



Luis Felipe Alencar Brandão

**Influência da temperatura de síntese do
metacaulim para uso em pastas
geopoliméricas**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Instituto de Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil

Dissertação orientada pelo Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço
Coorientada pelo Prof. Dr. Alisson Clay Rios da Silva.

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



Luis Felipe Alencar Brandão

Influência da temperatura de síntese do metacaulim para uso em pastas geopoliméricas

Dissertação de Mestrado

Exame de Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço
Coorientador: Prof. Dr. Alisson Clay Rios da Silva

Belém
Dezembro de 2022

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Luis Felipe Alencar Brandão.

TÍTULO: Influência da temperatura de síntese do metacaulim para uso em pastas geopoliméricas.

GRAU: Mestre DATA: sexta-feira, 9 de dezembro de 2022

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.

Luis Felipe Alencar Brandão.

Ananindeua - 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)

B817i Brandão, Luis Felipe Alencar.
Influência da temperatura de síntese do metacaulim para uso
em pastas geopoliméricas / Luis Felipe Alencar Brandão.
— 2022.
xiii, 67 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço
Coorientador(a): Prof. Dr. Alisson Clay Rios da Silva
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, Belém, 2022.

1. Geopolímero. 2. Metacaulim. 3. Ativação Alcalina.
4. Caulim. I. Título.

CDD 691.9

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SÍNTESE DO METACaulim PARA USO EM PASTAS GEOPOLIMÉRICAS

AUTOR:

LUIS FELIPE ALENCAR BRANDÃO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À BANCA EXAMINADORA APROVADA PELO COLEGIADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL DO INSTITUTO DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, COMO REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL NA ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL.

APROVADO EM: 09/12/2022.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço
Orientador (UFPA)



Prof. Dr. Antônio Eduardo Bezerra Cabral
Membro Externo (UFC)

Prof. Dr. Adelson Bezerra de Medeiros
Membro Externo (UFPA)



Prof. Dr. Alisson Clay Rios da Silva
Membro Externo (UFPA)



Profa. Dra. Luciana de Nazaré Pinheiro Cordeiro
Membro Interno (UFPA)

Visto:



Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço
Coordenador do PPGEC / ITEC / UFPA

Dedico ao meu avô José de Alencar e à Zafira (*in memoriam*)

“O estabelecimento do concreto, é no seu interior, uma engenhosa peça de química” (Mark Miodownik)

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar aos membros das instituições (UFPA, IFRO, UFAM, UNIFESSPA) que se fizeram presentes durante minha pós-graduação.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcelo Picanço pelo desprendimento de tempo e recursos voltados à minha pesquisa. Ainda falando dos professores do PPGEC, agradeço enormemente à Prof.^a Dr.^a Luciana Cordeiro, por me fazer compreender diversos aspectos dos materiais que eu jamais entenderia. Professores do programa como Ricardo, Pompeu, Mariana e Denio também foram fundamentais no processo de entendimento de diversos aspectos da engenharia civil, disponibilização de tempo, equipamentos e materiais. Obrigado a todos vocês.

Agradeço ao Prof. Dr. Alisson Clay devido aos ensinamentos acerca do tema, ensinamentos e disponibilização de laboratório. E a todo seu grupo de pesquisa, colegas de mestrado, graduação e ao técnico Alex Modesto. Dentro deste grupo, destaco o agradecimento especial a Avener Andrade, que também participou imensamente da realização desta pesquisa, fundamentalmente no que tange a informações sobre moldagem, preparo de amostras e informações que permeiam à pesquisa.

Aos professores Deibson e Emerson, por ceder espaço, tempo e diversão em suas salas no LAMPS e LABCAT. Incluo também agradecimentos aos seus alunos: Andreza, Rian, Maria, Leandro, Larissa e Antônio.

Agradeço também aos meus colegas de PPGEC durante essa jornada, Mário, Diogo, Lucas, Sabino e em especial Aedjota, que foi fundamental para todo o estudo aqui feito, auxiliando no entendimento do tema, formulações e ensaios. Colegas de curso que tornaram as disciplinas um pouco mais fáceis e divertidas com bom humor e seriedade quando necessário.

Obrigado também ao antigo grupo de discussões da graduação FACTH e seu grupo anexo KRACK, que finalmente alcançou o primor em discussões sobre usos de pronomes de tratamento e a neutralidade.

Devo agradecer ao técnico laboratorial do Campus Ananindeua, Jhonny, por ceder o espaço que necessitei e indicar o que devia fazer para conseguir realizar meu ensaio. Obrigado de novo. E também aos monitores do laboratório de Química, Bruna, Carol, Jamily e Anderson, que propiciaram a realização de alguns dos

ensaios mais demorados, tanto ajudando com conhecimentos quanto com bom humor.

Aos colegas do PPGEQ, Carlos Eduardo, e PRODERNA, Mailson Batista pelo apoio quando necessitei de auxílio. Colegas como Leo, Rodrigo Marinho e Mariana foram essenciais durante os procedimentos que realizei nos seus laboratórios.

Gostaria de agradecer também a minha mãe, Fernanda, minha irmã, Dany, e padasto, Dennis por me prover amparo quando necessitei durante essa jornada.

Agradeço também a minha namorada, Camila, e sua família, por me fazer perseverar durante esse período tão conturbado. E devo homenagear a Zafirinha, que foi tão importante no período que estive com a gente, obrigadão “menha felia”.

E agradeço a todos não mencionados aqui, mas que se fizeram fundamentais ao processo como um todo.

RESUMO

BRANDÃO, L. F. A. **Influência da temperatura de síntese do metacaulim para uso em pastas geopoliméricas.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil, 2022.

Geopolímeros são um tipo de cimento álcali-ativado, compostos por um ou mais precursores (fontes de aluminossilicatos), em geral o metacaulim, e uma solução ativadora alcalina. Esse tipo de cimento é conhecido por ter baixas emissões de carbono e alto ganho de resistência inicial, além de poder incorporar diversos resíduos industriais em sua estrutura e também ser compatível para criação de concretos reforçados ou não. Diante disso, este trabalho se propõe a estudar a influência da temperatura de processamento do caulim para sua transformação em metacaulim, além de avaliar a melhor proporção de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre a faixa de 3,5, 4 e 4,5 no que tange à resistência à compressão. Para tal, foram usados caulim de procedência comercial como matéria prima para a produção do precursor, soluções à base de silicato de sódio e hidróxido de sódio como ativador alcalino. O caulim foi processado em 3 temperaturas distintas (550 °C, 650 °C e 750 °C), originando 3 precursores diferentes, MK-550, MK-650 e MK-750, respectivamente. A partir disso houve a confecção de corpos de prova cilíndricos para avaliação da resistência à compressão da pasta de geopolímeros. E combinando com a avaliação dos 3 teores de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 9 pontos de análise foram estabelecidos. Por meio da difratometria (DRX), é possível notar que houve a amorfização plena do caulim em 750 °C. E ao ensaiar os corpos de prova com cura por 7 dias em temperatura ambiente, foi constatado que a melhor formulação se deu para $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$, com 25,2 MPa. Após uma redução no teor de água total do sistema, houve o aumento de resistência para 46 MPa aos 7 dias e ao aguardar-se 28 dias para a cura desta série, foi notada uma redução para 29 MPa, possivelmente correlata aos excessos de álcalis. Ensaio complementares mostram que a absorção de água e porosidade do material está em 40 % e 48 % respectivamente. Conclui-se que ao calcinar caulim na temperatura de 750 °C é possível produzir um precursor para geopolímeros de boa resistência, sendo mais econômico energeticamente do que o usual da literatura pesquisada.

Palavras-chave: Geopolímero, Metacaulim, Ativação Alcalina, Caulim.

ABSTRACT

BRANDÃO, L. F. A. **Influence of metakaolin synthesis temperature for use in geopolymeric pastes.** Master's Thesis, Graduate Program in Civil Engineering, Institute of Technology, Federal University of Pará, Belém, Pará, Brazil, 2022.

Geopolymers are a type of alkali-activated cement, composed of one or more precursors (sources of aluminosilicates), in general metakaolin, and an alkaline activating solution. This type of cement is known to have low carbon emissions and high initial strength gain, besides being able to incorporate several industrial wastes in its structure and also be compatible for the creation of reinforced concrete or not. Therefore, this work aims to study the influence of kaolin processing temperature for its transformation into metakaolin, in addition to evaluating the best proportion of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ between the range of 3.5, 4 and 4.5 regarding compressive strength. For this purpose, kaolin of commercial origin was used as raw material for the production of the precursor, solutions based on sodium silicate and sodium hydroxide as an alkaline activator. The kaolin was processed at 3 different temperatures (550 °C, 650 °C and 750 °C), originating 3 different precursors, MK-550, MK-650 and MK-750, respectively. From this, cylindrical specimens were made to evaluate the compressive strength of the geopolymer paste. And by combining with the evaluation of the 3 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ contents, 9 analysis points were established. Through diffractometry (XRD), it is possible to notice that there was full amorphization of the kaolin at 750 °C. And when rehearsing the test specimens with cure for 7 days at room temperature, it was found that the best formulation was for $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.0$, with 25.2 MPa. After a reduction in the total water content of the system, there was an increase in resistance to 46 MPa at 7 days and when waiting 28 days for the cure of this series, a reduction was noticed to 29 MPa, possibly related to alkali excesses. Further tests show that the water absorption and porosity of the material is 40 % and 48 % respectively. It is concluded that by calcining kaolin at 750 °C it is possible to produce a precursor for geopolymers of good resistance, being more economical energetically than usual in the literature researched.

