidade total e refina a estrutura do poro, melhorando assim a resistência e impermeabilidade. A relação Ca:Si atômico de C –S– H depende dos tipos de material pozolânico, proporção de mistura e tempo de cura. A relação Ca:Si do gel C – S – H é mais para MK do que outros materiais pozolânicos, como a sílica ativa e escória de alto forno, devido a seus altos níveis de alumina e sílica (KAVITHA *et al.*, 2015). A Figura 7 mostra o processo de calcinação para obtenção do metacaulim.

Figura 7 – Representação esquemática do processo de calcinação do metacaulim e produção do geopolímero.



A deformação química e estrutural induzida pelo processamento térmico resulta em um material de aluminossilicato que é suficientemente reativo para fornecer atividade pozolânica eficaz (SIDDIQUE; CACHIM, 2018). A água é expelida da argila de caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e a estrutura do material colapsa, resultando em um aluminossilicato amorfo ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) referido como metacaulim ou metacaulinita. A caracterização direta inclui técnicas de termogravimetria (TG), radiação infravermelha com transformada de fourier (FTIR) e difração de raios-X (DRX). (KHATIB, BAALBAKI; ELKORDI, 2018). Demonstrou-se que o MK reduz a trabalhabilidade, mas não tanto quanto as misturas contendo sílica (SABIR *et al.*, 1996).

O país é o quinto maior produtor de caulim do mundo. Em 2016 o Brasil teve uma produção bruta de aproximadamente 2,8 milhões de toneladas de caulim. O Pará é responsável por mais de 90% da produção do Brasil (DNPM, 2017).

#### **2.2.6 Ativador alcalino**

A geopolimerização se dá através do contato com silicoaluminatos em condições de alta alcalinidade que foram ativadas por meio de soluções de hidróxido de potássio e hidróxido de sódio. Estas são as mais tratadas na literatura, podendo ser usada como ativador simples ou compostos com silicato de potássio e de sódio, tendo maior destaque os ativadores compostos, pois possuem mais eficácia.

A ativação alcalina é um processo químico que permite transformar estruturas vítreas (amorfos, parcialmente amorfos ou metaestáveis) em um compactado material cimentício (PALOMO *et al.*, 1999). Ao entrar em contato com uma solução alcalina as espécies de aluminossilicatos dissolvem-se, pois ocorre a lixiviação de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Si}^{4+}$ , para que haja êxito nesse processo a concentração do ativador deve ser elevada (RATTANAASK *et al.*, 2014).

A natureza da solução ativadora pode ser determinante no acréscimo da resistência do geopolímero bem como a quantidade de íons hidroxilas, que são responsáveis por quebrar as ligações entre Si-O-Si, Si-O-Al e Al-O-Al, para constituir os grupos Si-OH e Al-OH e, posteriormente, condensar-se produzindo o gel aluminossilicato. Assim, uma ampliação na concentração molar da solução acarretando geopolímeros com forte aderência da fase gel e resultando uma resistência mecânica maior. Contudo, pode haver uma dosagem ótima para a concentração de hidroxilas, em que em demasia pode originar diminuição de

resistência, e seria preciso um aumento no tempo ou temperatura para poder evaporar o excesso de água em consequência da maior viscosidade da solução (LIVI, 2013).

#### 2.2.6.1 Hidróxido de Sódio (NaOH)

O hidróxido de sódio está entre os mais utilizados se tratando de ativador na produção de geopolímeros, por apresentar dentre todos o melhor custo/benefício e ser o mais acessível e disponível no mercado para obtenção. O emprego de NaOH como ativador na síntese de geopolímeros, de soluções de silicoaluminatos, é muito usual por ser economicamente viável e ter baixa viscosidade.

O hidróxido de sódio aumenta a concentração de  $\text{Na}_2\text{O}$ , o que corresponde a um crescimento na resistência mecânica, isso porque a razão entre o  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  é um parâmetro importante para que ocorra a reação satisfatória, a baixa do  $\text{Na}_2\text{O}$  diminui o pH e afeta a cinética da reação (OLIVIA *et al.*, 2014). No entanto, uma elevada concentração de hidróxido de sódio, faz com que ocorra um aumento elevado na temperatura, ocorrendo uma maior polimerização, mas por sua vez, as amostras perdem rápida umidade, interferindo diretamente na resistência mecânica dos geopolímeros.

#### 2.2.6.2 Silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )

É formado através da reação entre carbonato de sódio e dióxido de silício quando fundidos, sendo um sólido branco que é solúvel em água, produzindo uma solução alcalina. Os ativadores a base de silicato demandam uma velocidade na reação do geopolímero, por conta de a sílica existente originar a reação com a alumina livre na solução. O silicato contribui o processo de polimerização, induzindo a um produto de reação que contenha mais Si, elevando assim a resistência mecânica.

Segundo DUXSON *et al.*, (2007) baixos teores de sílica dissolvidos no silicato favorecem a formação de estruturas com alto grau de ordenação em curto tempo. Os próprios autores afirmaram que a relação Si/Na modifica de forma importante o grau de geopolymerização de materiais dissolvidos em silicato de sódio alcalino (LONGHI, 2015).

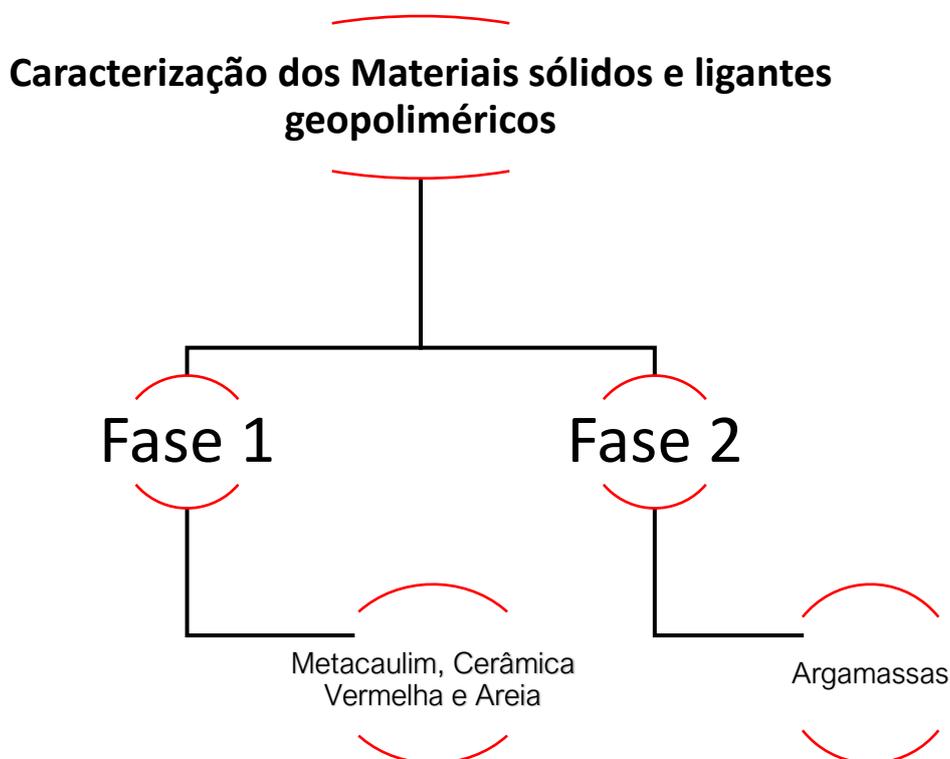
### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para síntese dos ligantes geopoliméricos foi utilizado como materiais precursores, o resíduo da indústria de cerâmica vermelha (chamote) e Metacaulim. O ativador alcalino que se utilizou foi o Hidróxido de sódio e o Silicato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) (alcalino), que para tal este foi empregado como fonte complementar de sílice. A areia aplicada na síntese das argamassas foi areia natural. E para preparação da solução ativadora utilizou-se água deionizada.

O presente estudo foi caracterizado em 2 diferentes fases: iniciando com a caracterização dos resíduos – Metacaulim e cerâmica vermelha – e areia, posteriormente foi caracterizado as argamassas geopoliméricas, como mostra a Figura 8.

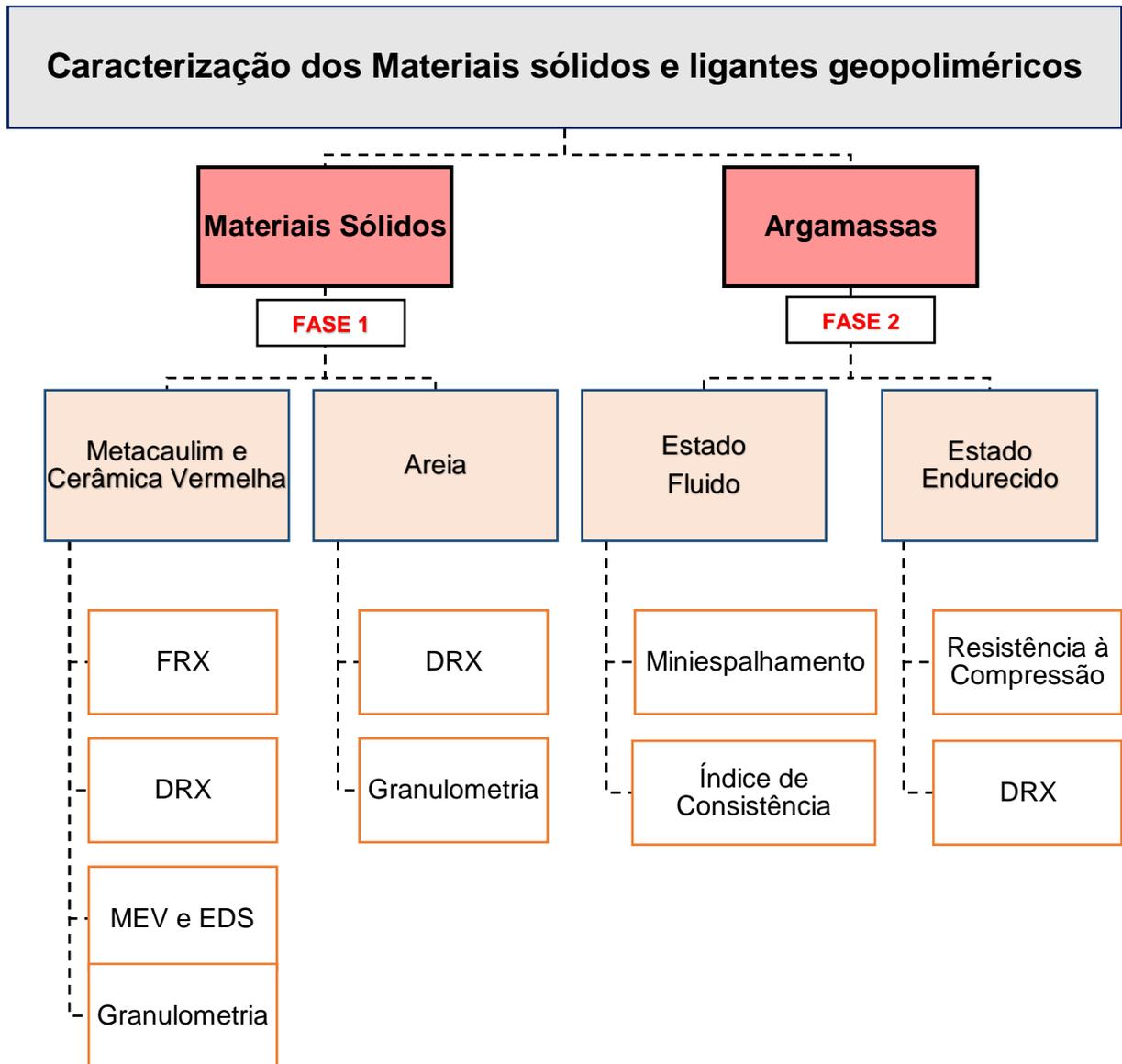
Figura 8 – Fluxograma geral da caracterização dos materiais



Fonte: Autor

A metodologia empregada para analisar os materiais sólidos está detalhada na Figura 9.

Figura 9 – Fluxograma detalhado referente a metodologia de caracterização dos materiais sólidos e ligantes geopoliméricos.



Fonte: Autor

Tabela 4 – Número de corpos do programa experimental para compósitos.

Nomenclatura	Corpo de Prova Cilíndrico (50x 100 mm)		
	Compressão Axial	DRX	MEV/EDS
AG1	8	8	8
AG2	8	8	8
AG3	8	8	8
<b>Total</b>	<b>24</b>	<b>24</b>	<b>24</b>

Fonte: Autor

### 3.1.1 FASE 1 – Caracterização dos Materiais Sólidos

#### 3.1.1.1 Metacaulim

Para produção do geopolímero foi utilizado o Metacaulim HP da empresa Metacaulim do Brasil como mostra a Figura 10, como fonte de alumina e sílica.

Figura 10 – Precursor: Metacaulim

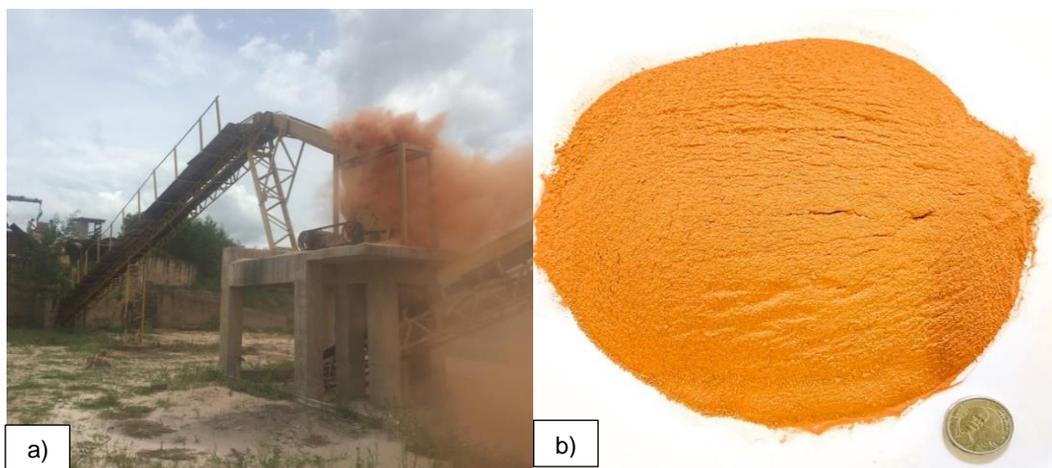


Fonte: Autor

#### 3.1.1.2 Cerâmica Vermelha

O resíduo da indústria de cerâmica vermelha (chamote) foi coletado no Parque industrial localizado no União-PI no estado do Maranhão. A própria indústria além de fornecer, coletou o material e o transportou até a mineradora, localizada no município de Teresina-PI. O resíduo foi triturado em britador de mandíbulas da Marca Faço, modelo 40x60 como mostra a Figura 11a. Posteriormente, misturou-se com solo laterítico manualmente como é apresentado na Figura 11b.

Figura 11 – Indústria da CV: a) Britador de mandíbulas b) Resíduo da indústria de cerâmica vermelha;



Fonte: Autor

### 3.1.1.3 Areia Natural

Utilizou-se areia natural de rio lavada como pode ser observado na Figura 12.

Figura 12 – Areia natural



Fonte: Autor

#### 3.1.1.3.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A análise química dos elementos foi determinada por Espectrometria de Fluorescência de Raios X, uma técnica que permite identificar os elementos presentes em uma amostra, assim como estabelecer a proporção qualitativa dos seus elementos. O ensaio foi realizado pelo Centro Regional de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) da Universidade Federal de Goiás.

### 3.1.1.4 Ativadores Alcalinos

#### 3.1.1.4.1 Hidróxido de sódio (NaOH)

O ativador alcalino usado foi o Hidróxido de sódio em micro pérola do tipo P.A., fabricado pela Neon, pureza  $\geq 97\%$  e aproximadamente, 3% de cloreto, ferro e potássio, indicado na Figura 13 e as propriedades físico-químicas fornecidas pelo fabricante são ilustradas na Tabela 5.

Figura 13 – Hidróxido de Sódio.