Keywords: Alkaline Activation, Geopolymer, Metakaolin, Kaolin.

SUMÁRIO

Capítulo	Página
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. JUSTIFICATIVA	2
1.2. OBJETIVOS	3
1.2.1. Objetivo Geral	3
1.2.2. Objetivos Específicos.....	4
1.3. DELIMITAÇÕES.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS E GEOPOLÍMEROS	5
2.1.1. Materiais Álcali-Ativados.....	5
2.1.2. Geopolímeros	7
2.2. MATÉRIAS-PRIMAS DOS GEOPOLÍMEROS	11
2.2.1. Introdução.....	11
2.2.2. Caulim e metacaulinita.....	12
2.2.1.1. Metacaulinita como constituinte precursor dos geopolímeros	16
2.2.1.2. Influência da temperatura de calcinação do metacaulim em geopolímeros	17
2.2.3. Ativador alcalino	20
2.3. PARÂMETROS DE DOSAGEM DOS GEOPOLÍMEROS.....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	25
3.2. MATERIAIS	27
3.2.1. Precursores	27
3.2.2. Ativador alcalino	29
3.3. PREPARO E FORMULAÇÕES DOS GEOPOLÍMEROS.....	29
3.3.1. Formulações iniciais	33
3.4. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO	36
3.4.1. Fluorescência de Raios X (FRX)	38
3.4.2. Difração de Raios X (DRX)	38
3.4.3. Índice de atividade pozolânica do metacaulim.....	38

3.4.4. Resistência à Compressão	39
3.4.5. Densidade dos Geopolímeros	40
3.4.6. Absorção de Água, Índice de Vazios e Massa Específica	40
3.4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	41
4. APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	42
4.1. PROPRIEDADES DO MATERIAL PRECURSOR	42
4.1.1. Fluorescência de raios x (FRX)	42
4.1.2. Difração de raios-x (DRX).....	43
4.1.3. Índice de atividade pozolânica (IAP - Chapelle Modificado)	44
4.1.4. Morfologia do caulim e do metacaulim.....	46
4.2. FORMULAÇÕES E RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS GEOPOLÍMEROS	47
4.2.1. Ensaios de resistência à compressão aos 7 dias	47
4.2.2. Ensaio de resistência à compressão da formulação ajustada	49
4.3. PROPRIEDADES COMPLEMENTARES	50
4.3.1. Densidade da pasta.....	51
4.3.2. Massa Específica, Índice de vazios e Absorção de água	51
4.3.3. Morfologia na superfície de fratura no geopolímero	52
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	54
5.1. CONCLUSÕES.....	54
5.2. RECOMENDAÇÕES PARA OUTROS TRABALHOS	55
6. REFERÊNCIAS	56

Lista de Tabelas

Tabela	Página
Tabela 1 - Proporções de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com base no metacaulim como precursor.	16
Tabela 2 - Melhores proporções para óxidos em geopolímeros.....	17
Tabela 3 - Correlação entre temperatura de calcinação do caulim e resistência à compressão	19
Tabela 4 - Nomenclatura de monômeros inorgânicos	23
Tabela 5 - Nomenclatura das séries de geopolímeros	26
Tabela 6 - Especificações da Mufla.....	28
Tabela 7 - Composição usada neste trabalho	32
Tabela 8 - Estudo das variáveis durante a fabricação para estabelecer a metodologia ideal	34
Tabela 9 - Compilado de ensaios de caracterização neste trabalho	37
Tabela 10 - Resultado do FRX do caulim com a composição química percentual em quantidade de óxidos.	42
Tabela 11 - O resultado dos ensaios de para determinação de atividade pozolânica, medida indireta de reatividade do metacaulim por consumo de hidróxido de cálcio por material pozolânico.....	44
Tabela 12 - Resistencia a compressão de geopolímeros aos 7 dias	48
Tabela 13 - Resistencia a compressão de geopolímeros com idades e teor de água diferentes.....	49
Tabela 14 - Densidade da pasta e consumo	51
Tabela 15 - Resultados de massa específica, absorção de água e índice de vazios	51

Lista de Figuras

Figura	Página
Figura 1 - Construção feita com ligantes álcalis-ativados (a) e comparação da degradação entre concreto convencional e concreto álcali-ativado (b).....	6
Figura 2 - Esquema da reação de geopolimerização por meio ativação alcalina...	8
Figura 3 - Gráfico da espontaneidade das reações entre compostos de aluminossilicatos	9
Figura 4 - Aeroporto de Brisbane, com concreto geopolimérico aplicado em sua pista.....	10
Figura 5 - Estrutura química de geopolímeros	11
Figura 6 - Fatores que regem a geopolimerização	12
Figura 7 - Fontes de Caulim no Brasil	13
Figura 8 - Estrutura cristalina da caulinita	14
Figura 9 - Diagrama ternário de óxidos de Ca, Si e Al	15
Figura 10 - Gráfico correlacionando resistência à compressão e emissões de gás CO_2 equivalente	17
Figura 11 – Análise termogravimétrica do Caulim.....	18
Figura 12 - Ilustração de como ocorre a formação de eflorescências	22
Figura 13 - Possíveis estruturas cristalinas formadas por meio da ativação alcalina	24
Figura 14 - Pontos de análise para compressão aos 7 dias, dado nas variações de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ x Temperatura	25
Figura 15 - Fluxograma da realização da pesquisa.....	27

Figura 16 - Caulim, na embalagem (a) e <i>in natura</i> (b).....	28
Figura 17 - Mufla	28
Figura 18 - Rampa de aquecimento para os 3 processamentos	29
Figura 19 - Misturador instalado em bancada	30
Figura 20 - Esquema de um molde cilíndrico	31
Figura 21 - Corpos de prova desmoldados e antes da retificação	32
Figura 22 - Linha do tempo de Fabricação e Ensaios	33
Figura 23 - Corpo de prova nas fases iniciais de testes de formulação.	35
Figura 24 - Corpo de prova 4,5G750 após a fratura.....	36
Figura 25 - Frascos do ensaio de Chappelle modificado com padronização do ácido (a), solução filtrada (b) e titulação ácido-base(c).	39
Figura 26 - Balança hidrostática (a) Pesagem de corpo de prova após a secagem (b).....	40
Figura 27 - MK-750 no porta amostras.....	41
Figura 28 - Difratometria do (a)- Caulim <i>in natura</i> , (b) -MK-550, (c) -MK-650 e (d) - MK-750).....	43
Figura 29 - Comparação entre o índice de atividade pozolânica deste trabalho com outros dados da literatura	45
Figura 30 - Morfologia do caulim em 1000x (a) com destaque para aglomerados lamelares em 1500x (b).....	46
Figura 31 - Morfologia do metacaulim (MK-750)	47
Figura 34 - Formações de eflorescências em 7 dias (a) e 28 dias (b).....	50
Figura 33 - Micrografia da fratura de um geopolímero (a) e ampliação e porosidade com fratura (b)	52
Figura 34 - Micrografia do geopolímero (a) e com maior ampliação (b)	53

Lista de Equações

Equação	Página
Equação 1.....	14
Equação 2.....	14
Equação 3.....	14
Equação 4.....	19
Equação 5.....	22

1. INTRODUÇÃO

O cimento Portland, por definição, é um material aglomerante hidráulico que consiste em silicatos de cálcio com alguns teores de óxidos de alumínio ou óxidos de ferro. Seu endurecimento se dá pela hidratação de seus óxidos e é possível que este tenha adições minerais para diferentes fins (CEN, 2000; ASTM, 2016; ABNT, 2018).

Atualmente, o Cimento Portland é comprovadamente um dos grandes contribuintes para a geração de gases estufa mundiais, responsável por cerca de 5 % a 7 % das emissões de dióxido de carbono (CO₂) mundialmente (SHOBEIRI *et al.*, 2021). O IPCC (2021) afirma que é possível reduzir boa parte das emissões usando materiais cimentícios suplementares, como as argilas calcinadas, escórias metalúrgicas e cinzas. No Brasil, em 2019, foram consumidas cerca de 1 milhão de toneladas de cimento Portland. Essa grande demanda faz com que sejam necessárias alternativas menos poluentes e mais sustentáveis, onde uma classe de materiais ligantes tem ganhado destaque, os geopolímeros (CELIK *et al.*, 2019).

Geopolímeros têm sido usados como material alternativo ao cimento Portland convencional, conhecido pelo grande impacto ambiental da decomposição de calcário e gasto energético do seu processamento. O uso intensivo do calcário, graças a fabricação do cimento Portland, pode tornar esta rocha escassa em breve, impedindo o avanço de processos construtivos e a expansão econômica. Aglomerantes alternativos, como os geopoliméricos, se mostram viáveis a suprir, em parte, o consumo requerido pelo setor da construção. (KUMAR; KUMAR, 2021).

Os materiais geopoliméricos são compostos álcali-ativados à base de sílica e alumina, em que a proporção, temperatura de processamento de matéria prima, temperatura de processamento e fonte de álcalis são fatores determinantes para a reação (BICHINHO, 2019). Após a reação de geopolimerização, também chamada de síntese alcalina, há a formação de um material de longa cadeia, uma macromolécula de aluminossilicatos hidratado (MENDES *et al.*, 2022). Outra grande vantagem da utilização de geopolímeros como aglomerantes em relação ao cimento Portland é sua capacidade de reação em questão de poucas horas, levando a um grande ganho de resistência inicial, aumentando a gama de possíveis aplicações deste ligante, seja como material de reparo emergencial em edificações ou mesmo na produção de peças e placas pré-moldadas (JIA *et al.* 2020).

A formação de geopolímeros se dá pela dissolução de compostos de silício e alumínio, seguida da reorientação e solidificação em um gel feito de uma longa cadeia de aluminossilicatos. A partir desta gelificação de aluminossilicatos, há a chance de originarem-se fases cristalinas, tais como zeólitas (ROŠEK; KRÓL; MOZGAWA, 2019). Hildebrando (2012) e Rodrigues (2019) conseguiram sintetizar zeólitas, do tipo faujasita, sodalita e zeolita A, a partir do caulim e explicam que por conta da abundância, custo e composição química, esse mineral é ideal para a transformação química. do caulim é possível sintetizar-se facilmente zeólitas do tipo Faujasita. Rodrigues (2019) sintetizou zeólitas do tipo Sodalita e Zeólita A usando resíduo mineral do processamento do caulim. Durante a geopolimerização, por meio de alterações nos parâmetros de reação como temperatura, agitação ou proporção de reagentes, é possível modificar-se o produto final, sendo possível produzirem-se zeólitas, cristalinas, em conjunto ou não com geopolímeros, amorfos e o conjunto de ambos os materiais na forma de compósitos zeólita-geopolímero (DAVIS *et al.* 2017; ROŠEK; KRÓL; MOZGAWA, 2019; JIA *et al.* 2020).

Davidovits (2017) afirma que parâmetros como temperatura e proporção entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da mistura durante a reação - também chamada de razão de Davidovits - influenciam diretamente o material final após a síntese. É proposto que neste trabalho que seja viável realizar-se a síntese de material geopolimérico a partir caulim como fonte de aluminossilicatos e estudar a possibilidade da redução da temperatura usada no processamento do caulim.

1.1. JUSTIFICATIVA

Ao passo que a construção civil se desenvolve por decorrência da grande expansão populacional das últimas décadas, fez-se necessário o desenvolvimento de novos materiais de construção. Dentre estes, os geopolímeros tem evoluído de forma a atualmente obterem resultados semelhantes ou até melhores que o cimento Portland (BICHINHO, 2019).

Geopolímeros necessitam do uso de materiais ricos em aluminossilicatos amorfos, principalmente sendo usado o metacaulim como percussor, e para o uso deste material ser escalável, é intentado que seja reduzido o gasto energético da transformação do caulim em metacaulim. Para isso, buscam-se meios de como modificar o processamento a fim de reduzir a energia demandada, como calcinação

por tocha, ativação mecanizada ou a redução da temperatura de processamento (SINGH, 2022).

Partindo da hipótese que o grau de reatividade do metacaulim é diretamente relacionado com sua calcinação, e esta reatividade se mostra fundamental para a síntese de geopolímeros, objetiva-se reduzir o dispêndio energético por meio da redução da temperatura do forno nessa parte do processamento do metacaulim precursor e determinar a resistência à compressão e propriedades complementares do geopolímero com a formulação mais resistente.

Além disso, é proposto que se faça uma redução na quantidade de silicato de sódio, uma vez que sua produção demandar altíssimas temperaturas. Levando em consideração que a meta do trabalho é propor o geopolímero como alternativa viável para o cimento Portland, por ser um material de menor pegada de carbono, é necessário que seus materiais precursores e ativadores sejam também de baixo custo e impacto ao meio ambiente.

A baixa recorrência de pesquisas acadêmicas a respeito da redução na temperatura de processamento do caulim para a aplicação como precursor em geopolímeros, viabilizou a elaboração de um projeto de pesquisa no tema. Este hiato acadêmico motivou o projeto, sendo importante ressaltar também o vínculo regional do estado do Pará com a produção de caulim. Além do patamar usual de processamento do caulim para uso em geopolímeros ser cerca 850 °C, apesar de estudos indicarem que a transformação térmica do caulim em metacaulim tem o começo de sua transformação entre 450 °C e 550 °C, sendo completa a partir de 650 °C a 750°C.

Idealmente, deseja-se que seja formulado um geopolímero que tenha boas propriedades como aglomerante e que seja possível substituir o cimento Portland em dadas condições.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

Avaliar a influência dos parâmetros de reação relacionados a temperatura de calcinação do precursor caulínítico e relação entre óxido de silício e óxido de alumínio nas propriedades dos geopolímeros.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Analisar o efeito do processamento do caulim em temperaturas de 550 °C, 550 °C e 550 °C nas características química, físicas e morfológicas do material;
- Estudar a influência do proporcionamento dos óxidos de silício e de alumínio na síntese do geopolímero;
- Caracterizar as propriedades de densidade, resistência à compressão morfologia do geopolímero.

1.3. DELIMITAÇÕES

Dentro das limitações de completude do projeto em tempo hábil, uso intensivo de laboratórios pós-retorno às atividades presenciais devido ao abrandamento da pandemia de COVID-19 e de dispêndio de materiais empregados, algumas restrições ao escopo da pesquisa foram definidas:

- a) Foram avaliadas condições de cura sob temperaturas ambiente, sendo padronizado que os geopolímeros foram curados em temperatura ambiente. A qual está próxima aos 28 °C, dentro da amplitude térmica anual de $\pm 3^\circ\text{C}$, devido a geografia da cidade de Belém - PA;
- b) Devido ao enfoque em apenas um material precursor com aluminossilicatos, o fator entre óxidos de sódio e óxidos de alumínio ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) foi afixado em 1;
- c) A utilização de água nas composições foi intencionalmente reduzida ao ponto de se ter uma trabalhabilidade suficiente para facilitar a mistura de reagentes e moldagem, ficando sempre na faixa limítrofe de 17,5 e 13,5 entre $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$;
- d) As temperaturas e tempos de patamar de calcinação foram escolhidas com base nas bibliografias citadas em capítulos vistos a seguir;
- e) Limita-se a investigar apenas os geopolímeros, não sendo avaliados a aplicação destes em subprodutos, como argamassas e concretos geopoliméricos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo do trabalho se propõe a compilar os principais achados nas bibliografias especializadas a fim de embasar e justificar as hipóteses e discussões feitas posteriormente.

2.1. LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS E GEOPOLÍMEROS

Aglomerantes são usados como uma forma de ligar diversas partículas em um bloco único, com o fim de uni-las e minimizar as concentrações de tensão quando esforços são aplicados. A humanidade já utilizou óleos e seivas vinda de vegetais, argilas seca com fibras na forma de taipa na era pré-histórica; cimentos à base de cal e cinzas vulcânicas foram usados pelos romanos na antiguidade; na modernidade surgem os ligantes à base de petróleo e o cimento Portland (FEDIUK; MOCHALOV; TIMOKHIN, 2018; KANKARIYA; GANDHE, 2020).

Na contemporaneidade, ligantes com menor impacto ambiental são buscados: uso de cinzas e argilas calcinadas como pozolana para o cimento Portland, cimentos como o belítico, aluminatos de cálcio, cimentos do tipo LC3. O foco desta pesquisa serão os ligantes geopoliméricos feitos a partir de metacaulim.

2.1.1. Materiais Álcali-Ativados

Materiais ligantes álcali-ativados são pesquisados há mais de um século. O possível primeiro registro sobre esse tipo de material se atribui à Kühl (1908), que desenvolveu um tipo de cimento a partir da ativação de escória de alto forno e óxidos e carbonatos de sódio ou potássio que endurecia lentamente.

Na década de 1940, Purdon desenvolveu mais o processo e conseguiu propor um substituto ao cimento à base de clínquer. Logo após isso, fora criada a empresa belga “*Le Purdociment*” com intuito de aplicar o material na construção civil (BEGHOURA *et al.*, 2017; LONGHI, 2015).

Dando continuidade, no final da década de 1950, o pesquisador soviético Glukhovsky propõe o uso de fontes ricas em aluminossilicatos e com menores concentrações de cálcio e as batiza de “*soil cement*” e “*soil silicates*”, sob tradução livre seria equivalente ao termo “cimento de solo”, o que mostrou que materiais que

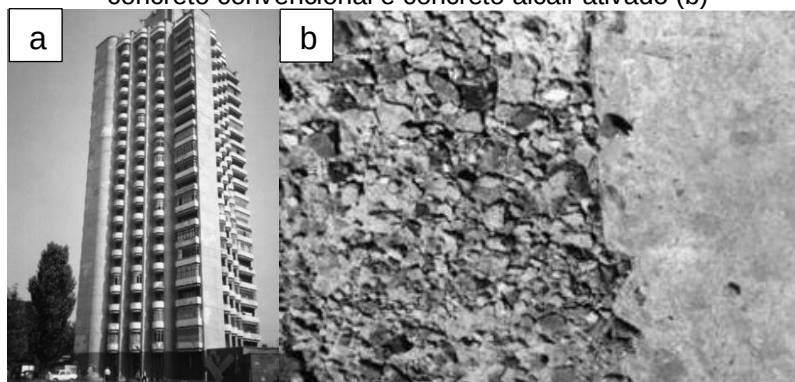
usam solos como matéria prima principal apresentam a capacidade de enrijecer de forma similar aos cimentos tradicionais (KRIVENKO, 2017).