Fonte: Autor

Tabela 5 – Especificações do hidróxido de sódio, fornecidas pelo fabricante:

<b>Determinação</b>	<b>Especificação</b>
<b>Teor</b>	≥ 97,0%
<b>Ferro (Fe)</b>	≤ 10 ppm
<b>Aparência</b>	= micro pérola branca
<b>Cloreto (Cl)</b>	≤ 0,005%
<b>Potássio (K)</b>	≤ 0,3%
<b>Sulfato (So<sub>4</sub>)</b>	≤ 30 ppm
<b>Cálcio (Ca)</b>	≤ 0,01%
<b>Níquel (Ni)</b>	≤ 20 ppm
<b>Mercúrio (Hg)</b>	≤ 0,1 pmm
<b>Magnésio (Mg)</b>	≤ 50 ppm
<b>Metais pesados (como Ag)</b>	≤ 10 ppm
<b>Carbonato (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)</b>	≤ 1,0%

#### 3.1.1.4.2 Silicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)

O silicato de Sódio Alcalino (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) (Figura 14) da marca Royal Marck Comercial Ltda. A Tabela 5 mostra a composição química e as propriedades do silicato usadas neste estudo, as quais foram fornecidas pelo fabricante.

Figura 14 – Silicato de Sódio.



Fonte: Autor

Tabela 5 – Especificações do silicato de sódio, fornecidas pelo fabricante:

<b>Determinação</b>	<b>Especificação</b>
Densidade	1,576 g/L
Óxido de sódio (%)	14,92
Óxido de silício (%)	32,82
Relação SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O:	2,20 p/p
Sólidos (%)	47,74

### 3.1.1.4.3 Difractometria de raios-X (DRX)

A composição mineralógica dos materiais foi obtida por DRX, utilizando-se um difratômetro de raios X do modelo modelo Emyrean da PANalytical, tubos de raios-X cerâmico de anodo de Co ( $K\alpha_1 = 1,789010 \text{ \AA}$ ), foco fino longo, filtro  $K\beta$  de Fe, detector PIXCEL3D-Medpix3 1x1, no modo *scanning*, com voltagem de 40 kV, corrente de 35mA, tamanho do passo  $0,0263^\circ$  em  $2\theta$ , varredura de  $3^\circ$  a  $85^\circ$  em  $2\theta$ , tempo/passo de 30,6s, fenda divergente:  $1/4^\circ$  e anti-espalhamento:  $1/2^\circ$ , máscara: 10 mm. Brito, W. D. S. *et al.* (2018) utilizou os mesmos parâmetros para as análises da estrutura cristalina da cinza, do caulim e do metacaulim. A preparação das amostras foi feita pelo método de pó total, com preenchimento do tipo *backload* de 1g de cada

amostra. A aquisição de dados foi feita com o *software* X'Pert Data Collector, versão 5.1, e o tratamento dos dados com o *software* X'Pert HighScore Plus, versão 4.7, também da PANalytical. A identificação dos minerais foi feita através da comparação do difratograma obtido com padrões (fichas) do banco de dados do ICDD-PDF (*International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction File*).

#### **3.1.1.4.4 Distribuição granulométrica**

A análise granulométrica foi realizada no Laboratório de Geociências da Universidade Federal do Pará, onde estes foram amostrados em intervalos de 5 cm. Em seguida, estas amostras foram lavadas com água destilada e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para a remoção da matéria orgânica. Após este processo, o material foi desagregado no ultrassom e agitador mecânico (França *et al.*, 2013). Para a determinação do tamanho dos grãos, foi utilizado o Analisador de Partículas à Laser SHIMADZU SALD 2201. O gráfico para obtenção do tamanho dos grãos foi obtido utilizando o *software* SYSGRAN 3.0 (Camargo, 2006). A distribuição do tamanho dos grãos seguiu o método de *Fraunhofer* e foi adotado o equivalente esférico para estimar o tamanho das partículas.

#### **3.1.1.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS**

O microscópio eletrônico de varredura é um aparelho versátil empregado para avaliar a microestrutura de materiais sólidos. Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) os indícios de maior interesse para a desenvolvimento da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À proporção que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes vão tendo alteração de acordo com as mudanças da superfície. Os elétrons secundários concedem imagem de topografia da superfície da amostra e são os encarregados pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados propiciam imagem característica de variação de composição. As amostras foram colocadas em um suporte de alumínio e foram metalizadas com ouro sob auxílio do metalizador EMITEC mod. K550X durante 1,5 minutos (aprox. 15 nm).

As imagens de elétrons secundários foram obtidas no Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências (IG) da UFPA. O equipamento utilizado

foi um MEV Zeiss modelo LEO-1430. As condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons = 90  $\mu$ A, voltagem de aceleração constante = 20 kV, distância de trabalho = 15 mm.

As análises de EDS (*energy dispersive spectroscopy*) foram realizadas no Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências (IG) da UFPA. O equipamento utilizado foi um MEV Zeiss modelo LEO-1430 com EDS IXRF modelo Sirius-SD acoplado. As condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons = 90  $\mu$ A, voltagem de aceleração constante = 20 kV, distância de trabalho = 15 mm, tempo de contagem para análise dos elementos = 30 s, para obtenção das imagens e análises químicas semi-quantitativas com o auxílio de um sistema de espectrometria de dispersão de raios-X (SED 500 DP).

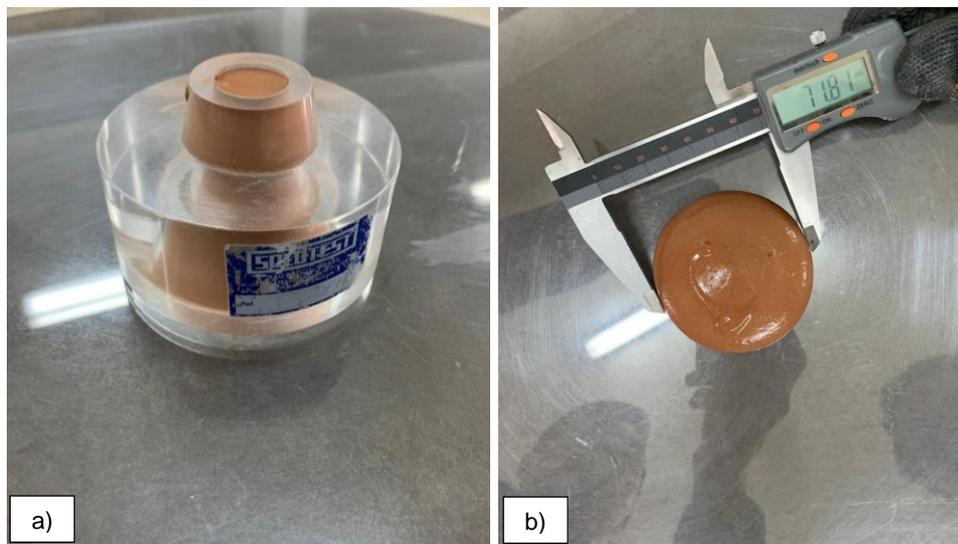
### **3.1.2 FASE 2 – Caracterização da Argamassa Geopolimérica**

#### 3.1.2.1 Estado Fluido

##### **3.1.2.1.1 Índice de Consistência**

Este ensaio tem como objetivo avaliar a fluidez e a trabalhabilidade do material, a qual é feita através da determinação do diâmetro médio da pasta após esta ser inserida num molde tronco-cônico sobre uma placa de vidro. Foi desenvolvido por Kantro (1980) e adotado por CECEL, R. T. *et al.* (2019) para a determinação da consistência de pastas de cimento com aditivos superplastificantes. Este método compreende o preenchimento de um molde tronco-cônico com a mistura da pasta geopolimérica, posicionada sobre uma placa de vidro. Após a elevação do minicone e consequente espalhamento da mistura, calculou-se a média de dois diâmetros medidos, obtendo-se, então, o espalhamento equivalente ao sistema avaliado. A Figura 15 ilustra a execução do ensaio de mini abatimento, sendo executado sobre uma chapa de vidro.

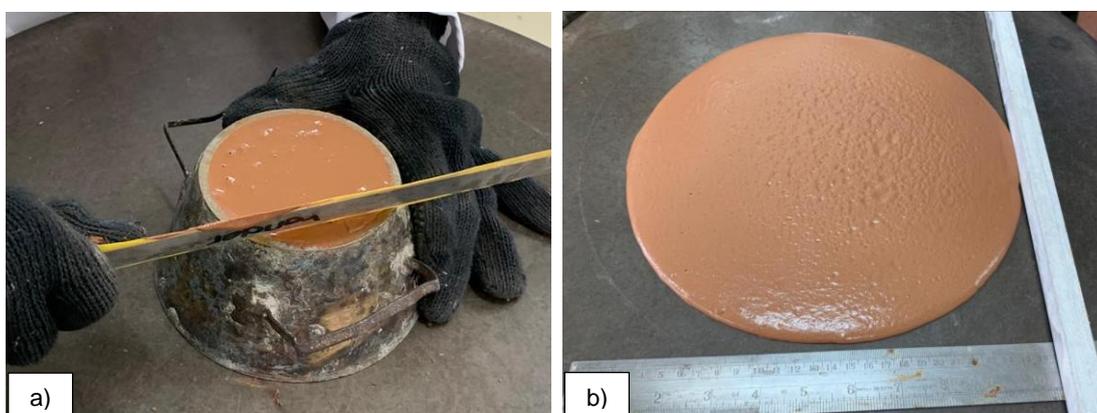
Figura 15 – Ensaio de mini *slump* ou miniabatimento da pasta: a) molde tronco-cônico b) medição do diâmetro.



Fonte: Autor

Para determinação do índice de consistência utilizou-se a norma NBR 13276 (ABNT, 2016), em que antes da realização do ensaio foi necessário a limpeza do tampo da mesa e parede do molde tronco-cônico. Em seguida centralizou-se o molde na mesa e preencheu-se com três camadas de argamassa, aplicando em cada uma delas respectivamente 15, 10 e 5 golpes com o soquete, fez-se o rasamento tendo uma régua como auxílio, e por fim retirou-se o molde. Promoveu-se a queda da mesa de consistência 30 vezes em 30 segundos. Após a última queda, mediu-se o espalhamento da argamassa em três diâmetros como mostra a Figura 16.

Figura 16 – Ensaio da mesa, realizado para as argamassas a) molde tronco-cônico b) medição do diâmetro.



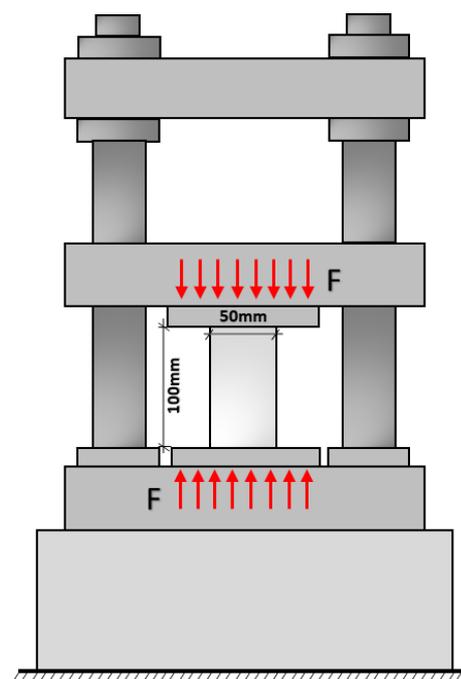
Fonte: Autor

### 3.1.2.2 Estado Endurecido

#### 3.1.2.2.1 Resistência a Compressão

O ensaio de compressão consistiu na aplicação uniaxial de carga compressiva em um corpo de prova. Os resultados obtidos nesse ensaio compreenderam na relação entre a deformação linear, obtida pela medida da distância entre as placas que comprimiram o corpo de prova, em função da carga de compressão aplicada em cada instante como mostra a Figura 17. Este procedimento foi de acordo com NBR 5739 (ABTN, 2007) - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Os ensaios de resistência a compressão foram realizados em aparelho de máquina universal Emic SSH300, no laboratório de resistência dos materiais pertencente a Engenharia Civil da Universidade Federal do Pará.

Figura 17 – Representação do ensaio de Resistência à compressão axial



Fonte: Autor

## 3.2. FORMULAÇÕES USADAS PARA A SÍNTESE DOS GEOPOLÍMEROS

Após a caracterização dos materiais foram desenvolvidos os seguintes teores para a síntese dos geopolímeros. Procurou-se avaliar o desempenho de 100% de Metacaulim como amostra de referência. E descartou-se a confecção de teores de

100% cerâmica vermelha, por esta apresentar um lento tempo de pega nos testes experimentais. HAJJAJI, W. *et al.* (2013), demonstra que a inserção de 25% em massa de materiais contendo concentrações elevadas de ferro promoveu a obtenção de matrizes com 44,5% de absorção de água após 24 h de cura. A razão de Davidovits ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) em massa é um parâmetro importante para nortear a melhores composições para síntese do geopolímero (SANTA *et al.* 2013). Foi estabelecido 3 composições de geopolímeros a base de cerâmica vermelha e metacaulim com diferentes razões de Davidovits.

A solução ativadora foi composta por silicato de sódio, solução de hidróxido de sódio e água deionizada. Foi preparada a solução de hidróxido nas concentrações 10M usada na síntese dos três traços, a qual se estabeleceu a seguinte nomenclatura para as argamassas geopoliméricas: AG1, AG2 e AG3. As Tabelas 6 e 7 expõem o resumo das argamassas geopoliméricas sintetizadas e o consumo de materiais em  $\text{kg}/\text{m}^3$ , respectivamente.

Tabela 6 – Razões molares e de desenho das argamassas geopoliméricas.

<b>Geopolímero</b>	<b>Metacaulim (%)</b>	<b>Cerâmica Vermelha (%)</b>
AG1	100	0
AG2	70	30
AG3	40	60

\* Para a amostra de referência avaliou-se o desempenho de 100% de metacaulim.

Tabela 7 – Consumo de materiais em  $\text{kg}/\text{m}^3$  das argamassas geopoliméricas.

<b>Material</b>	<b>AG1</b>	<b>AG2</b>	<b>AG3</b>
Metacaulim	314,00	219,80	125,60
Cerâmica vermelha	-	94,20	188,40
Silicato de sódio	159,84	159,84	159,84
Hidróxido de sódio (10M)	32,54	32,54	32,54
Água Deionizada	15,75	15,75	15,75

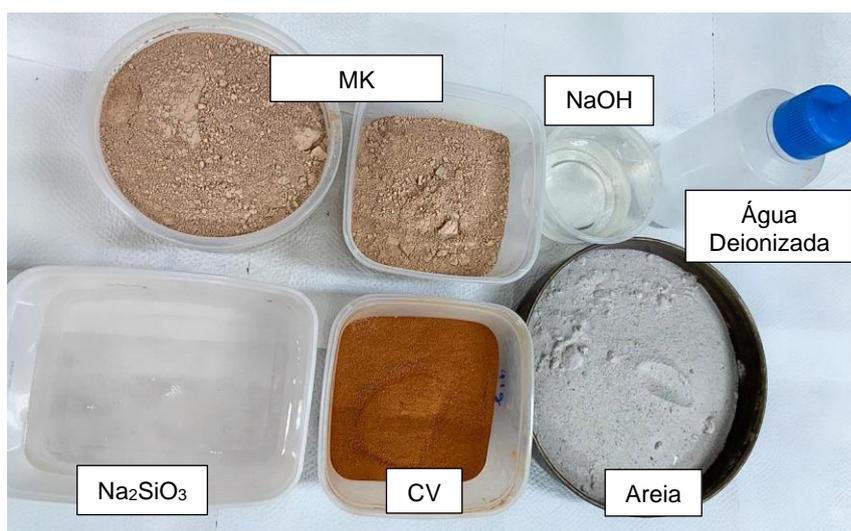
\*Areia – 40% em relação ao volume total da mistura.

A solução de hidróxido de sódio (10 mol) foi preparada no dia anterior a moldagem dos corpos de prova. Para o preparo de 500 ml da solução foram utilizadas 200 g de micro pérolas de NaOH, as quais foi adicionada água deionizada, tendo-se

o cuidado de evitar um contato próximo a mistura devido a liberação de calor e vapores tóxicos durante o processo. Em sequência, misturou manualmente até sua total homogeneização. Finalizando com a colocação da solução ativadora numa forma de silicone e permaneceu em repouso por 24 horas. O segundo ativador, silicato de sódio, foi empregado como obtido sendo preciso apenas sua pesagem.

Para produção da síntese da pasta geopolimérica, utilizou-se o misturador mecânico da marca SOLDTEST e todas as determinações de massa foram realizadas em uma balança digital de precisão 0,001g da BEL. Depois da pesagem dos materiais como mostra a Figura 18, os precursores foram misturados previamente. E então, seguiu-se para a homogeneização do silicato de sódio e da solução de NaOH que foram depositados no vaso do misturador durante 2 min.

Figura 18 – Materiais previamente pesados



Fonte: Autor

Logo após foi adicionado gradualmente os precursores por um total de 6 min, haja visto que o tempo foi pausado durante os intervalos para remover o material aderido às bordas e fundo do copo, utilizando uma espátula de silicone como mostra a Figura 19.

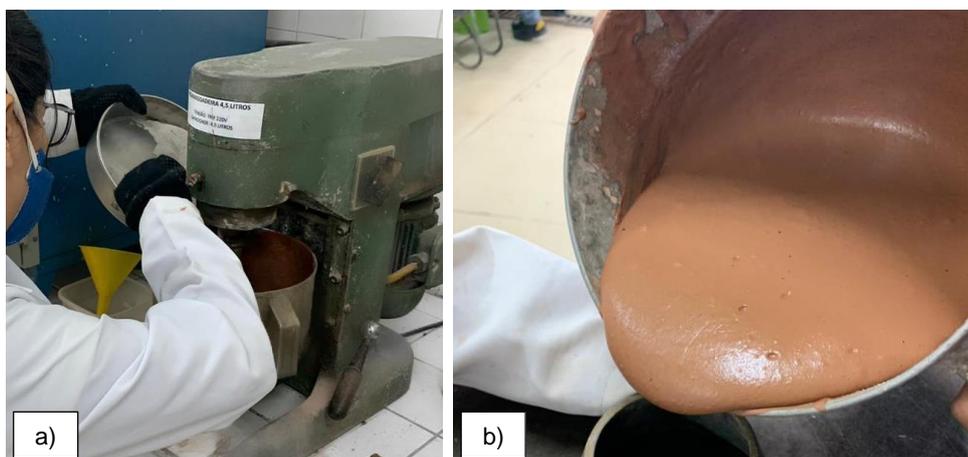
Figura 19 – Preparo das argamassas geopoliméricas: a) Adição da solução ativadora b) Introdução do metacaulim c) Inserção do resíduo da cerâmica vermelha d) Pasta geopolimérica após finalizar o processo de mistura.



Fonte: Autor

Na síntese da argamassa geopolimérica, a areia foi adicionada gradativamente durante 2 min, completando o tempo total de mistura de 8 min, para produzir os compósitos como mostra a Figura 19. Repetindo essa metodologia em cada teor previamente escolhido.

Figura 20 – a) Adição da areia; b) Compósito final

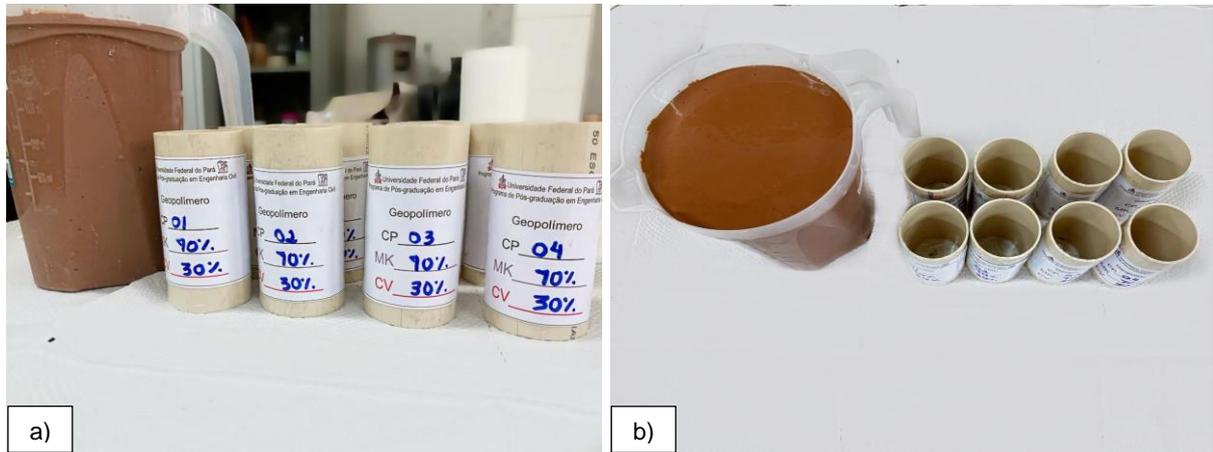


Fonte: Autor

Em seguida, as composições foram moldadas em formas cilíndricas de 100 mm de altura e diâmetro de 50 mm e fechados na base com fita adesiva transparente e identificados. As fôrmas foram previamente untadas com vaselina líquida para facilitar a desforma. Por fim, as misturas foram submetidas a vibração mecânica, durante 5 min, para reduzir as possíveis bolhas gerada no processo de homogeneização. Em

que estas estiveram submetidas a diferentes períodos de cura em temperatura ambiente (7 e 28 dias) e para cada período, respectivamente, testou-se a resistência a compressão desses CP's como mostra a Figura 21.

Figura 21 – Etapa de moldagem dos CP's



Fonte: Autor

Os geopolímeros antes e depois da síntese foram submetidos a análise de DRX, MEV e EDS para avaliar o seu grau de geopolimerização.

## 4. RESULTADOS

### 4.1 FASE 1

#### 4.1.1 Metacaulim

##### 4.1.1.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química do metacaulim obtida por FRX, é apresentada na Tabela 8. O metacaulim destaca-se por apresentar altas porcentagens de ambos os óxidos: 50,94% de sílica e 40,95% de alumina, exibindo uma razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2,11.

O que indica que esta matéria prima é fonte de Al e fonte de Si, logo é favorável para reação de geopolimerização, garantindo boa durabilidade ao geopolímero.

Tabela 8 – Composição Química dos Resíduos

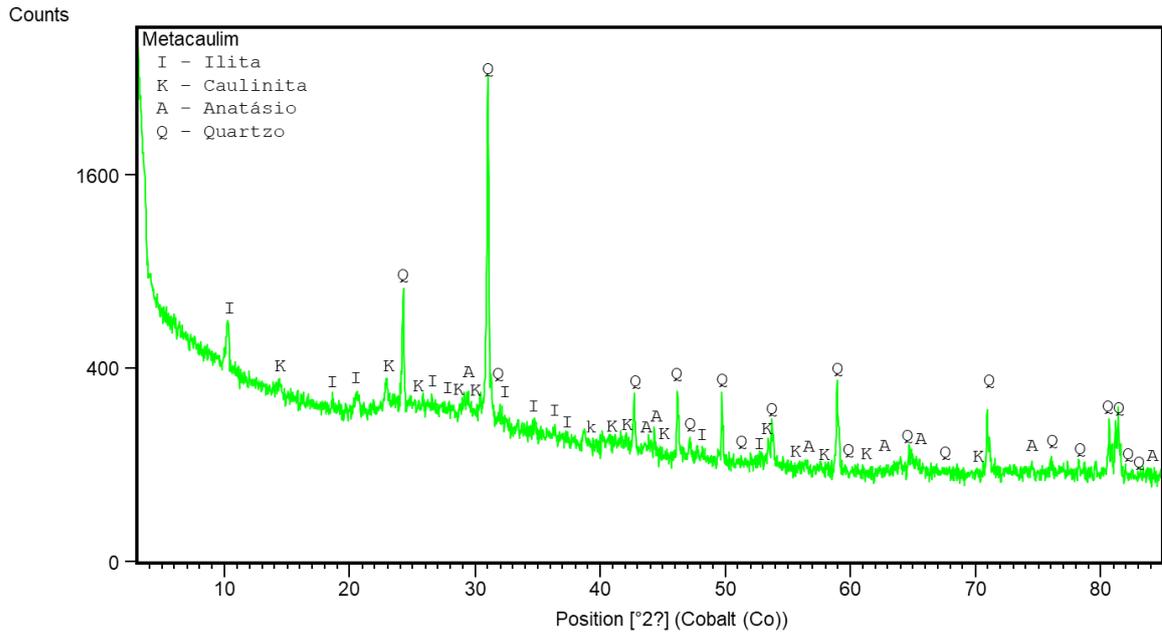
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$	$\text{SO}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
<b>Metacaulim</b>	50,95%	40,95%	3,86%	1,33%	-	0,15%	0,26%	1,49%	0,90%	2,11

##### 4.1.1.2 Difractometria de raios-X (DRX)

No difratograma do metacaulim como mostra a Figura 22, os picos de difração detectados são indícios da existência de fases cristalinas como o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), que é a fase cristalina preeminente, além da Ilita ( $\text{K, H}_3\text{O}(\text{Al, Mg, Fe})_2(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$ ), caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) e anatásio ( $\text{TiO}_2$ ).

A presença de caulinita pode ser ligada à calcinação inacabada e o quartzo a impurezas contidas no caulim. A presença desses aluminossilicatos amorfos é de extrema consideração durante a produção dos geopolímeros devido à alta taxa de dissolução destes no ambiente altamente alcalino.

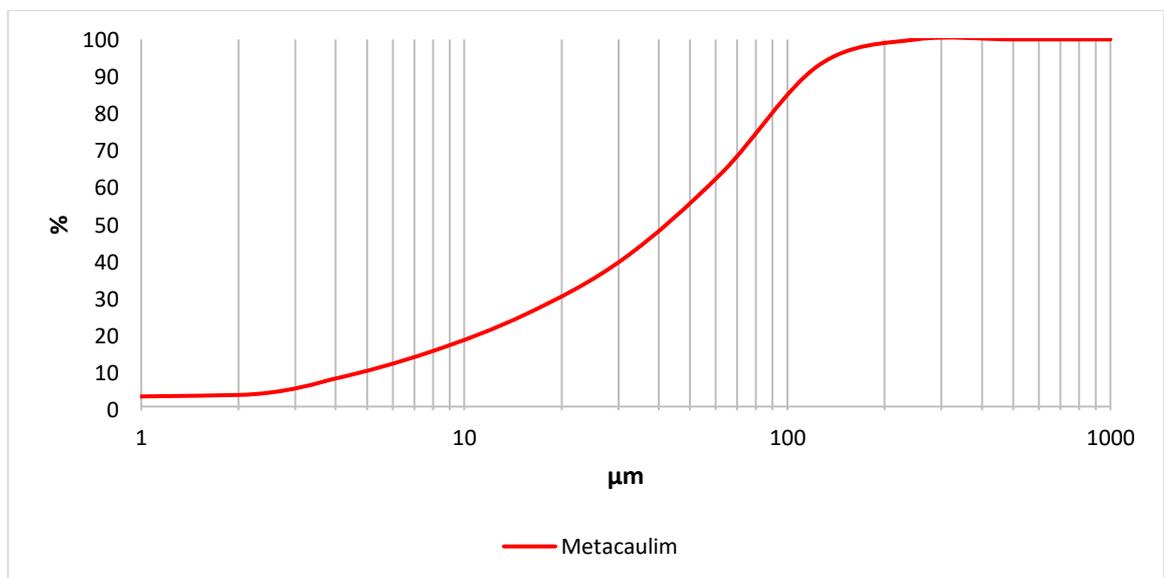
Figura 22 – Difratoograma do Metacaulim



#### 4.1.1.3 Distribuição granulométrica

Através da Figura 23 que expõe o gráfico da distribuição granulométrica do metacaulim percebe-se uma quantidade menor de partículas finas, a qual se relaciona com os resultados obtidos no MEV, em que mostram grãos dispersos e que apresentam um diâmetro maior. O material obtido apresentou um D50 próximo de 21  $\mu\text{m}$ .

Figura 23 – Distribuição Granulométrica do Metacaulim

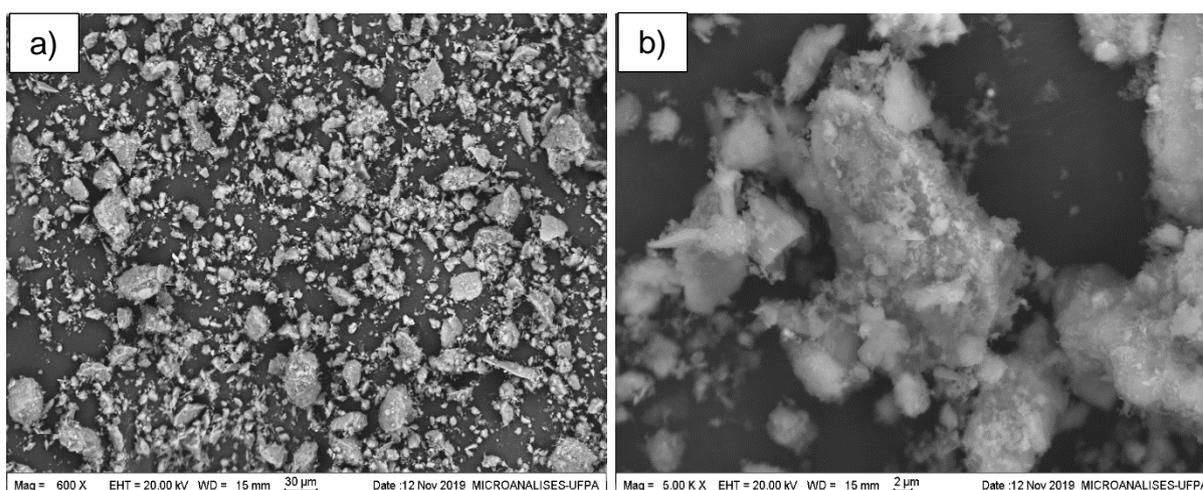


#### 4.1.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS

Foram realizadas as análises, uma vez que a amostra de Metacaulim foi fixada a uma fita de carbono dupla face, condutora, que foi ajustada no outro lado a um suporte metálico. Em que foram recobertas com uma fina película de ouro, que tem como objetivo elevar a condutividade da amostra, para dispersar os elétrons incidentes.