Muito ainda foi estudado sobre a ativação de escórias por soluções alcalinas, com grandes destaques para pesquisadores na China que nos anos 80 conseguiram produzir concretos com resistência próxima a 80 MPa. O mesmo também vale para soviéticos, que construíram edificações residenciais entre 1986 e 1994 (LONGHI, 2015).

A Figura 1 (a) mostra um dos usos soviéticos para cimentos e concretos álcali-ativados, a construção de uma edificação residencial de 24 pavimentos, com blocos de concreto álcali-ativado. Várias outras edificações com esse material foram construídas na Europa Oriental ainda no período em que esta ainda era parte da União Soviética (LONGHI, 2016; SHI; KRIVENKO; DELLA ROY, 2006).

Um dos grandes benefícios notado já na época do uso inicial destes materiais em relação ao cimento Portland foi que o desgaste por atrito é menor nos concretos álcali-ativados. A Figura 1 (b) mostra comparação de um pavimento de concreto feito com cimento Portland (deteriorado) e cimento álcali-ativado (preservado).

Figura 1 - Construção feita com ligantes álcalis-ativados (a) e comparação da degradação entre concreto convencional e concreto álcali-ativado (b)



Fonte: Shi, Krivenko e Della Roy (2006).

A discrepância do desgaste vista na Figura 1 (b) se deve a maior resistência às intempéries do cimento álcali-ativado. Dado a natureza das ligações mais estáveis no cimento álcali-ativado, quando se compara ao cimento Portland, cimentos álcali-ativados tem chance de serem bons substitutos para a produção de pastas, argamassas e concretos (SHI; KRIVENKO; DELLA ROY, 2006).

2.1.2. Geopolímeros

Os geopolímeros são de uma classe de materiais definidos por Davidovits (1989) de origem inorgânica que apresentam a característica de se “poli condensar” semelhante aos polímeros orgânicos. Foram desenvolvidos em meados da década de 1970 com a motivação de ser um tipo de material com propriedades similares aos plásticos convencionais, porém não sendo inflamáveis. No meio desta década, Davidovits (1976) torna pública sua inovação com os ditos polímeros inorgânicos à base de argilominerais. Este cita que foi estimulado pelos incêndios ocorridos na França, como o conhecido por “*Incendie du 5-7*”, onde materiais inflamáveis participaram da tragédia (THE NEW YORK TIMES; TIME, 1970).

O termo “geopolímero” surge na publicação seguinte de Davidovits (1979) sobre as ponderações iniciais do tema. Essa classe de materiais consiste em redes de polímeros minerais formados por de siloxos e “sialatos”, uma corruptela de Silício-Oxo-Aluminatos, quimicamente formado de ânions formando tetraedros de SiO_4^{4-} e AlO_4^{5-} que são mantidos em equilíbrio com cátions como os Na^+ , K^+ ou Ca^+ (DAVIDOVITS, 2017). Existe a hipótese de que os cátions ficam confinados pelas cadeias inorgânicas do material que se ramificam e cruzam, e que há relação direta entre o raio do cátion e o desempenho mecânico do geopolímero devido ao deslizamento entre as cadeias da macromolécula ser dificultado (JIA *et al.*, 2020).

Uma das principais influências na estrutura final do geopolímero é a proporção de entre as fontes reagentes SiO_2 e Al_2O_3 e também o metal alcalino que será incorporado junto a estes óxidos, que tipicamente são sódio ou potássio (DAVIS *et al.*, 2017).

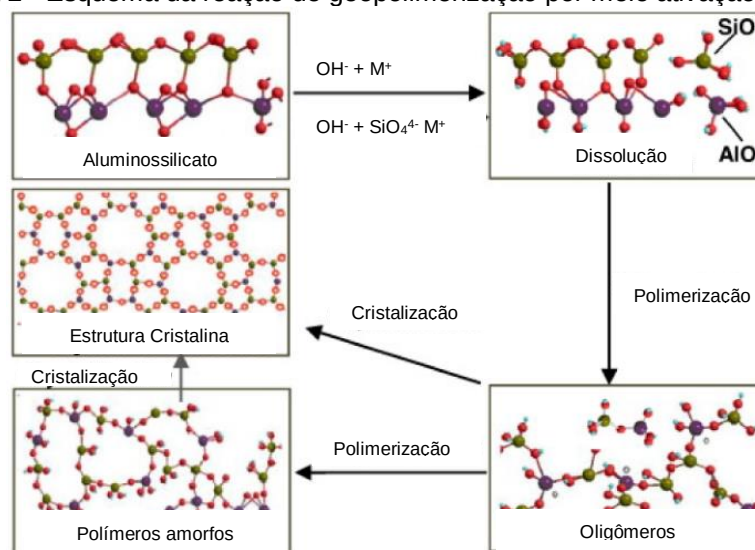
Provis e Van Deventer (2009) e Jia *et al.* (2020) compilam em seus livros que o processo de geopolimerização, de forma similar à polímeros orgânicos tradicionais, a partir do metacaulim ocorre, de forma resumida, em 4 etapas:

- I Há o ataque alcalino na estrutura do metacaulim, liberando silicatos e aluminatos ativos em solução, onde os aluminatos apresentam, possivelmente, velocidade de dissolução maior que os silicatos.
- II É iniciada a reação entre os pequenos monômeros (silicatos e aluminatos), gerando a formação de oligômeros (aluminossilicatos) na superfície das partículas ainda sólidas.

- III Enquanto a etapa 2 ocorre, a maior concentração de aluminatos em solução em dado momento é suficiente para desestabilizar o restante de silicatos, e é iniciada a precipitação de solutos para a formação do gel. Nesta etapa é notável a influência da agitação mecânica e de partículas adicionais (sejam agregados ou outros óxidos potencialmente inertes).
- IV A gelificação do geopolímero continua a ocorrer até que a pasta começa a enrijecer e solidificar-se. O tempo necessário para a completude desta etapa é diretamente dependente da agitação promovida no começo, da temperatura e também da presença de contaminantes e pode ser praticamente instantâneo ou levar alguns dias. Nesta etapa, também acontece a segregação da água não reagida por capilaridade, e é onde o excesso desta pode resultar em porosidade e por consequência, menores desempenhos como material estrutural.

A Figura 2 mostra o mecanismo de reação possível para aluminossilicatos em meio alcalino.

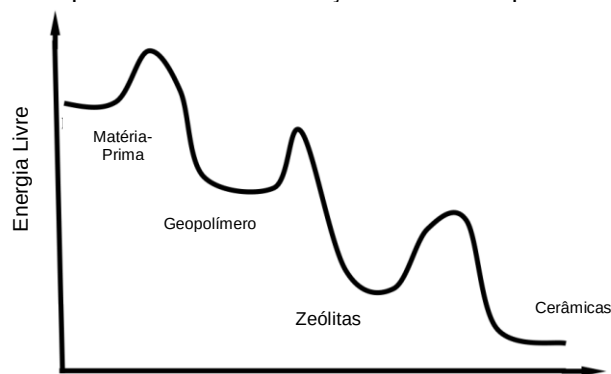
Figura 2 - Esquema da reação de geopolimerização por meio ativação alcalina



Fonte: Valente, Sambucci e Sibai (2021).

Dependendo das condições de reação dispostas (temperatura, pressão, concentração de álcalis), é possível que haja o processo de geopolimerização para um material amorfo ou cristalização em materiais semelhantes à minerais zeolíticos, como nefelina e polucita. Dado a tendência natural da redução de energia livre de Gibbs (ΔG), é proposto que a geopolimerização seja uma das etapas para a estabilidade dos materiais precursores, como mostrado por Jia *et al.* (2020) e na Figura 3.

Figura 3 - Gráfico da espontaneidade das reações entre compostos de aluminossilicatos



No contexto de emissões gases poluentes, sabe-se que o uso constante e intenso de cimento Portland é um grande contribuinte para o aumento de mudanças climáticas em decorrência do efeito estufa. O cimento Portland é o material de construção mais dispendioso energeticamente, somente atrás de aço e alumínio (HE *et al.*, 2016). Para Davidovits (2015), concretos à base de geopolímeros tem emissões de gases cerca de 60 % menores quando comparados aos concretos que utilizam cimento Portland de qualidade similar.

Foi demonstrado por Silva *et al.* (2022) que concretos geopoliméricos reforçados com fibras de aço apresentam desempenho mecânicos à fadiga do material superiores aos concretos, também reforçados com fibras de aço, à base de cimento Portland (no caso, CP-V ARI). Os autores explicam que isso pode ser em decorrência da melhor adesão entre as partículas do agregado e fibras dispersas e a matriz geopolimérica. É possível que o atual baixo uso de geopolímeros na construção civil esteja relacionado com a letargia na regulamentação estatal desta classe de materiais.