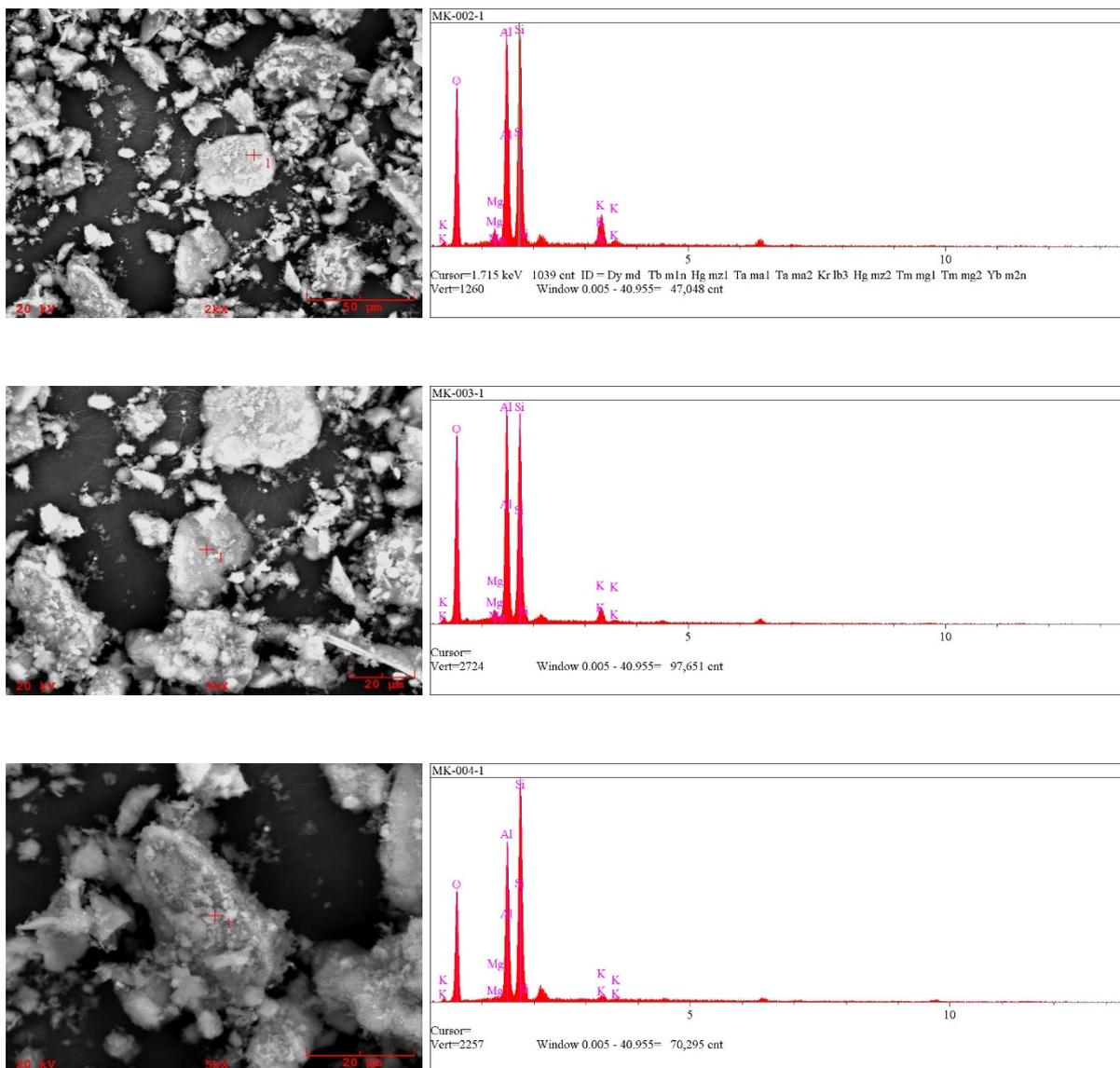
A Figura 24 mostra a morfologia do Metacaulim através das imagens de MEV, observa-se que ocorre a aglomeração das partículas individuais, em que as partículas menores se dispõem em menor quantidade. Assim como evidenciado na análise granulométrica do metacaulim.

Figura 24 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Metacaulim: a) aumento 600x b) Aumento de 5000x



Em análise por microsonda de raios X (EDS), como se observa na Figura 25, confirma-se que este precursor é fonte de Si e Al, elementos estes que são indispensáveis para desencadear a rede de silicoaluminato quando combinado ao ativador alcalino, em que serão empregados para formação do geopolímero. Em que, o teor de sílica e alumina são proporcionais entre si. E para tal, na análise química e mineralógica comprova-se também essa proporção nas composições.

Figura 25 – Análise quantitativa por EDS, com regiões demarcadas



## 4.1.2 Cerâmica Vermelha

### 4.1.2.1 Fluorescência de raios X (FRX)

Para cerâmica vermelha tem-se teores de 68,54% de sílica e 17,85% de alumina, o que mostra que esta é fonte de Al e fonte de Si, como indica a Tabela 9. Essa grande quantidade de silicoaluminatos é de grande importância para formação da reação de geopolimerização, visto que o metacaulim tem 86,40% de material reativo (amorfo ou vítreo), pois contribui no desenvolvimento de mais pontos de nucleação, o que beneficia a reação, constituindo uma estrutura mais uniforme, rígida e consistente.

O material apresentou elevada concentração de  $Fe_2O_3$ , que foi o responsável pela coloração avermelhada observada. A razão molar  $SiO_2/Al_2O_3$  se apresentou próxima de 6,52.

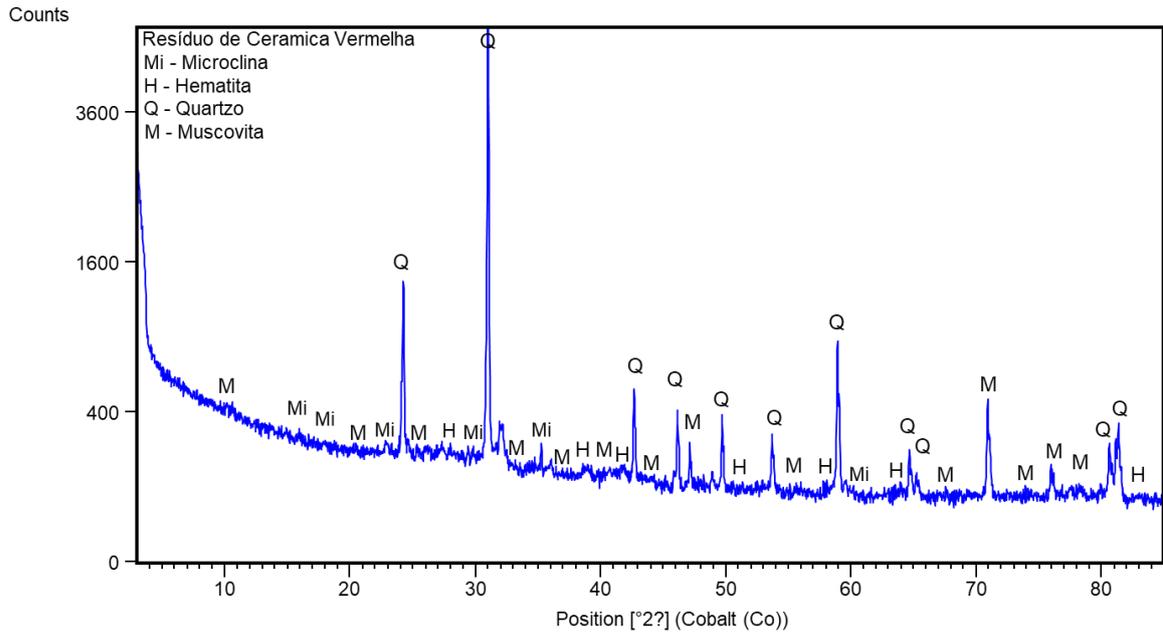
Tabela 9 – Composição Química dos Resíduos

	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$K_2O$	$MgO$	$CaO$	$P_2O_5$	$TiO_2$	$SiO_2/Al_2O_3$
Cerâmica Vermelha	68,54%	17,86%	7,53%	2,48%	1,04%	0,65%	0,30%	1,38%	6,52

### 4.1.2.2 Difractometria de raios-X (DRX)

No difratograma referente à cerâmica vermelha é possível observar picos relacionados às fases de quartzo ( $SiO_2$ ), muscovita ( $KAl_2(AlSi_3O_{10})(F, OH)_2$ ), hematita ( $Fe_2O_3$ ) e microclina ( $KAlSi_3O_8$ ) como é exposto na Figura 26. O quartzo se constitui como a principal impureza presente nas amostras, atuando como matéria-prima não plástica e inerte durante a queima. Como minerais auxiliares ocorrem a hematita que se combina com o arranjo das matérias-primas que se originam dos depósitos formacionais.

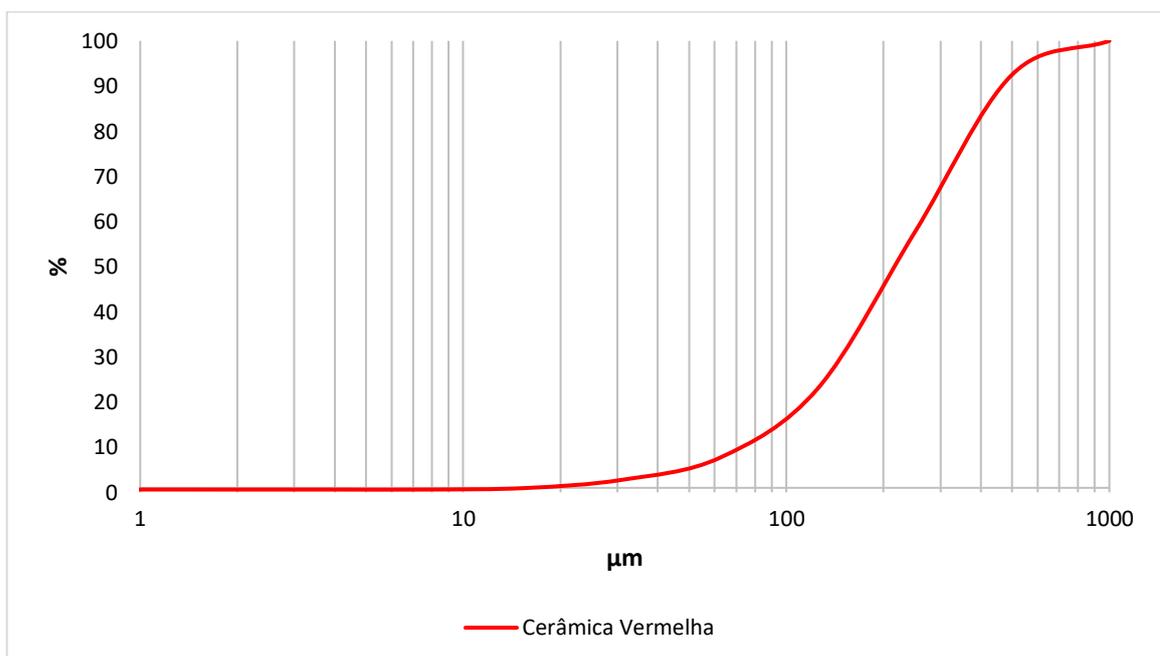
Figura 26 – Difratoograma da Cerâmica Vermelha



#### 4.1.2.3 Distribuição granulométrica

Através do gráfico da distribuição granulométrica da cerâmica vermelha da Figura 27, é possível verificar que este apresenta uma fração maior de partículas finas, conseqüentemente um diâmetro médio (diâmetro que corresponde a 50% da porcentagem de massa acumulada) de 11,80  $\mu\text{m}$ .

Figura 26 – Distribuição Granulométrica da Cerâmica Vermelha



#### 4.1.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS

Por meio das imagens obtidas conclui-se que ocorre a dispersão das partículas individuais, e que essas partículas individuais são ligeiramente maiores que a granulometria do metacaulim e se apresentam também, em maior quantidade. Portanto, influenciam diretamente para que o diâmetro médio seja elevado, como mostra a Figura 28. Analisando os resultados da análise quantitativa por EDS na Figura 29, constatou-se que o resíduo de cerâmica vermelha possui uma composição de sílica e alumina, tendo uma maior concentração de sílica e uma menor quantidade de alumina. Estando assim, de acordo com os resultados na análise química e mineralógica.

Figura 28 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Resíduo da Cerâmica Vermelha: a) aumento 200x b) Aumento de 2000x

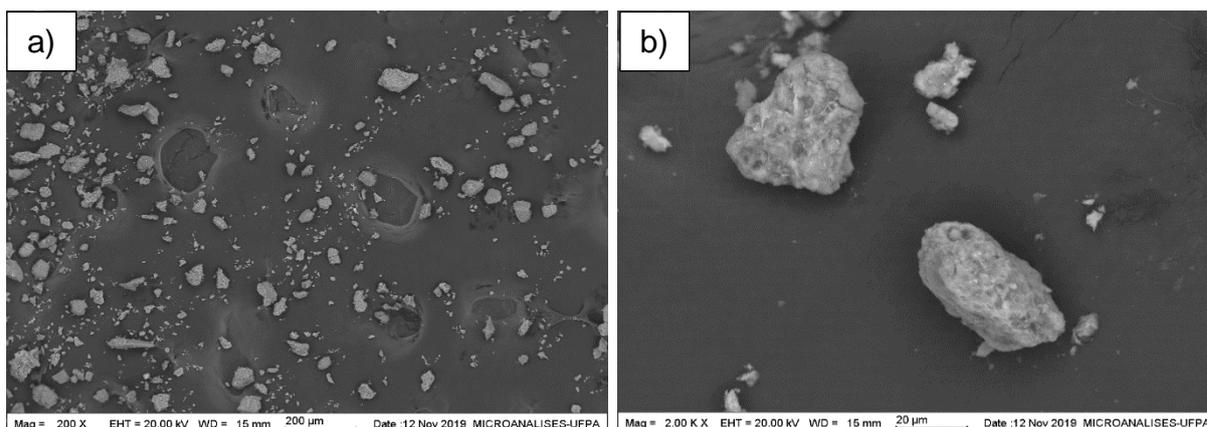
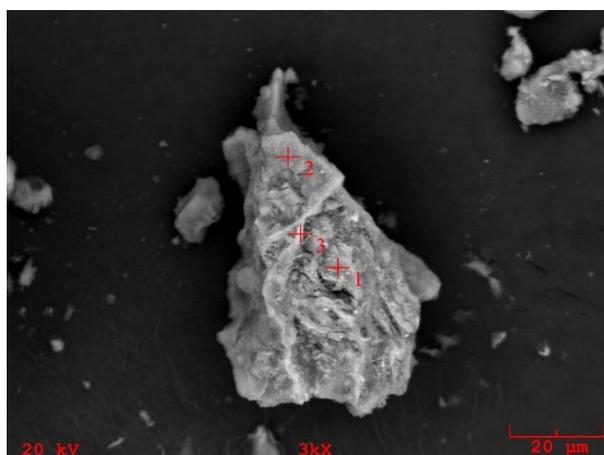
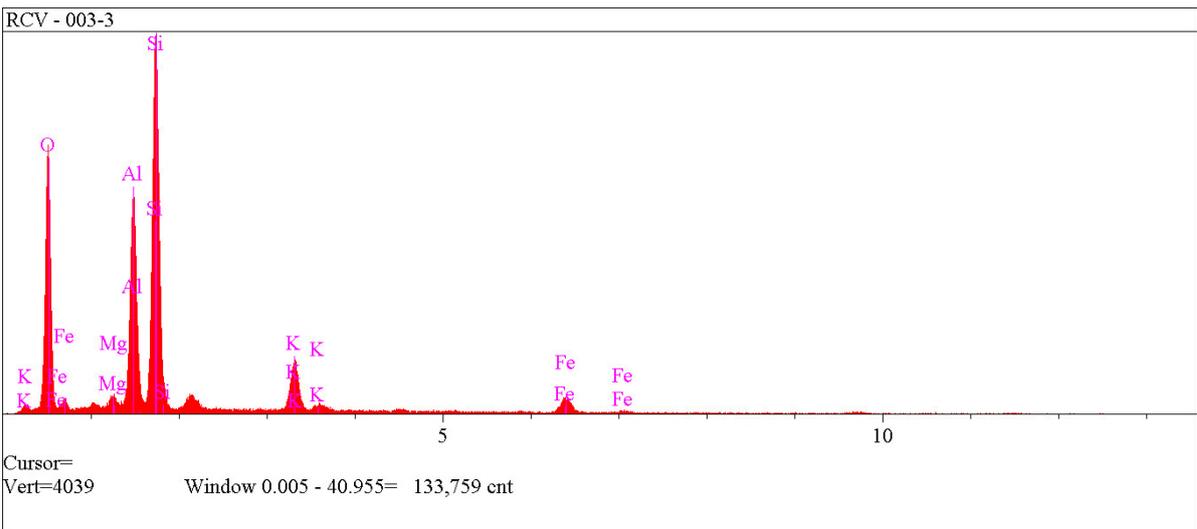
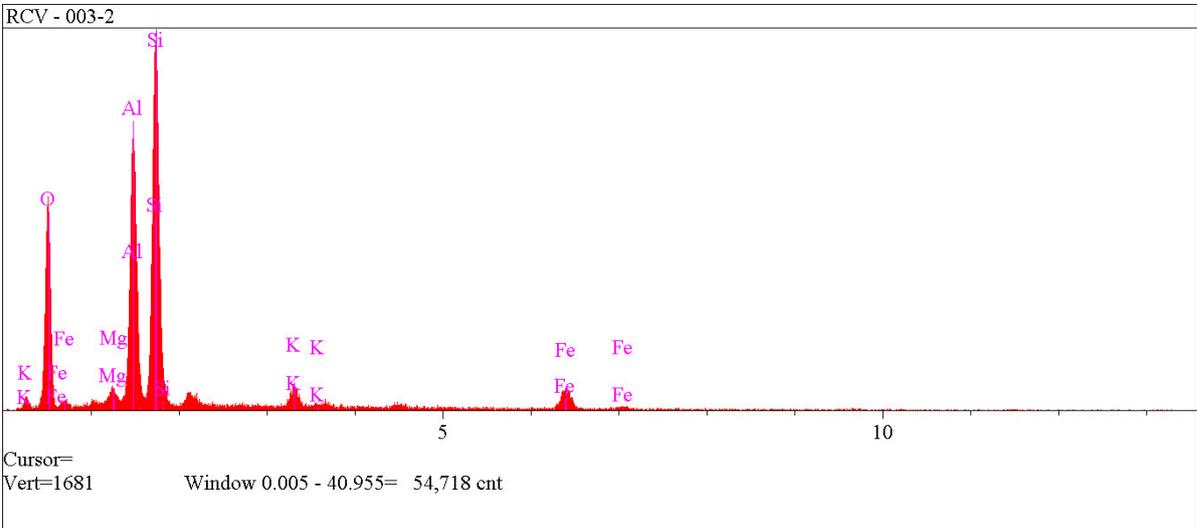
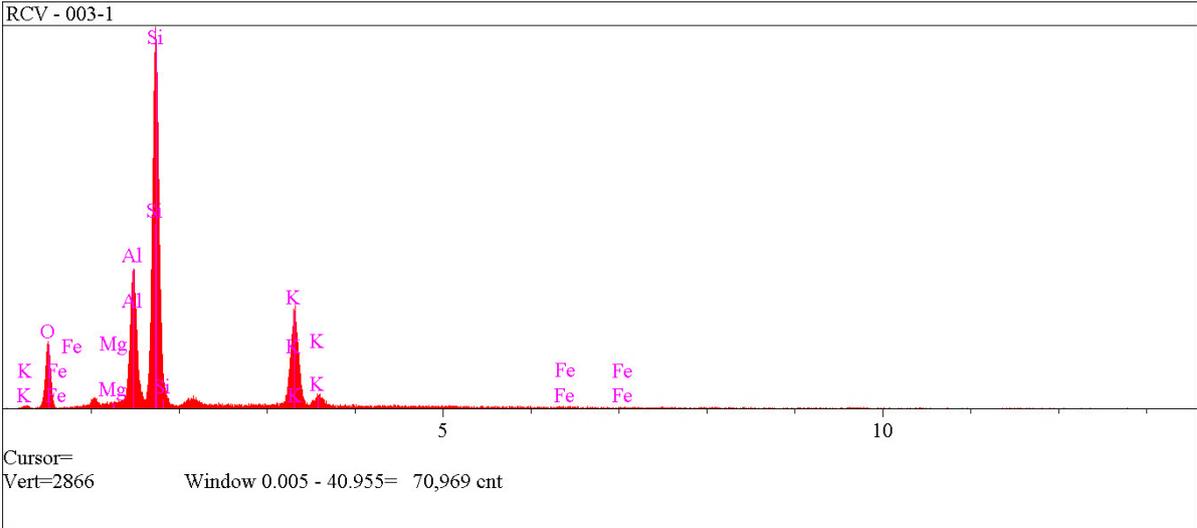


Figura 29 – Análise quantitativa por EDS, com regiões demarcadas



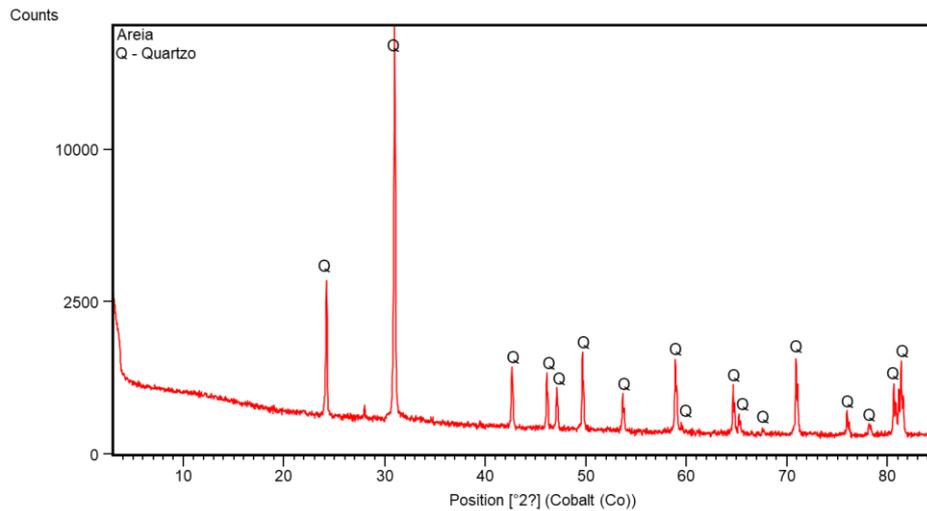


### 4.1.3 Areia Natural

#### 4.1.3.1 Difractometria de raios-X (DRX)

A Figura 30 apresenta os resultados da difração de raios X para areia. O difratograma obtido apresenta, o constituinte predominante é o quartzo. A qual, se enquadra dentro do esperado.

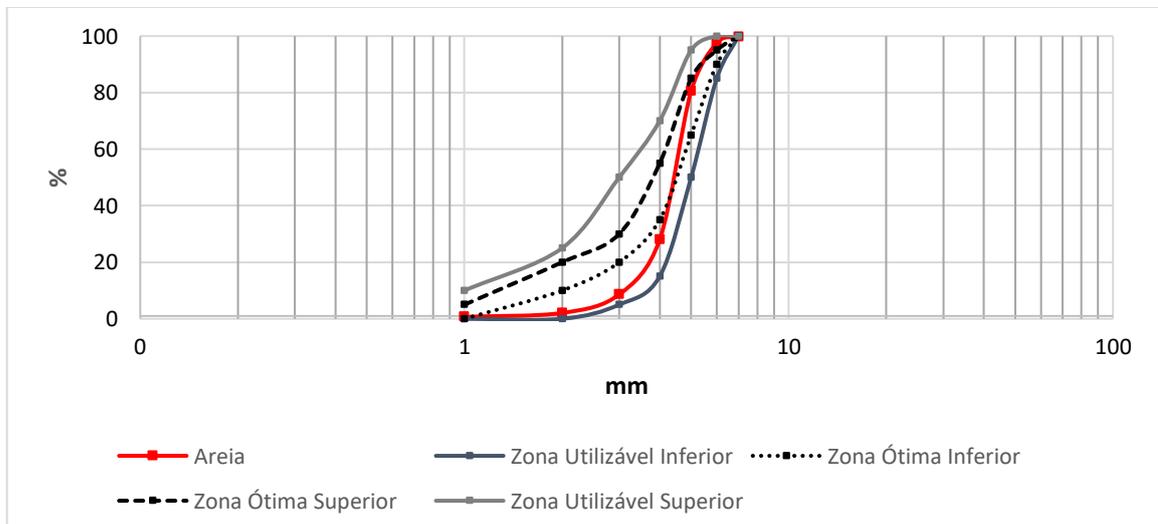
Figura 30 – Difractograma da Areia



#### 4.1.3.2 Distribuição granulométrica

A distribuição de tamanho de partícula do agregado miúdo usada na síntese de geopolímero resultou uma fração de diâmetro maior, exibindo uma concentração na ordem de dezenas de micrômetros, como mostra a Figura 31.

Figura 31 – Distribuição Granulométrica da Areia



## 4.2. FASE 2

### 4.2.1 Estado Fluido

Segundo A. G.de S. Azevedo *et al.* (2018), a CV exibe uma maior capacidade de absorção de água e menor reatividade quando relacionada ao MK. A cerâmica vermelha expõe também um aumento significativo na porosidade quando se adiciona tal resíduo ao geopolímero, que tende a uma redução da quantidade de poros ao longo dos dias quando submetida à cura. Este resultado pode ser relacionado ao processo de queima existente na produção de materiais à base de CV. E de acordo com HAJJAJI, W. *et al.* (2013), demonstra que a inserção de 25% em massa de materiais contendo concentrações elevadas de ferro promoveu a obtenção de matrizes com 44,5% de absorção de água após 24 h de cura. Portanto, os resultados obtidos neste estudo estão coerentes, tanto relacionado ao mini espalhamento para as pastas, quanto ao uso da mesa de consistência para as argamassas, que mostram uma diminuição do diâmetro de espalhamento de maneira proporcional.

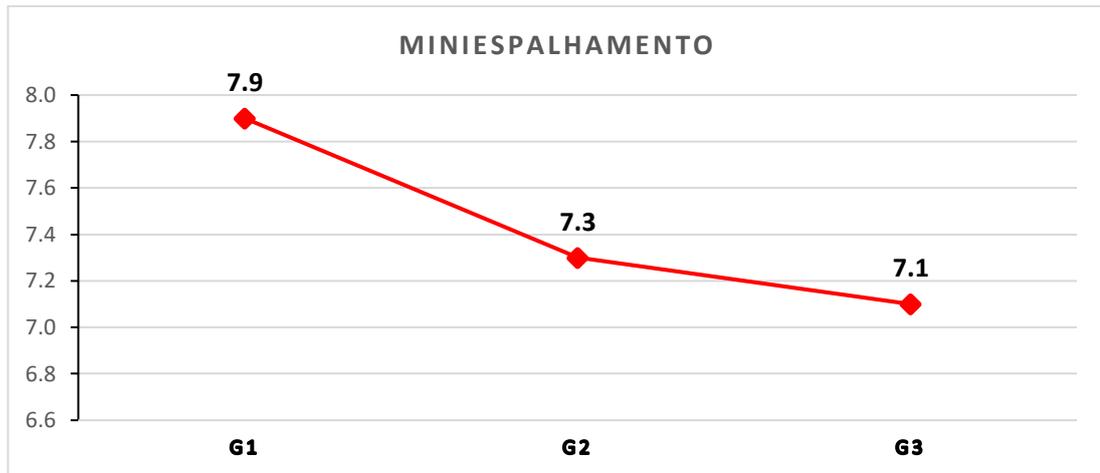
#### 4.2.1.1 Miniespalhamento

O mini-*slump* foi realizado imediatamente após a mistura. Desempenhou-se o procedimento deste ensaio somente nas pastas geopolimérica para obtenções de dados. Notou-se que os diâmetros de espalhamento foram reduzidos gradativamente como mostra a Tabela 10 e Figura 32, sendo o menor valor de índice de consistência para pasta G3.

Tabela 10 – Consistência das pastas geopoliméricas

Mistura	Consistência (cm)	Concentração do NaOH
G1	7,9	10 M
G2	7,3	10 M
G3	7,1	10 M

Figura 32 – Consistência das pastas geopoliméricas



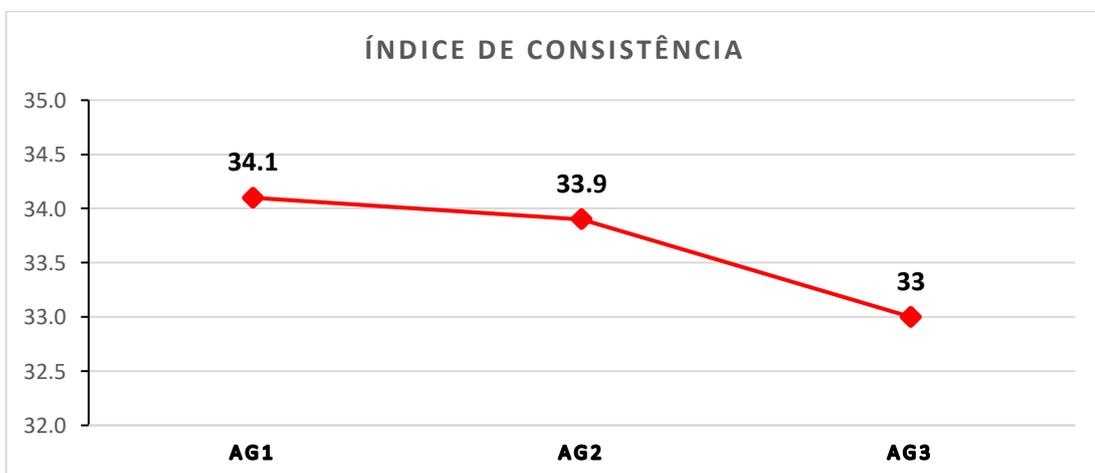
#### 4.2.1.2 Índice de Consistência

Os resultados do índice de consistência (método da Mesa de Consistência) estão apresentados na Tabela 11 e Figura 33, em que se observa maior diâmetro para AG1 com 34,1 cm com diminuição da viscosidade.

Tabela 11 – Consistência das argamassas geopoliméricas

Mistura	Consistência (cm)	Concentração do NaOH
AG1	34,1	10 M
AG2	33,9	10 M
AG3	33,0	10 M

Figura 33 – Consistência das argamassas geopoliméricas



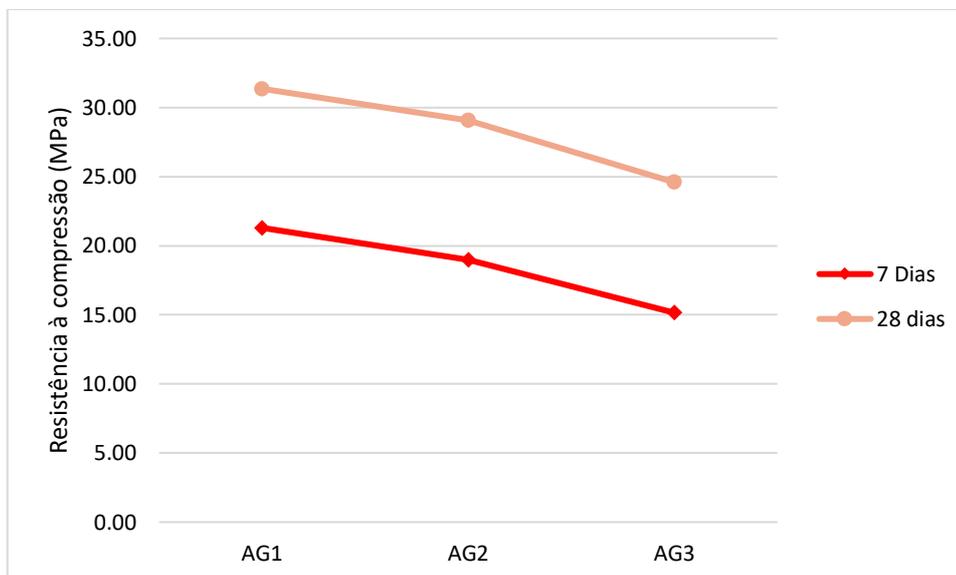
## 4.2.2. ESTADO ENDURECIDO

### 4.2.2.1 Resistência a Compressão

H. Djwantoro *et al.* (2005) afirma que a concentração de álcalis pode causar comportamento mecânico variável. O que difere de algumas observações anteriores, em que uma alcalinidade mais alta produz geopolímeros com maior resistência à compressão e rigidez. As possíveis razões para isso incluem: a viscosidade mais alta de soluções de concentração mais alta de NaOH dificulta a lixiviação de silício e alumínio, resultando em um efeito negativo no grau de reação de geopolimerização (CHINDAPRASIRT *et al.*, 2009); A concentração excessiva de OH das soluções de concentração mais alta de NaOH causa precipitação em gel de aluminossilicato em estágio muito inicial e, conseqüentemente, a geopolimerização é prejudicada, resultando em influência prejudicial nas propriedades mecânicas (KIATSUDA *et al.*, 2011); E acredita-se que a dissolução e reação incompletas da cerâmica vermelha causem variabilidade significativa nas propriedades mecânicas dos produtos finais. Portanto, a concentração de NaOH também é fundamental para afetar as propriedades mecânicas dos geopolímeros.