Outro aspecto de deve ser levado em consideração, quando se compara geopolímero com cimento Portland, é a disponibilidade e facilidade de obtenção de matéria-prima. Solos ricos em aluminossilicatos tais como a laterita (KAZE *et al.*, 2022) ou mesmo argilominerais como a caulinita (WAN; RAO; SONG, 2017) podem ser utilizados para a fabricação de pastas geopolimérica de desempenho mecânico adequado para a construção civil. Outros materiais podem ser usados como matéria-prima para geopolímeros, tais como cinzas da queima de carvão, escórias metalúrgicas, lodo de estações de tratamento de água, cinza de resíduos vegetais calcinados ou resíduos de construção civil (HE *et al.*, 2016; JESUS; VIEIRA; VIEIRA, 2020; SARKAR; DANA, 2021).

Em relação ao aquecimento de matérias-primas para o geopolímero, Dikko *et al.* (2015) utilizou diversas taxas de aquecimento, para estudar a velocidade do processo, para a transformação de caulinita em metacaulinita com o fim de sintetizar geopolímeros. Observou-se que quando submetido a taxas maiores, a transformação dos materiais resultava em um geopolímero de menor resistência quando comparado aos que foram sintetizados em menores taxas de aquecimento. Uma possível explicação para tal efeito, seria a não transformação de parte da caulinita, sendo tratada como material residual e não reagente.

Estudos já publicados por Davidovits, indicam a utilização de concretos geopoliméricos nas pirâmides egípcias há milênios (CARVALHO *et al.*, 2022). Um exemplo da consolidação dos geopolímeros como material de construção viável é o *Brisbane West Wellcamp Airport*, na Austrália, que usou cerca de 25000 m³ de concreto geopolimérico na pavimentação da pista e cerca de 15000 m³ em peças pré-fabricadas em concreto geopolimérico para outros elementos do aeroporto (SAMBUCCI; SIBAI; VALENTE, 2021). A Figura 4 mostra esta obra plenamente executada. A empresa realizadora, WAGNERS, afirma que houve uma redução de 80 % de emissões de CO₂ comparado ao concreto convencional à base de cimento Portland, citando que também possível fazer esta substituição em outras aplicações, como sistemas de esgoto, estruturas marinhas e obras subterrâneas através de solos ricos em sulfatos (GLASBY *et al.*, 2015).

Figura 4 - Aeroporto de Brisbane, com concreto geopolimérico aplicado em sua pista



Fonte: Sambucci, Sibai e Valente (2021).

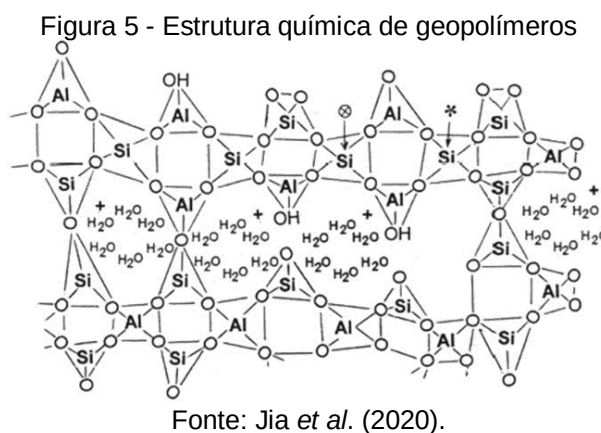
2.2. MATÉRIAS-PRIMAS DOS GEOPOLÍMEROS

2.2.1. Introdução

Geopolímeros são formados por meio da reação de poli-condensação, também chamada de geopolimerização, de aluminossilicatos e uma solução alcalina. Comumente são utilizadas fontes de aluminossilicatos amorfos, como cinzas volantes ou metacaulinita (ZHANG *et al.*, 2012).

No momento da mistura entre as matérias-primas que vão originar o geopolímero, um fator determinante nas propriedades finais do material é a razão molar entre a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3) reativas. Outros óxidos também podem reagir e integrar a cadeia do geopolímero, tais como CaO e Fe_2O_3 , podendo criar sistemas de cálcio-sialatos hidratados (-C-A-S-H-) e de ferro-sialatos hidratados (-F-A-S-H-), e ainda é possível observar a fase metaestável “aluminossilicato de cálcio-sódio hidratado” (-C-N-A-S-H-) em alguns materiais produzidos com precursores ricos em cálcio (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009; DAVIDOVITS; DAVIDOVITS, 2020; COSTA, 2022).

O metacaulim apresenta a razão molar entre sílica e alumina em torno de 2,002 e há uma tendência de aumento de desempenho mecânico com o aumento desta relação, provavelmente devido à maior formação de siloxos com ligações cruzadas, via ligação de sialatos ou pontes de sialatos (AZEVEDO, 2017). A Figura 5 mostra como pode ser o arranjo estrutural da macromolécula do geopolímero à base de metacaulinita.

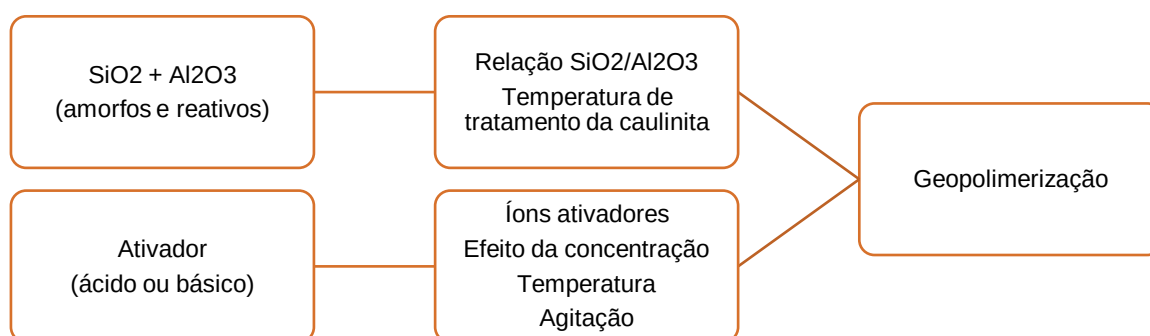


Outro aspecto de grande importância é o tipo e proporção do ativador alcalino e a fonte de alumina reativa, que durante a reação cede os cátions

incorporados na estrutura do geopolímero. Comumente é usado fontes a partir de Hidróxido de Sódio (NaOH) ou Hidróxido de Potássio (KOH) ou em conjunto com seus respectivos silicatos, Silicato de sódio (Na_2SiO_3) e Silicato de Potássio (K_2SiO_3). Demais aspectos como temperatura, frequência de rotação do meio de mistura do material, relação entre sólidos e água e também concentração do ativador alcalino são de grande notoriedade (LAHOTI *et al.*, 2017).

O NaOH é um dos ativadores mais utilizados para a fabricação de geopolímeros, por conta de seu acesso mais fácil e de menor custo envolvido, podendo também ser manipulado de maneira mais escalável para o caso de uma proposta de produto e também Na_2SiO_3 para a correção na quantidade de óxidos de Silício disperso em solução. A síntese de quais aspectos influenciam nas propriedades finais pode ser visualizada na Figura 6.

Figura 6 - Fatores que regem a geopolimerização



Fonte: Autor.

Com o uso de materiais precursores ricos em óxidos de cálcio ou óxidos de ferros é possível que dentro da cadeia geopolimérica sejam criados outros tipos de ligações, e assim resultando de diferentes propriedades (Porto *et al.* 2019; HERTEL; PONTIKES, 2020).

2.2.2. Caulim e metacaulinita

O caulim é um tipo de rocha lavrável que tem a caulinita, um argilomineral, como seu principal constituinte. Suas maiores reservas nacionais se encontram no Amazonas e Pará. O caulim de origem da Bacia do Amazonas apresenta característica predominantemente sedimentar devido ao caráter de planície aluvial desta região. Este caulim pode ter teores de ferro e titânio, variando conforme a

formação geológica que é encontrado (WILSON *et al.*, 2006). A Figura 7, mostra a localização das principais jazidas de caulim no Brasil.

Figura 7 - Fontes de Caulim no Brasil

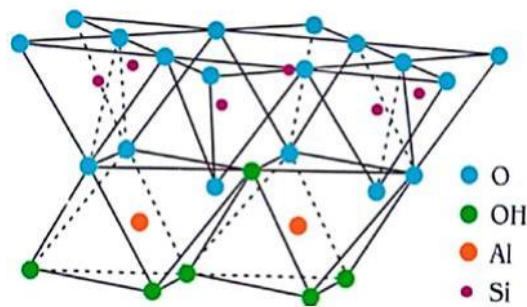


Fonte: Wilson *et al.* (2006).

Essa rocha possui diversas aplicações industriais, sendo a fabricação de papel seu maior uso. É usado também como matéria prima ou mesmo como enchimento em compostos refratários, polímeros e cimentos. O estado do Pará é destaque como o maior extrator de caulim do país (BRASIL, 2018). Preza (2021) destaca que na região amazônica, as jazidas de caulim são adequadas e indicadas para seu uso mais nobre, deposição para cobertura de papel.