Os testes foram realizados em duas idades diferentes de argamassas de geopolímero, 7 e 28 dias são apresentadas na Figura 34. A ativação do metacaulim promoveu o ganho de resistência mecânica rápido, apresentando uma resistência média de 21,29 MPa após 7 dias de cura. A menor média de 7 dias foi 15,15 MPa alcançada para a mistura em que se utilizou 40% MK e 60% CV(AG3) como precursor de aluminossilicato. Quando o resíduo de CV foi substituído pelo MK, a força aumentou linearmente à medida que se acrescentou o MK. Assim, o geopolímero de referência baseado em MK (AG1) novamente mostrou valores ligeiramente superiores (em relação às demais misturas (AG2 e AG3), cerca de 6,14 – 2,31 MPa respectivamente entre AG1/AG2 e AG1/AG3. Tais resultados estão de acordo com os resultados encontrados por KAYA e SOYER-UZUN (2016) em que foram obtidas resistências à compressão próximas de 20 MPa após 7 dias de cura dos geopolímeros à base de MK.

Figura 34 – Resistência à compressão dos geopolímeros após 7 dias de cura.



As amostras AG1, AG2 e AG3 após 28 dias apresentaram valores médios de resistência à compressão próximos de 31,33 MPa; 29,02 MPa e 25,19 MPa, respectivamente. A mistura de AG1 quando comparada AG2, equivale a uma diferença de 2,28 MPa e em relação a AG1/AG3 de 6,76 MPa como mostra a Figura 34. Constatou-se que adição de CV ocasionou na redução do tempo de reação e organização das cadeias poliméricas.

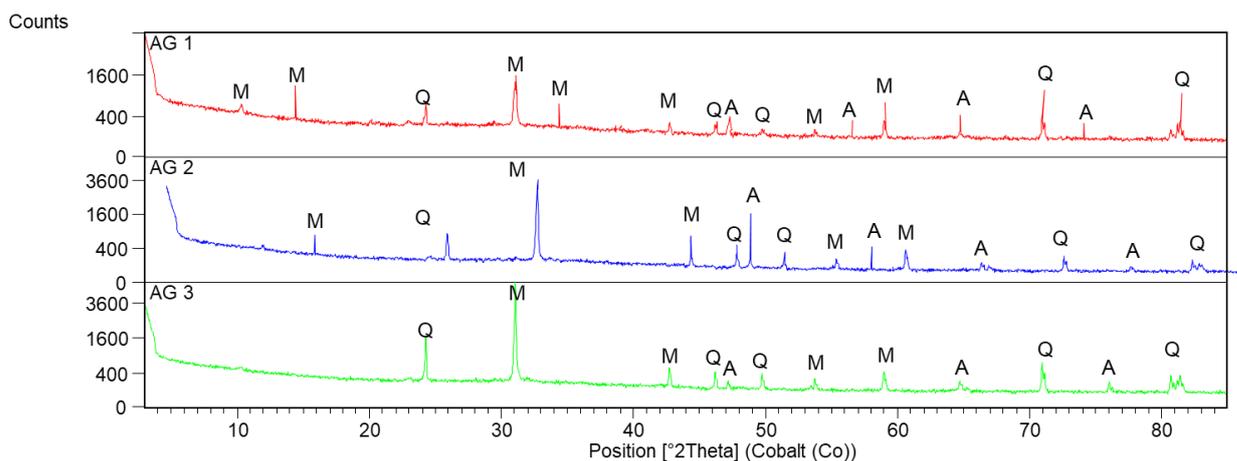
À medida que se aumenta a incorporação de cerâmica vermelha neste sistema, resulta-se em uma tendência decrescente quase monótona na resistência à compressão. As espécies de ferro originárias deste resíduo foram o principal fator de controle do desenvolvimento das propriedades estruturais e do comportamento mecânico. O fundamental papel dos teores de ferro no sistema era impedir a dissolução de matérias-primas na matriz geopolimérica. Isso foi confirmado pelos resultados de DRX e MEV e foi correlacionado com a tendência decrescente da resistência à compressão com o aumento do teor de CV.

#### 4.2.2.2 Difratomia de raios-X (DRX)

Os padrões mostram uma ampla reflexão relacionada ao alto conteúdo amorfo, como o observado para o AG1. No entanto, o centro dessa reflexão é deslocado para 31° devido a alterações na composição e estrutura quando o metacaulim é ativado pelas soluções de NaOH e NaSiO<sub>2</sub>. Este aluminossilicato alcalino amorfo é o produto

dominante. É possível observar no difratograma referente ao AG1 a presença de picos correspondentes às fases de quartzo (SiO<sub>2</sub>), muscovita [KAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>(OH,F)<sub>2</sub>] e anatásio (TiO<sub>2</sub>) com mostra a Figura 35.

Figura 35 – Difratogramas de raios X das amostras AG1, AG2 e AG3 utilizados na produção dos geopolímeros.



#### 4.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS

As argamassas foram analisadas mediante análises de MEV em amostras fraturadas, para acessar a sua microestrutura. As análises de MEV das argamassas geopoliméricas são mostradas na Figura 36, estas mostram a microestrutura dos geopolímeros para o sistema ativado com 10 mol de NaOH. A presença de vazios e microfissuras são evidenciados nas amostras obtidas à temperatura ambiente.

Foi possível observar que a matriz fabricada pela ativação de MK (**AG1**) exibiu a formação de um gel aluminossilicato (N-A-S-H), que foi o agente responsável pelo aumento da resistência mecânica, outrossim é por apresentar também uma morfologia densa e uniforme. SALEHI *et al.* (2017) verificou em suas pesquisas que a morfologia mais densa e uniforme atribui maior desempenho mecânico aos geopolímeros e, portanto, maior progresso na reação de geopolimerização. Analisando os resultados da análise quantitativa por EDS na Figura 37, constatou-se AG1 possui uma composição de sílica e alumina, tendo uma maior concentração de sílica e uma menor quantidade de alumina.

Figura 36 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do **AG1**: a) aumento 150x b) Aumento de 800x c) Ponto selecionado com aumento 2000x d) Aumento de 5000x

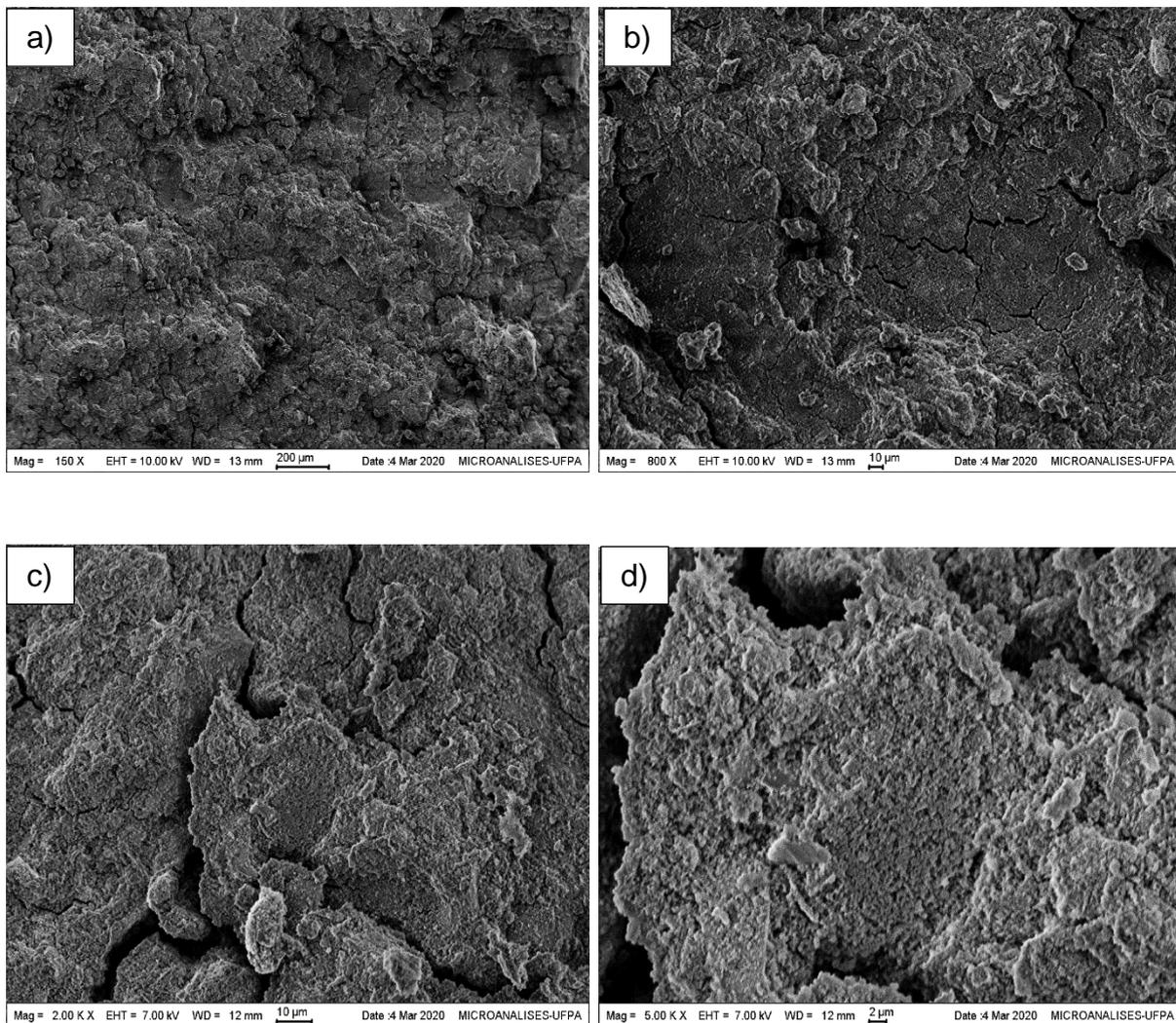
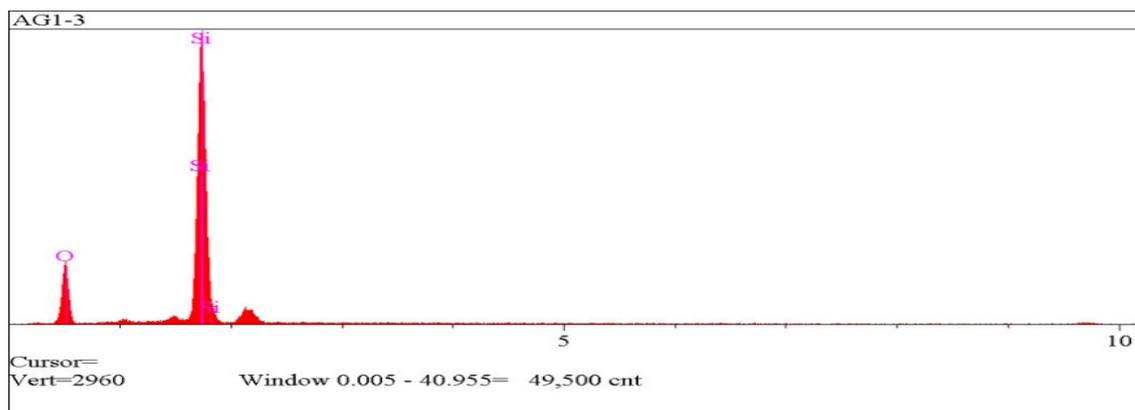
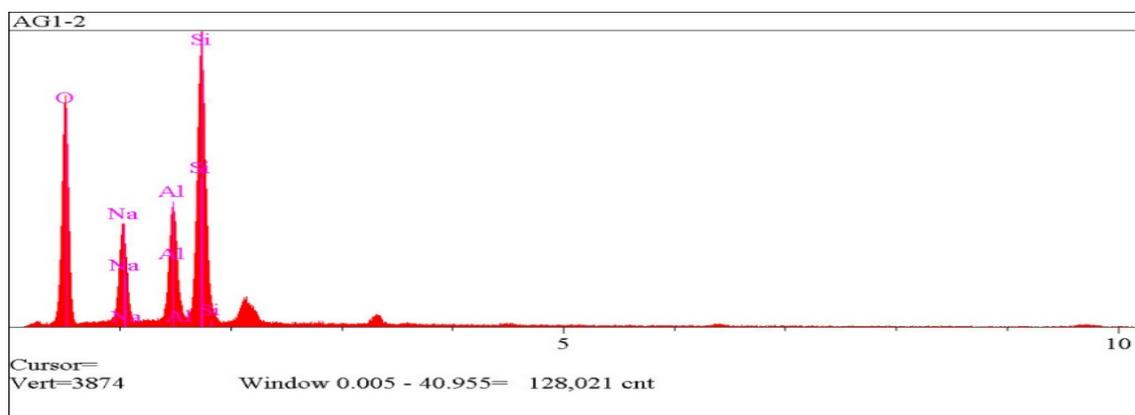
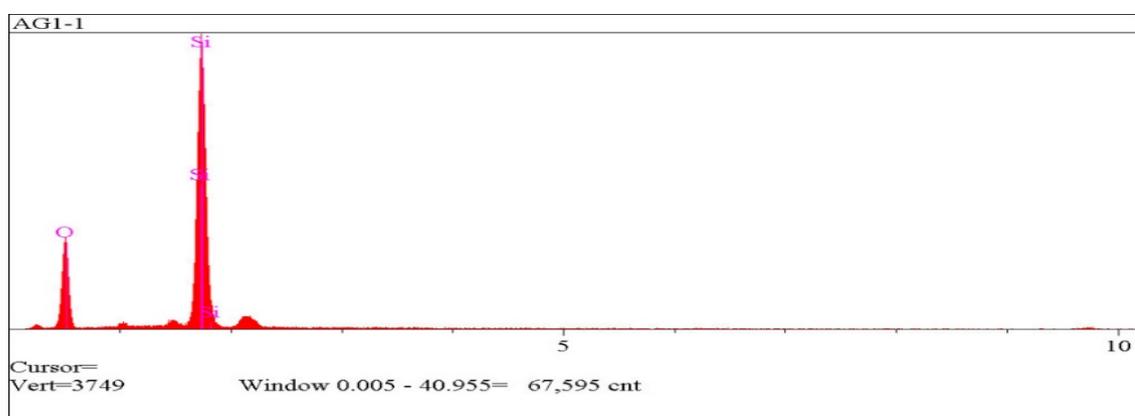
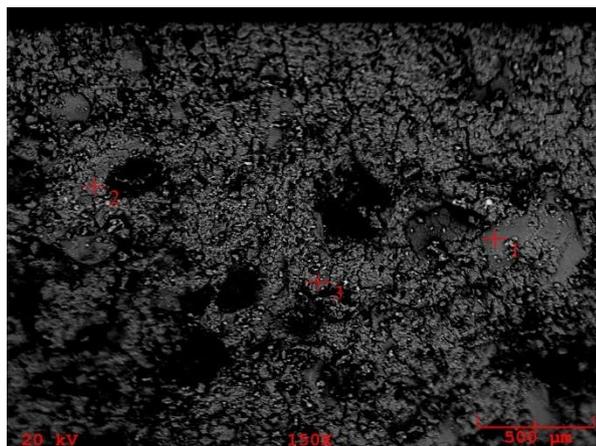
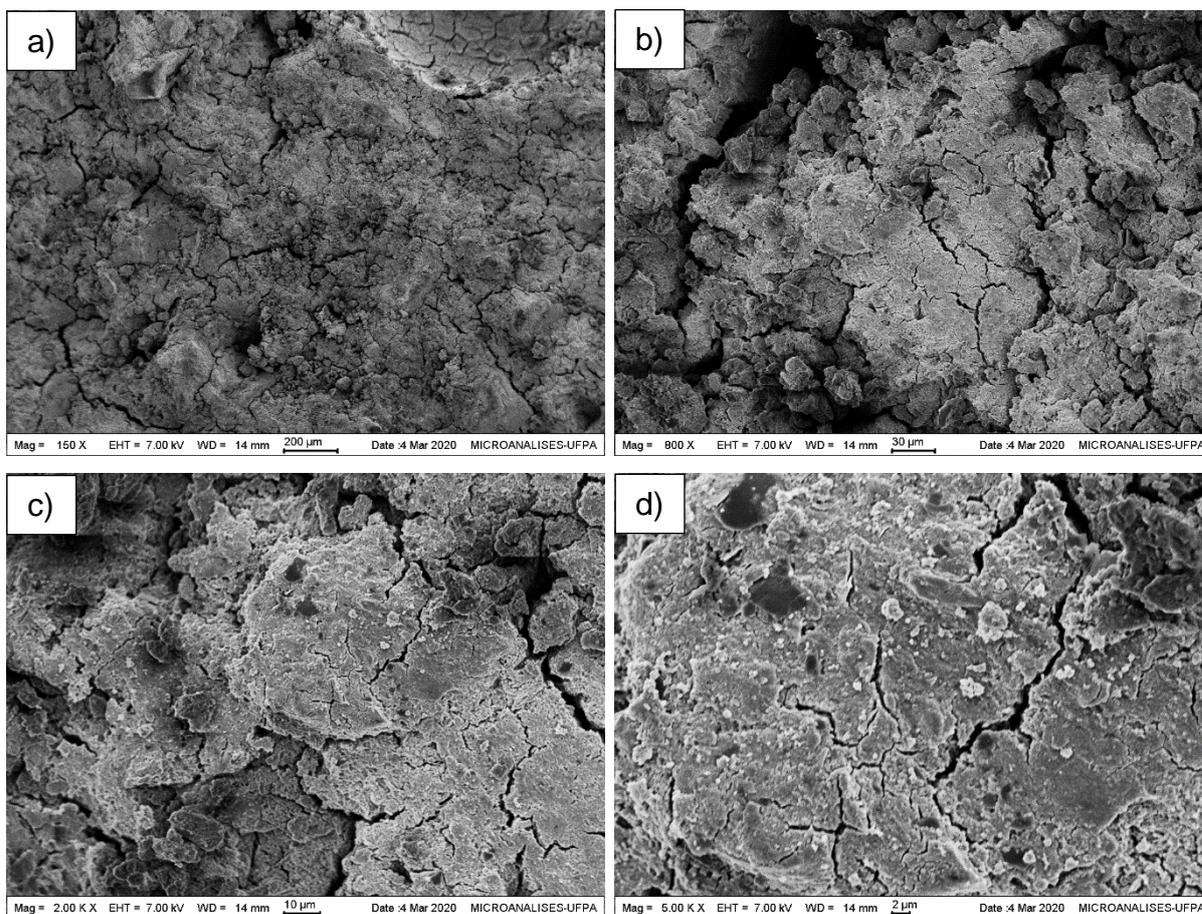