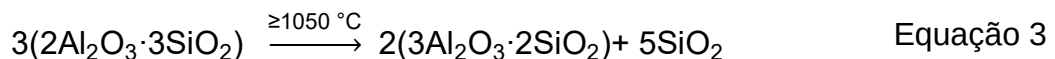
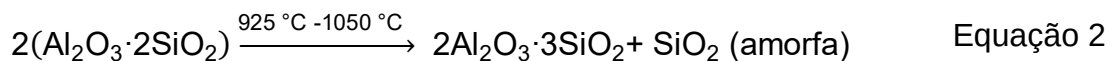
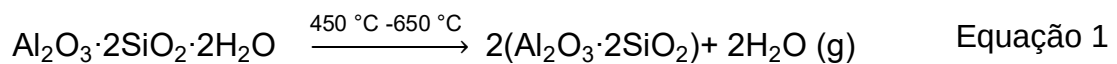
A caulinita é um mineral argiloso de composição química $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$, também podendo ser representada por $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DAVIDOVITS, 2017). Normalmente é encontrada associada aos minerais Quartzo, Feldspato e Muscovita (ANTHONY *et al.*, 1995) e tem grande ocorrência de jazidas nos mais diversos países, onde o Brasil se destaca pela importância e qualidade de suas jazidas (BRASIL, 2018). É formada por camadas de silicatos com uma folha tetraédral de sílica (SiO_4) ligada através de átomos de oxigênio a uma folha octaédral de alumina (AlO_6). Apresenta a composição teórica de 45,54 % de SiO_2 , 39,50 % de Al_2O_3 , e 13,96 % de H_2O (MARTELLI *et al.*, 2020). A Figura 8 mostra a organização da estrutura da caulinita.

Figura 8 - Estrutura cristalina da caulinita



Fonte: Murray (2006).

Para Pohl (2011), a caulinita começa seu processo de perda de água estruturalmente ligada na faixa de 390 °C até 450°C. Ondro *et al.* (2019) ao aquecer a caulinita notou que ela passa por diversas transformações de fase. A desidratação estrutural da caulinita, mostrada na Equação 1, inicia-se em valores próximos a 450 °C e é completa aos 700 °C, resultando na transformação da caulinita, cristalina, em metacaulinita, amorfa; Após esta temperatura, outros patamares são relevantes, tais como a formação da fase espinélio Al-Si, iniciando em 925 °C, mostrada Equação 2; bem como o começo da formação de mulita e cristobalita em torno de 1050 °C, visto na Equação 3.

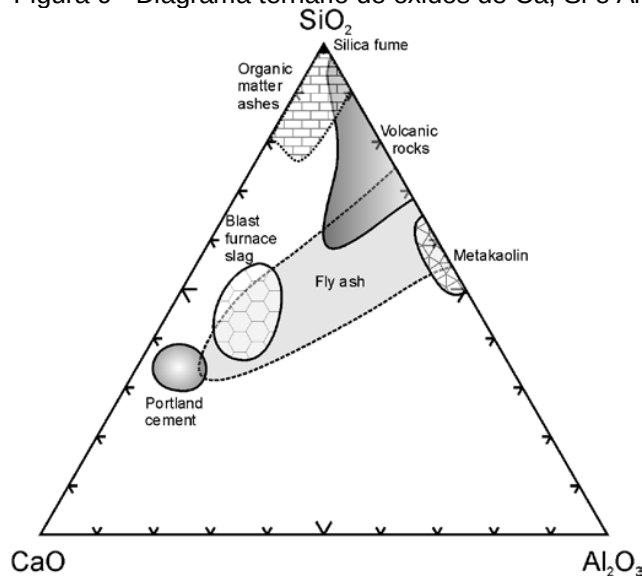


Após a perda desta água quimicamente ligada, por meio de intenso fornecimento de energia térmica ao material, a caulinita se transforma na forma metaestável, metacaulinita, também visto na forma menos usual como caulinita desidroxilato, material com grande área superficial, e bastante reativo (AZEVEDO, 2017). Para o uso como adição em cimentos, a ABNT (1992), por meio da NBR 12653, classifica as argilas calcinadas, comumente entre 500 °C e 900 °C, como material pozolânico do tipo N. Caso o material continue sendo aquecido após a temperatura de 650 °C, dependendo de fatores como cristalinidade e também tamanho médio de partícula, é continuada a transformação de fases do material,

chegando finalmente às fases Espinélio, Mulita e a segregação de parte da sílica presente na forma de Cristobalita em torno de 900 °C a 1100 °C.

Taylor-Lange *et al.* (2015) observaram que amostras de argilas cauliníticas apresentaram amorfização completa de sua fração argilosa (caulinita e muscovita), quando aquecidas em temperaturas superiores a 650 °C, favorecendo sua reatividade como material pozolânico, e tiveram perda mássica de aproximadamente 15% devido à desidroxilação do mineral. Como há grande instabilidade provocada pela perda de água quimicamente ligada, levando ao colapso da estrutura do material cristalino da caulinita, e consequentemente dá ao metacaulim grande caráter amorfo característico. A composição química do metacaulim é estimada em cerca de 52% de SiO_2 e 40% de Al_2O_3 e o restante sendo basicamente impurezas (OLIVEIRA, 2018). A Figura 9 mostra a localização de diversos materiais cimentícios suplementares em relação aos seus óxidos principais.

Figura 9 - Diagrama ternário de óxidos de Ca, Si e Al



Fonte: Snellings, Mertens e Elsen (2012).

O metacaulim atua como material pozolânico e sendo este um material cimentício suplementar, pode auxiliar no desenvolvimento de geopolímeros dada a sua reatividade em meio alcalino de modo similar às pozolanas naturais (ELMAHDOUBI *et al.*, 2021).

Jia *et al.* (2020) citam que a atividade química do metacaulim, isto se refere à facilidade de reação com soluções alcalinas, à temperatura de calcinação e ao tempo, afeta a formação de geopolímeros.

2.2.1.1. Metacaulinita como constituinte precursor dos geopolímeros

Um dos principais insumos utilizados para produção de geopolímeros é o metacaulim. Além disso, podem ser utilizados insumos provindos de reaproveitamento de certos processos, como a cinza volante (LAHOTI *et al.*, 2017), e os mais diversos rejeitos de mineração ou de vegetais calcinados (CASTALDELLI, 2013).

Azevedo (2017) usou metacaulim, vindo do caulim calcinado proveniente dos arredores de Manaus/AM, e obteve a proporção de 2,16 entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com resistência à compressão de 34,7 MPa quando empregado à geopolímeros combinados ao cimento Portland.

Moura (2018) utilizou resíduo de caulim ferruginoso para transformar em metacaulinita após o processamento e obteve uma proporção entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de aproximadamente 2,50, com a provável presença de quartzo devido ao material ser proveniente de rejeito mineral. Apesar disto, obteve resultados de resistência à compressão compatíveis com a literatura. Também são possíveis combinações de fonte de metacaulinita com outros materiais, como cinzas volantes ou lama vermelha, com o fim de produzir geopolímeros de resistência equivalente a 44 MPa e 29,21 MPa, respectivamente, mostrado por Silva (2019).

A Tabela 1 compila os estudos previamente citados, destacando a proporção $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e a resistência alcançada pelo geopolímero fabricado, além da temperatura de processo do metacaulim.

Tabela 1 - Proporções de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com base no metacaulim como precursor

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Resistência à compressão (MPa) (7 dias)	Resistência à compressão (MPa) (28 dias)	Temp. De calcinação do caulim	Pontos de destaque	Autor
2,16	34,7	40,2	Calcinado em 530 °C	Acréscimo de cimento Portland	Azevedo (2017)
2,16	41,8	61,4	Calcinado em 750 °C	Acréscimo de cimento Portland	Azevedo (2017)
2,50	21,0	25,0	Calcinado em 600 °C	Acréscimo de Cinzas de Olaria e de Rejeito dolomítico	Moura (2018)
2,52	36,22	44,0	Calcinado em 800 °C	Acréscimo de Cinzas volante	Silva (2019)
2,03	25,8	29,2	Calcinado em 800 °C	Acrecido de Lama Vermelha	Silva (2019)
3,2	57,0	64,0	Calcinado em 800 °C	Silicato de sódio como fonte de SiO_2 suplementar	Pelisser <i>et al.</i> (2013)

Fonte: Autor.

Estudos feitos por Davidovits, Davidovics e Davidovits (1994), por Longhi (2015) e por Preza (2021), estabeleceram relações de quais seriam as melhores proporções entre os óxidos de silício, óxidos de alumínio, óxidos de sódio ou de potássio e de água durante a formulação dos geopolímeros. Na Tabela 2, tem-se essas relações.

Tabela 2 - Melhores proporções para óxidos em geopolímeros

Relações molares	Intervalos de melhores valores (mol/mol)
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,3 a 4,5
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,8 a 1,6
$\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	0,2 a 0,48
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	10 a 25

Fonte: adaptado de Davidovits, Davidovics e Davidovits (1994), Longhi (2015) e de Preza (2021).

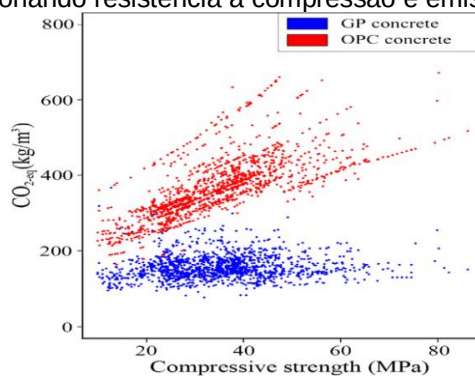
2.2.1.2. Influência da temperatura de calcinação do metacaulim em geopolímeros

Esta subseção foca nas fundamentações para a escolha de uma das variáveis estudadas no trabalho, a temperatura adequada para desidroxilação do caulim e sua influência na produção de geopolímeros.

Shobeiri *et al.* (2021) mostraram que as emissões de carbono equivalentes para concretos à base de geopolímeros são significativamente menores quando comparadas ao concreto convencional à base de cimento Portland, com resistência similar. Uma possível explicação para tal é a dispensabilidade de calcinação do calcário a temperaturas elevadas na manufatura do clínquer usado no cimento Portland, além de outras etapas também dispendiosas energeticamente.

A Figura 10 mostra a correlação entre as emissões equivalentes em carbono e a resistência comparando concretos de cimento Portland e concretos à base de geopolímeros.

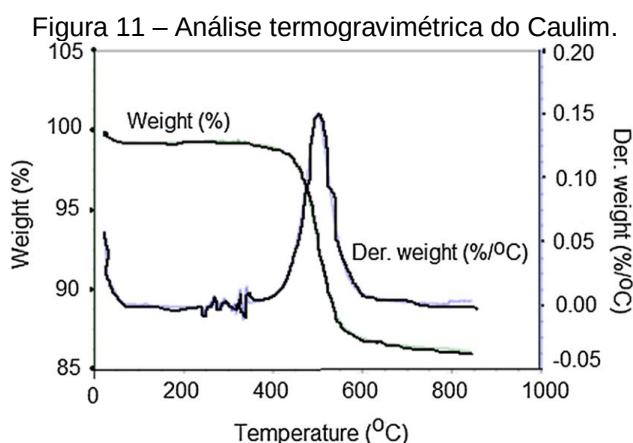
Figura 10 - Gráfico correlacionando resistência à compressão e emissões de gás CO_2 equivalente



Fonte: Adaptado de Shobeiri *et al.* (2021).

Sambucci, Sibai e Valente (2021) citam que graças às propriedades intrínsecas, como a composição química e também a temperatura de transformação, o metacaulim é capaz de ter de 80 % a 90 % menos emissões de CO₂ em comparação ao cimento Portland, cujo o principal constituinte é o calcário, quando usado para fabricar materiais cimentícios. Para a aplicação em geopolímeros, o metacaulim tem o benefício de extração simplificada e processamento, e também por gerar materiais de resistência à compressão elevada e de menor permeabilidade.

Sabe-se que a temperatura de transformação da caulinita em metacaulinita abrange desde os 450 °C e é completa em torno dos 750 °C (ONDRO *et al*, 2019), visível na Figura 11. Levando-se em conta que a temperatura de calcinação da caulinita é fator que pode influenciar nas propriedades do geopolímero pode-se correlacionar propriedades do geopolímero, como a resistência à compressão, em com o processo de calcinação do caulim, devido ao grau de amorfização da caulinita.

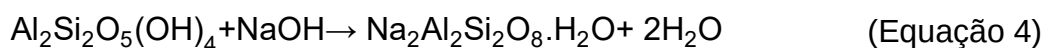


Fonte: Faqir *et al*. (2018).

Yang, Zhu e Zhang (2017) estudaram o uso da metacaulinita processada a 700 °C por 1 h na fabricação de argamassas geopoliméricas e obtiveram 15,2 MPa para a pasta, e 15,5 MPa em resistência à compressão para a argamassa em 1:1 entre ligante e agregado miúdo. Dehnavi, Rajabi e Bavarsiha (2020) avaliaram geopolímero produzidos com metacaulinita processado a 750 °C e obtiveram resultados de 80 MPa em 7 dias e 115 MPa após 60 dias com cura controlada a 75 °C.

Caso parte da caulinita não sofra desidroxilação e seja adicionada uma solução de hidróxido de sódio, poderá ocorrer a síntese de certos tipos de zeólitas,

como a Zeólita A e a Hidrossodalita (Zhang *et al.*, 2012). Esta nova fase formada tem forte ligação com outras partículas minerais (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009; BRANDÃO *et al.*, 2019). A hidrossodalita tem a formação regida na reação mostrada na Equação 4.



A caulinita pode apresentar diferentes graus de desidroxilação dependendo do processamento, cujos principais fatores que influenciam nisso são a temperatura e o tempo de calcinação. Temperaturas baixas, como 500 °C, ou períodos curtos, menores que 60 minutos, podem não serem efetivos para esse processamento. (BICH *et al.*, 2009). Longhi *et al.* (2022) fizeram a síntese de geopolímeros usando caulim processado à 750 °C por 1 hora e obtiveram a amorfização da maioria das fases constituintes do material, produzindo geopolímeros com resistências à compressão superiores a 50 MPa. Ozer e Soyer-Uzun (2015) mostraram que a caulinita processada a 700 °C por uma hora consegue reagir com o ativador de silicato de sódio e hidróxido de sódio e produzir geopolímeros de resistência à compressão de 23 MPa, em 7 dias de cura. A permanência do caulim no forno influencia também a reatividade deste em sistemas de reação geopolimérica, tal que pode modificar a resistência final do geopolímero curado, apenas modificando o período no forno de 1h para 3 h (BALCZÁR *et al.*, 2016). A Tabela 3 correlaciona estas propriedades e também outros fatores de grande relevância no que tange aos geopolímeros.

Tabela 3 - Correlação entre temperatura de calcinação do caulim e resistência à compressão

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Resistência à compressão (MPa) (7 dias)	Resistência à compressão (MPa) (28 dias ^a - 50 dias ^b -60 dias ^c)	Temp. De calcinação do caulim	Pontos de destaque	Autor
3,3	61,95	-	800 °C	Cura em 20 °C	Mo <i>et al.</i> (2014)
3,4	-	67,4	750 °C	Cura em 80 °C	Amin <i>et al.</i> (2022)
2,2		15,2 ^b	700 °C	Pasta	Yang, Zhu e Zhang (2017)
2,2		13,6 ^b	700 °C	Traço 1:0,5	Yang, Zhu e Zhang (2017)
2,2		15,5 ^b	700 °C	Traço 1:1	Yang, Zhu e Zhang (2017)

2,3	23		700 °C	Cura em 60 °C	Ozer e Soyer-Uzun (2015)
2,4	80	115°	750 °C	24 h de calcinação	Dehnavi, Rajabi e Bavarsiha (2020)
3,6	-	Não reagiu	500 °C	1 h de calcinação	Balczár <i>et al.</i> (2016)
3,6	-	20	500 °C	3 h de calcinação	Balczár <i>et al.</i> (2016)
3,6	-	32,3	700 °C	3 h de calcinação	Balczár <i>et al.</i> (2016)

Fonte: Autor.

Um ponto interessante sobre o metacaulim, como material precursor, é o limite de temperatura inferior e superior devido a desidroxilação e recristalização, respectivamente. Temperaturas muito baixas, como 550 °C podem não ser tão eficazes para a síntese de geopolímeros devido à amorfização incompleta da caulinita. Temperaturas mais elevadas que 950 °C são pouco eficazes também, pois promove a recristalização da fase metacaulinita que se transforma em espinélio e posteriormente mulita (WAN; RAO; SONG, 2017). Sendo assim, há uma faixa de temperatura de processamento a ser investigada quando se tange a aplicação de metacaulim como precursor em geopolímeros.

2.2.3. Ativador alcalino

Os ativadores da geopolimerização são substâncias que vão quebrar as cadeias da fonte de aluminossilicato em pequenas unidades reativas dos óxidos de alumínio e óxidos de silício, as quais posteriormente vão reagir e criar oligômeros e posteriormente a cadeia geopolimérica como um todo. Os ativadores mais comuns usados são o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH), combinados ocasionalmente com seus respectivos silicatos, o silicato de sódio (Na_2SiO_3) e o silicato de potássio (Na_2SiO_3). Outros tipos de ativadores também podem ser usados, tais como ácido fosfórico e bases combinando os hidróxidos de Lítio, Bário, Cálcio ou Alumínio (XIE *et al.*, 2020; REEB *et al.*, 2021).

Os ativadores alcalinos são essenciais durante a dissolução que ocorre na reação de geopolimerização. O mecanismo descrito é que há a produção de radicais de Al e Si e os fatores que regem a formação destes radicais são a concentração molar da solução alcalina e também o cátion que será usado na

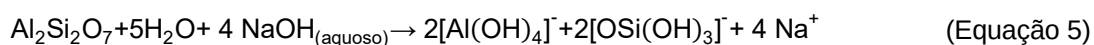
solução, podendo ser mais comumente os de sódio ou potássio. Fatores como a taxa de mistura e o tempo de mistura também tem função durante a geopolimerização (AZEVEDO, 2017). Há a possibilidade de também utilizar reagentes de menor alcalinidade tais como carbonato de sódio, Na_2CO_3 (CHEAH *et al.*, 2019), carbonato de potássio, K_2CO_3 , ou a cal hidratada, chamada hidróxido de cálcio ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ASKARIAN *et al.*, 2018).

Um fator importante na escolha entre o hidróxido e/ou o silicato de sódio e sua contraparte, o hidróxido e/ou silicato de potássio é quão rápida deseja-se que a reação de geopolimerização ocorra. Compostos à base de sódio, reagem mais rapidamente e liberam calor demasiadamente a mais, quando comparados com compostos à base de potássio na geopolimerização (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009).