Figura 37 – Análise quantitativa por EDS, com regiões demarcadas



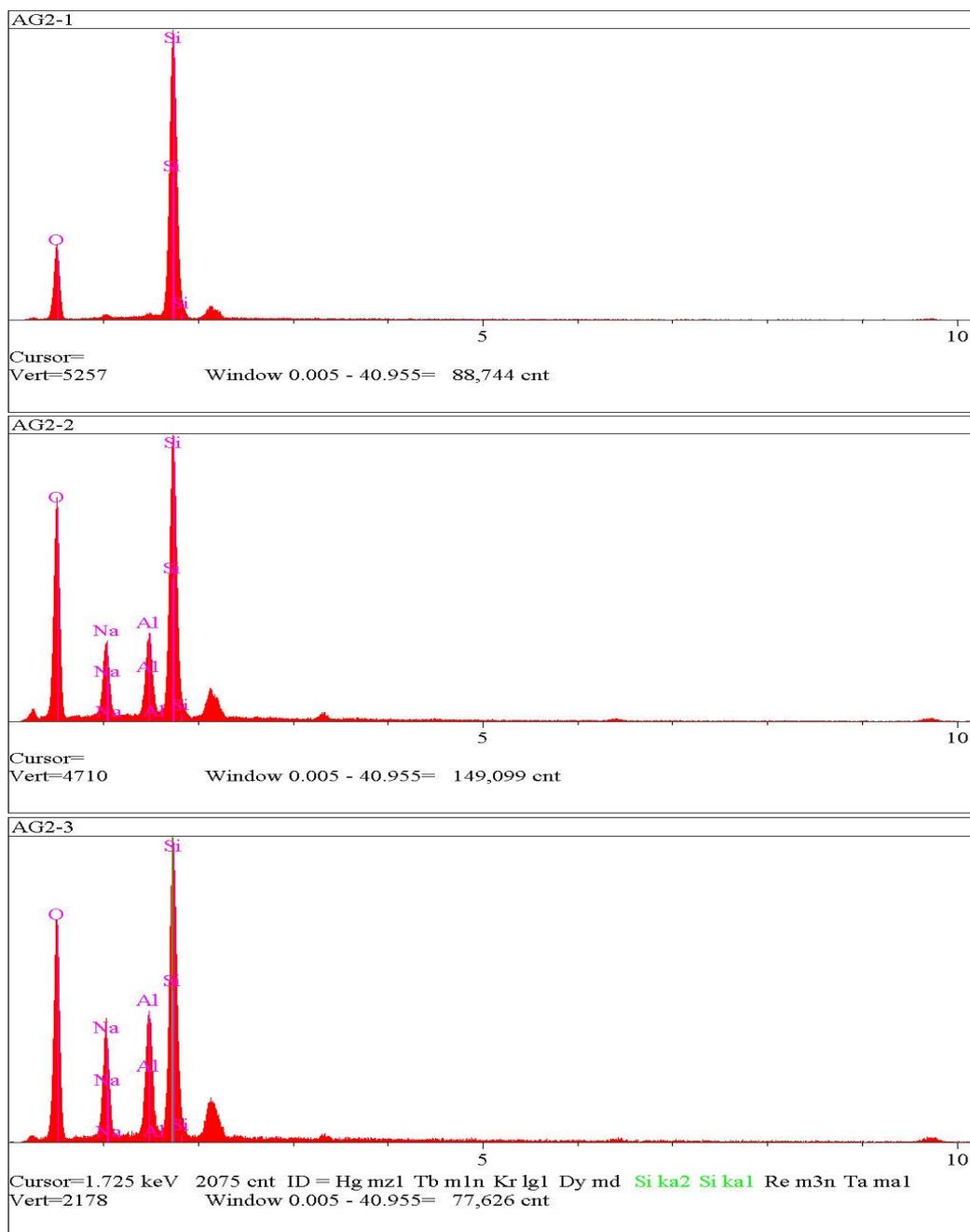
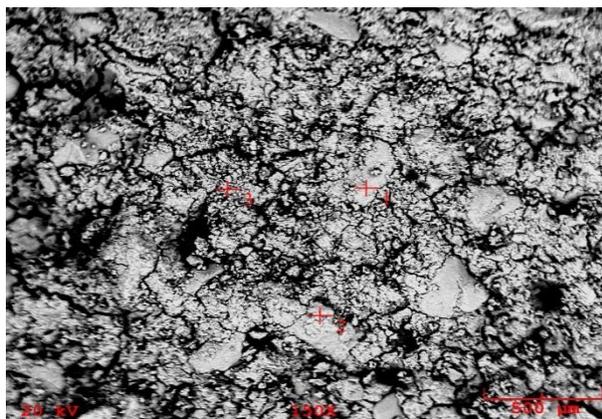
Para argamassas do tipo AG2 mostradas na Figura 38, revela a superfície da matriz multiforme e com o aparecimento de microtrincas, que podem se justificar devido ao aumento dos valores de absorção de água e da porosidade aparente. Estas transformações podem estar relacionadas com a baixa reatividade das partículas de cerâmica vermelha que diminuem a taxa reacional e posteriormente, tem-se o desenvolvimento de uma estrutura mais compacta e uniforme.

Figura 38 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do **AG2**: a) aumento 150x b) Aumento de 800x c) Ponto selecionado com aumento 2000x d) Aumento de 5000x



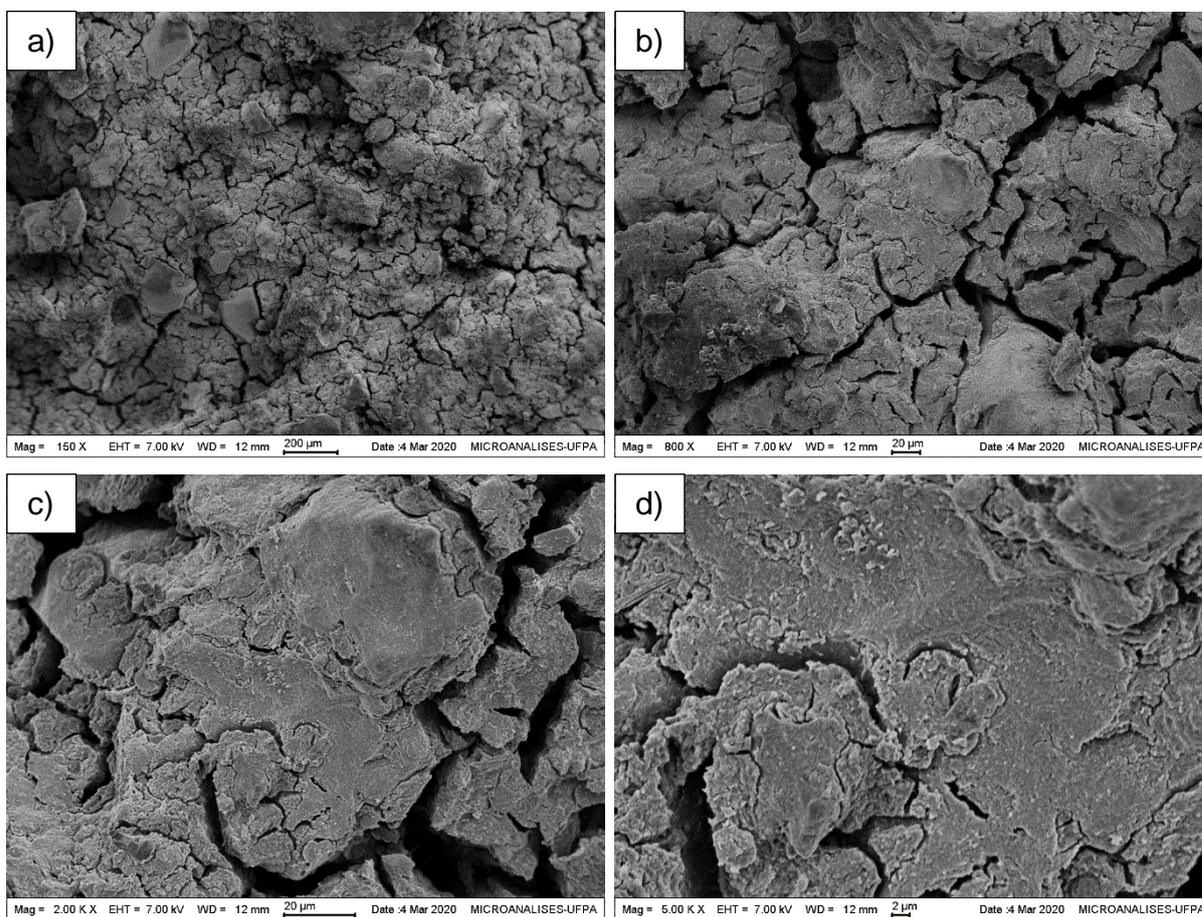
A Figura 39 apresenta micrografias com um aumento de 150x em 3 pontos e a análise quantitativa por EDS obtida da região demarcada, e verifica-se que a análise de EDS da amostra sintetizada com metacaulim e cerâmica vermelha apresenta os principais componentes químicos, entre eles, Si e Al com picos em uma maior intensidade, e os demais são: (Na, O).

Figura 39 – Análise quantitativa por EDS, com regiões demarcadas



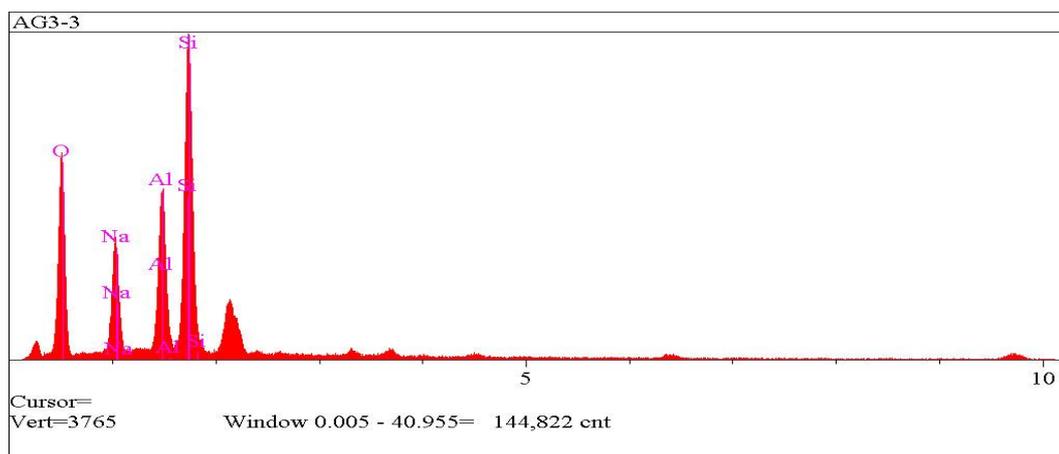
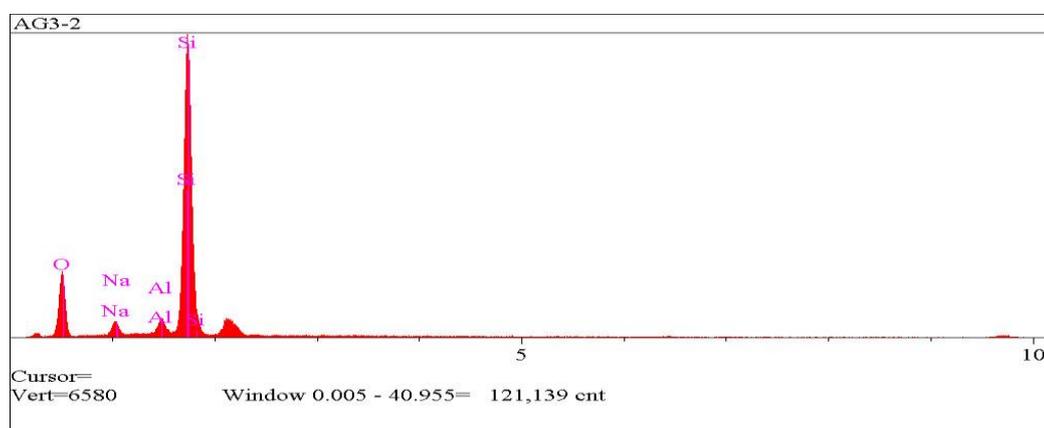
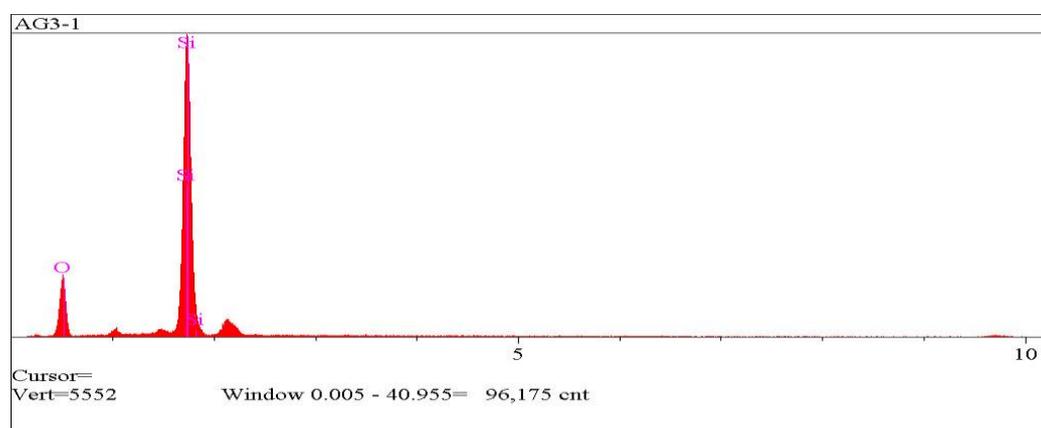
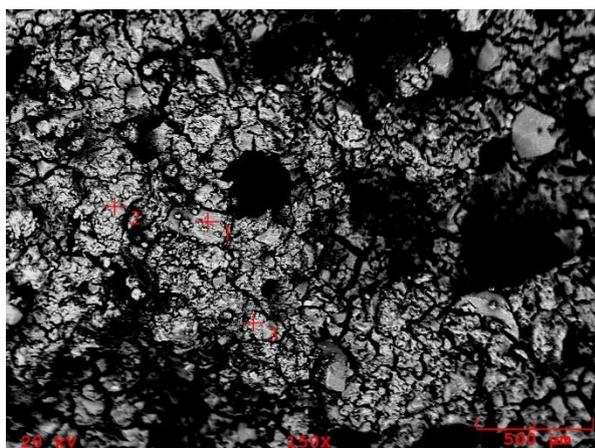
A Figura 40 confirma o estágio avançado da geopolimerização em amostras **AG3**. A reação com a solução alcalina para formar uma rede de gel particulado, característica dos geopolímeros de metacaulim, ocorreu na borda das partículas, envolvendo então toda a superfície. A diferença de viscosidade entre geopolímeros constituídos por MK e CV pode ser parcialmente atribuída às diferentes granulometrias dos precursores de aluminossilicato. O MK tem uma distribuição de partículas muito mais estreita que o CV, e seu maior tamanho de partícula é cinco vezes menor. Como resultado, o MK possui uma área específica maior e absorve mais água de mistura, o que causa uma redução na quantidade de fluido reológico.

Figura 40 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do **AG3**: a) aumento 150x b) Aumento de 800x c) Ponto selecionado com aumento 2000x d) Aumento de 5000x



No espectro do EDS da Figura 41 a presença do Al e do Si enfatiza o caráter alumínio silicato da reação de geopolimerização. A presença do Na no espectro é devido ao ativador a base de hidróxido de sódio.

Figura 41 – Análise quantitativa por EDS, com regiões demarcadas



## 5. CONCLUSÃO

Estabeleceu-se 03 (três) composições de geopolímeros a base de cerâmica vermelha e metacaulim para serem testados através de suas propriedades mecânicas e reológicas. Apresentaram como razões de Davidovits os valores 3,31; 4,24 e 5,66 para AG1, AG2 e AG3, respectivamente.

As argamassas foram obtidas com a proporção de 40% de areia do volume total. As propriedades mecânicas do geopolímero endurecido dependem da reatividade do precursor de aluminossilicato e, portanto, foram obtidas maiores resistências à compressão para mistura AG1 a qual possui a maior proporção significativa de MK. Isso implica dizer que a CV e MK tenham claramente um efeito sinérgico nas propriedades mecânicas do geopolímero. Através do MEV foi possível notar que a matriz fabricada pela ativação de MK (AG1) exibiu a formação de um gel aluminossilicato (N-A-S-H), que foi o agente responsável pelo aumento da resistência mecânica, outrossim é por apresentar também uma morfologia densa e uniforme. A menor média para idade 7 dias foi 15,15 MPa alcançada para a mistura AG3. A medição dos parâmetros referente a consistência revelou que a substituição da mistura de geopolímeros à base de MK pela CV afeta consideravelmente sua viscosidade plástica, apontando como menor diâmetro as argamassas geopoliméricas de AG3. E para tal mistura, tem-se como resultado valores de 7,1 cm para o ensaio de miniespalhamento e 33 cm para o ensaio de índice de consistência;

A técnica de DRX exibiu a confirmação da formação de redes de geopolímeros amorfos, como pode ser demonstrado no metacaulim que contém uma fase principalmente amorfa com uma estrutura de camada de alumínio distorcida, é mais reativo que o resíduo da CV e sofre dissolução rápida seguida pela gelificação imediata de oligômeros de aluminossilicato, resultando em um aumento gradual no estresse de escoamento. Quanto mais CV é usado na mistura inicial, mais adiada é a evolução do estresse de rendimento que pode ser observado. A pesquisa conclui que ficou comprovado que se tratando restritivamente de trabalhabilidade, as misturas de geopolímeros à base de MK pode ser melhorada por mistura prolongada ou pela substituição parcial de MK por CV. A análise microestrutural mostrou que a proporção de matéria amorfa aumentou durante a geopolimerização de CV, embora o resíduo de CV seja menos reativo que o MK. Isto significa que parte da fase cristalina da CV é submetida a dissolução alcalina e participa do processo de geopolimerização.

## REFERÊNCIAS

ABNT, N. B. R. 5739: **Concreto—Ensaio de compressão de Corpos-de-prova Cilíndricos**. Rio de Janeiro, 2007.

ABUBAKAR, Muazu; BASHEER, Uday; AHMAD, Norhayati. **Mesoporosity, thermochemical and probabilistic failure analysis of fired locally sourced kaolinitic clay**. Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, v. 24, n. 1, p. 81-88, 2017.

AÏTCIN, P.-C. **Portland cement**. In: Science and Technology of Concrete Admixtures. Woodhead Publishing, 2016. p. 27-51.

API, R. P. 10B-2. **Recommended Practice for Testing Well Cements**, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto** – Determinação da resistência à tração na flexão em corpos de prova prismáticos. NBR 12142. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13276: **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos**: preparo da mistura e determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 65: **Cimento Portland** – Determinação dos tempos de pega-método de ensaio. 2002.

AZEVEDO, AG de S. *et al.* **Produção de geopolímeros à base de cinza volante usando soluções ativadoras com diferentes composições de Na<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>**. Cerâmica, v. 63, n. 366, p. 143-151, 2017.

BARBOZA, Lucas da Silva. **Estudo sobre o impacto da redução do consumo de cimento no comportamento mecânico do concreto autoadensável**. 2016.

BATTAGIN, Arnaldo Forti. **Cimento Portland**. Concreto: ciência e tecnologia. São Paulo: IBRACON, p. 185-232, 2011.

BRITO, E. M. **Avaliação das propriedades químicas e tecnológicas de argilas da região meio norte do Brasil como potencial na utilização de formulações para a**

**fabricação de telhas prensadas em cerâmica vermelha.** In: 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica. p.8, 2016.

CALDARONE, Michael A.; GRUBER, Karen A.; BURG, Ronald G. **High reactivity metakaolin (HRM):** a new generation mineral admixture for high performance concrete. *Concrete International*, v. 16, n. 11, p. 37-41, 1994.

CASTRO, A. L. *et al.* **Caracterização de cimentos compostos com resíduo da indústria de cerâmica vermelha** (Characterization of blended cements with red clay industry waste). *Cerâmica*, v. 63, p. 65-76, 2017.

CECEL, R. T. *et al.* **Consumo de aditivo superplastificante em diferentes cimentos e a eficiência dos ligantes.** *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, v. 12, n. 6, p. 1260-1287, 2019.

CHARMAS, Barbara *et al.* **Characterization of Multimodal Silicas Using TG/DTG/DTA, Q-TG, and DSC Methods.** *Colloids and Interfaces*, v. 3, n. 1, p. 6, 2019.

CHINDAPRASIRT, Prinya *et al.* **Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers.** *Waste management*, v. 29, n. 2, p. 539-543, 2009.

DAVIDOVITS, Joseph. **Chemistry of geopolymeric systems, terminology.** In: *Geopolymer*. sn, 1999. p. 9-39.

DAVIDOVITS, Joseph. **False values on CO2 emission for geopolymer cement/concrete published in scientific papers.** *Technical Paper*, v. 24, 2015.

DAVIDOVITS, Joseph. **Geopolymer chemistry and properties.** In: *Geopolymer*. p. 25-48. 1988.

DAVIDOVITS, Joseph. **Geopolymers: inorganic polymeric new materials.** *Journal of Thermal Analysis and calorimetry*, v. 37, n. 8, p. 1633-1656, 1991.

DAVIDOVITS, Joseph. **years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs.** In: *Geopolymer 2002*

Conference. Saint-Quentin, France; Melbourne, Australia: Geopolymer Institute, p. 29. 2002.

DAVIDOVITS, Joseph. **Geopolymer chemistry and applications**. Geopolymer Institute, 2008.

DEB, Partha Sarathi; NATH, Pradip; SARKER, Prabir Kumar. **The effects of ground granulated blast-furnace slag blending with fly ash and activator content on the workability and strength properties of geopolymer concrete cured at ambient temperature**. *Materials & Design (1980-2015)*, v. 62, p. 32-39, 2014.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Relatório Anual de Lavra 2016, ano base 2015**. Software de acesso interno. Inédito.

DUXSON, P. *et al.*, **Geopolymer technology**: the current state of the art, *J. Mater. Sci.* p. 2917– 2933. 2007.

EL-GAMAL, S. M. A. *et al.* **Ceramic waste as an efficient material for enhancing the fire resistance and mechanical properties of hardened Portland cement pastes**. *Construction and Building Materials*, v. 154, p. 1062-1078, 2017.

GAGG, Colin R. **Cement and concrete as an engineering material**: an historic appraisal and case study analysis. *Engineering Failure Analysis*, v. 40, p. 114-140, 2014.

GARCIA, E. *et al.* **Avaliação da atividade pozolânica dos resíduos de cerâmica vermelha produzidos nos principais polos ceramistas do Estado de S. Paulo**. *Cerâmica*, v. 61, n. 358, p. 251-258, 2015.

GEO-POL CIMENTO GEOPOLIMÉRICO. Webinar Primavera 2014: **Princípios básicos da ciência geopolimérica**. 30 p. Disponível em: <<http://www.geopolymer.com.br/>>. Acesso em: 27 Agosto de 2019.

GUO, Xiaolu; SHI, Huisheng; WEI, Xue. **Pore properties, inner chemical environment, and microstructure of nano-modified CFA-WBP (class C fly ash-waste brick powder) based geopolymers**. *Cement and Concrete Composites*, v. 79, p. 53-61, 2017.

HAJJAJI, W. *et al.* **Composition and technological properties of geopolymers based on metakaolin and red mud.** *Materials & Design (1980-2015)*, v. 52, p. 648-654, 2013.

HARDJITO, Djwantoro *et al.* **On the development of fly ash-based geopolymer concrete.** *Materials Journal*, v. 101, n. 6, p. 467-472, 2004.

HU, Nanjie *et al.* The influence of alkali activator type, curing temperature and gibbsite on the geopolymerization of an interstratified illite-smectite rich clay from Friedland. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 386-393, 2017.

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

JUNAID, M. Talha; KAYALI, Obada; KHENNANE, Amar. **Response of alkali activated low calcium fly-ash based geopolymer concrete under compressive load at elevated temperatures.** *Materials and Structures*, v. 50, n. 1, p. 50, 2017.

KAVITHA, O. R. *et al.* **Fresh, micro-and macrolevel studies of metakaolin blended self-compacting concrete.** *Applied Clay Science*, v. 114, p. 370-374, 2015.

KAYA, Kardelen; SOYER-UZUN, Sezen. **Evolution of structural characteristics and compressive strength in red mud–metakaolin based geopolymer systems.** *Ceramics International*, v. 42, n. 6, p. 7406-7413, 2016.

KHATIB, Jamal M.; BAALBAKI, Oussama; ELKORDI, Adel A. **Metakaolin.** In: *Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete*. Woodhead Publishing, 2018. p. 493-511.

L. Zhang. **Production of bricks from waste materials – a review** *Constr. Build. Mater.*, 47 (2013), pp. 643-655

LI, Xuerun *et al.* **Stability of tricalcium silicate and other primary phases in Portland cement clinker.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 5, p. 1954-1964, 2014.

LIVI, Carolina Noda *et al.* **Desenvolvimento de pasta de geopolímeros a base de cinza volante e hidróxido de sódio.** 2013.

LONGHI, Márlon Augusto. **Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo.** 2015.

MACEDO, R. S. *et al.* **Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha.** Cerâmica, v. 54, n. 332, p. 411-417, 2008.

MACKENZIE, K. J. D.; WELTER, M. **Geopolymer (aluminosilicate) composites: synthesis, properties and applications.** In: Advances in Ceramic Matrix Composites. Woodhead Publishing, 2014. p. 545-568.

MARTIN, Antonia *et al.* **Mechanical behaviour at high temperature of alkali-activated aluminosilicates (geopolymers).** Construction and Building Materials, v. 93, p. 1188-1196, 2015.

MEFTAH, Mahdi *et al.* **Intrinsic parameters involved in the synthesis of metakaolin based geopolymer: Microstructure analysis.** Journal of Alloys and Compounds, v. 688, p. 946-956, 2016.

MEHTA, P. Kumar; MONTEIRO, Paulo JM. **Concreto: Microestrutura. Propriedades e Materiais,** 2ª Ed., IBRACON, São Paulo, 2014.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Anuário estatístico do setor de transformação de não metálicos.** Brasília: 2017

NATH, S. K.; KUMAR, Sanjay. **Role of particle fineness on engineering properties and microstructure of fly ash derived geopolymer.** Construction and Building Materials, v. 233, p. 117294, 2020.

OLIVIA, M.; SARKER, P.; NIKRAZ, H. **Water Penetrability of Low Calcium Fly Ash Geopolymer Concrete.** Conference on Constitution and Building Technol International. p. 15. 2014.

PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S.; GOMES, JP Castro. **Utilization of mining wastes to produce geopolymer binders.** In: Geopolymers. Woodhead Publishing, 2009. p. 267-293.

PALOMO, M.T.; BLANCO-VARELA, M.L.; GRANIZO, F.; PUERTAS, T.; VAZQUEZ, M.W.(1999). **Chemical stability of cementitious materials on metakaolin**. Cem. Concr. Res. v.29, n.7, p. 997–1004, 1999.

PROVIS, John L. **Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?**. Materials and Structures, v. 47, n. 1-2, p. 11-25, 2014.

PUERTAS, F. *et al.* **Ceramic wastes as raw materials in Portland cement clinker fabrication: characterization and alkaline activation**. Materiales de Construcción, v. 56, n. 281, p. 73-84, 2006.

RATTANASAK U.; CHINDAPRASIR, P.T. **Influence of NaOH Solution on the Synthesis of Fly Ash Geopolymer**. Minerals Engineering. v .22, n. 12. 2014.

REICHERT, B.; SOUZA, M. A. **IMPACTO DA VOLATILIDADE NO PREÇO DO CIMENTO PORTLAND**. Exacta, v. 18, n. 3, 2020.

REIG, L. *et al.* **Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste**. Construction and Building Materials, v. 43, p. 98-106, 2013.

SABIR, B. B.; WILD, S.; KHATIB, J. M. **On the workability and strength development of metakaolin concrete**. Concrete for environmental enhancement and protection, p. 651-656, 1996.

SALEHI, S., KHATTAK, M. J., BWALA, A. H., *et al.*, “**Characterization, morphology and shear bond strength analysis of geopolymers: Implications for oil and gas well cementing applications**”, Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 38, pp .323-332. 2017.

SALIH, M. A.; ABANG, A. A. A.; FARZADNIA, N. **Characterization of mechanical and microstructural properties of palm oil fuel ash geopolymer cement paste**. Constr Build Mater. v.65, p. 592–603. 2014

SANZ, María Criado. **Nuevos materiales cementantes basados en la activación alcalina de cenizas volantes caracterización de geles NASH en función del contenido de sílice soluble: efecto del Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**. 2007. Tese de Doutorado. Universidad Autónoma de Madrid.

SIDDIQUE, Rafat; CACHIM, Paulo. **Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete**: Characterisation, Properties and Applications. Woodhead Publishing, 2018.

SILVERSTRIM, T. **Microstructure and properties of chemically activated fly ash concrete**. In: Fuel and Energy Abstracts. 1997. p. 319.

ŠKVÁRA, FRANTIŠEK *et al.* **A weak alkali bond in (N, K)-A-S-H gels**: evidence from leaching and modeling. *Ceramics–Silikáty*, v. 56, n. 4, p. 374-382, 2012.

SOMNA K, JATURAPITAKKUL C, KAJITVICHYANUKUL P, CHINDAPRASIRT P. **NaOH activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature**. *Fuel* 2011;90(6):2118–24.

WEIL, M.; DOMBROWSKI, K.; BUCHWALD, A. **Life-cycle analysis of geopolymers**. In: *Geopolymers*. Woodhead Publishing, 2009. p. 194-210

ZAWRAH, M. F. *et al.* **Recycling and utilization assessment of waste fired clay bricks (Grog) with granulated blast-furnace slag for geopolymer production**. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 103, p. 237-251, 2016.