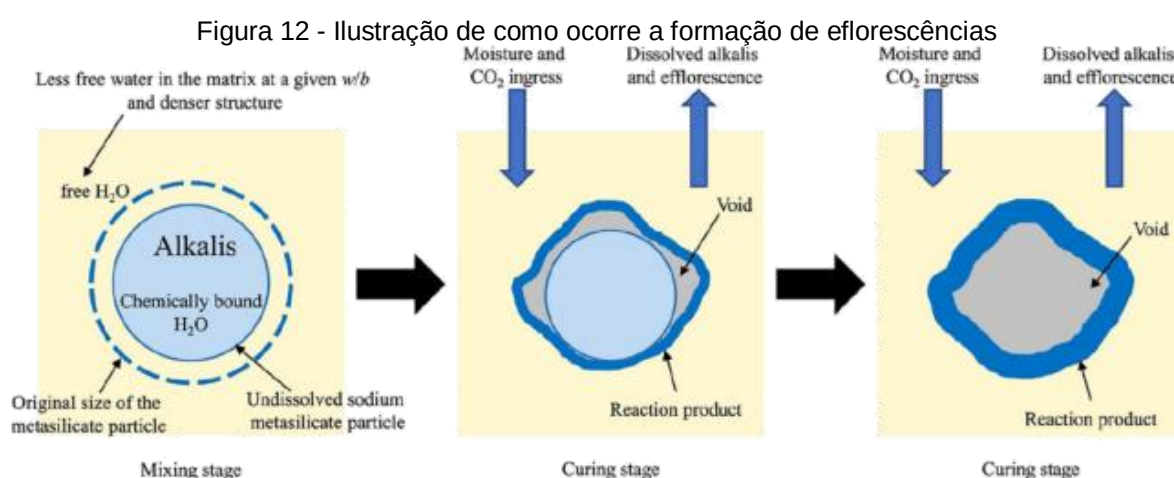
Comumente é vista a combinação entre hidróxido de sódio e silicato de sódio. Ambos reagentes são facilmente encontrados para uso comercial, apesar de sua manipulação exigir cuidados devido à agressividade por conta de sua alcalinidade, que podem gerar queimaduras químicas via contato com a pele (ASSI *et al.*, 2020). Degirmenci (2017) realizou um estudo comparando a proporção entre estes dois reagentes, hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na_2SiO_3) e constatou que quanto maior a proporção de $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, menor é o impacto na degradação em meios ricos em sulfatos ou em ácido clorídrico no comportamento mecânico do geopolímero.

Zhang *et al.* (2012, 2013) estudaram a reatividade inicial dos geopolímeros à base de metacaulinita, de silicato de sódio e de hidróxido de sódio, constatando que há cerca de três fases na reação de geopolimerização: 1) Dissolução do argilomineral; 2) Poli-condensação da cadeia inorgânica; 3) Reorganização da estrutura em uma forma mais estável, que ocorre sob certas condições.

É evidente o papel dos álcalis no geopolímero no quesito de balanço de cargas final, porém, estes álcalis atuam fundamentalmente na ativação da fonte de aluminossilicatos (JIA *et al.*, 2020). Neste caso, a dissolução dos aluminossilicatos e geração de monômeros reativos é dada pela Equação 5.



Caso haja um excesso de álcalis em relação ao silício reativo no geopolímero, estes não poderão ser incorporados na cadeia tridimensional e podem apresentar a manifestação patológica conhecida por eflorescência, graças à reação destes álcalis com a água e o gás carbônico presentes no ambiente do entorno do material (LONGHI *et al.*, 2020; NODEHI *et al.*, 2022). A eflorescência é caracterizada pela formação de carbonatos de coloração esbranquiçada que podem gerar tensões internas no material, sendo capaz de fragilizar internamente o material após o início da cura do geopolímero (DEHNAVI; RAJABI; BAVARSIHA, 2020). A Figura 12 ilustra o mecanismo de formação deste fenômeno.



Fonte: Nodehi *et al.* (2022).

Zhang *et al.* (2014) estudaram a formação de certos tipos de eflorescências nos geopolímeros à base de cinzas volantes e escórias ricas em cálcio e constataram que há grande influência do tipo e concentração do ativador alcalino. Os autores também demonstram que a eflorescência é composta de uma fase de carbonato de sódio hepta-hidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Uma grande vantagem de utilizar geopolímeros como ligantes é sua pegada de carbono ser menor do que a do cimento Portland. Isso se deve ao fato da temperatura de processamento do silicato de sódio (componente do ativador) ser cerca de 350 °C menor da temperatura de calcinação do clínquer (WONG, 2022).

O consumo estimado para ambos reagentes usados na ativação alcalina é relativamente baixo na produção de concretos. Cerca de 50 kg para o hidróxido de sódio e 103 kg para o silicato de sódio para cada m^3 de concreto geopolimérico (ASSI *et al.*, 2020).

2.3. PARÂMETROS DE DOSAGEM DOS GEOPOLÍMEROS

Apesar de existir uma vasta literatura sobre geopolímeros, ainda não existe consenso sobre a dosagem, devido aos muitos fatores, como tipo de ativador, quantidade total de líquidos, proporções entre óxidos, temperatura de cura, dentre outros, que influenciam diretamente as propriedades finais de resistência mecânica e corrosão do material (XIE *et al.*, 2020). Provis e Van Deventer (2009) relatam que a temperatura de cura, contaminantes, tipo e quantidade de ativadores, proporção entre líquidos e sólidos afetam a resistência à compressão e microestrutura. Por outro lado, Longhi (2015) verificou que fatores como a proporção entre $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, variando por meio do uso de silicato de sódio e hidróxido de sódio em proporção aos materiais precursores, afeta diretamente a resistência à compressão para os geopolímeros.

A relação molar entre sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) dos materiais de síntese, também chamada de razão de Davidovits ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) tem relação direta com conformação espacial da cadeia inorgânica do geopolímero e com quais monômeros serão formados (BRITO *et al.*, 2019). As principais frações que formarão são polissialato (-Si-O-Al-O-) quando a relação é 1:1, polissialato-siloxo (-Si-O-Al-O-Si-O-) quando a relação é 2:1 e Polissialato-dissiloxo (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-) para quando a relação é 3:1. Existem também relações maiores que 3:1, que geram a, dita por Davidovits (2008), ligação de sialatos ou pontes de sialatos, onde a cadeia principal é formada por siloxos (Si-O), porém, materiais formados por este tipo de estrutura tendem a apresentar propriedades de maior fragilidade (AZEVEDO, 2017). A correlação entre Si e Al para a formulação de geopolímeros é mostrada na Tabela 4.

Tabela 4 - Nomenclatura de monômeros inorgânicos

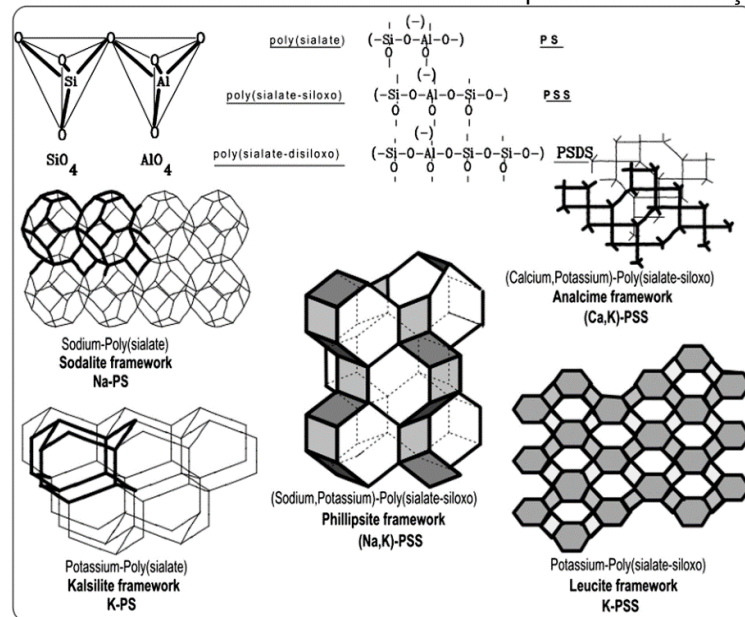
Nomenclatura	Unidades repetitivas	Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Poli(sialato)	(-Si-O-Al-O-)	1:1
Poli(sialato-siloxo)	(-Si-O-Al-O-Si-O-)	2:1
Poli(sialato-dissiloxo)	(-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)	3:1

Fonte: Preza (2021).

Quanto maior for a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, maior será a resistência mecânica, e por consequência da modificação estrutural que promove, ocorre uma mudança de poli(sialato), para poli(sialato-siloxo) e chegando por fim em poli(sialato-dissiloxo). Certas estruturas apresentam conformações similares à contraparte cristalizada

dos geopolímeros, as zeólitas (DAVIS *et al.*, 2017). Estas diferentes formações de estruturas podem ser visualizadas na Figura 13.

Figura 13 - Possíveis estruturas cristalinas formadas por meio da ativação alcalina



Fonte: Davis *et al.* (2017).

He *et al.* (2016) testaram diversas relações entre sílica e alumina e constatou que à medida que se aumenta essa relação, ocorre um aumento da resistência mecânica dos geopolímeros feitos a partir de metacaulinita e silicato de potássio, explicando que as ligações Si-O-Si inter cruzadas com Si-O-Al favoreceram a menor movimentação da cadeia geopolimérica, assim aumentando o limite de força para escoar o material.

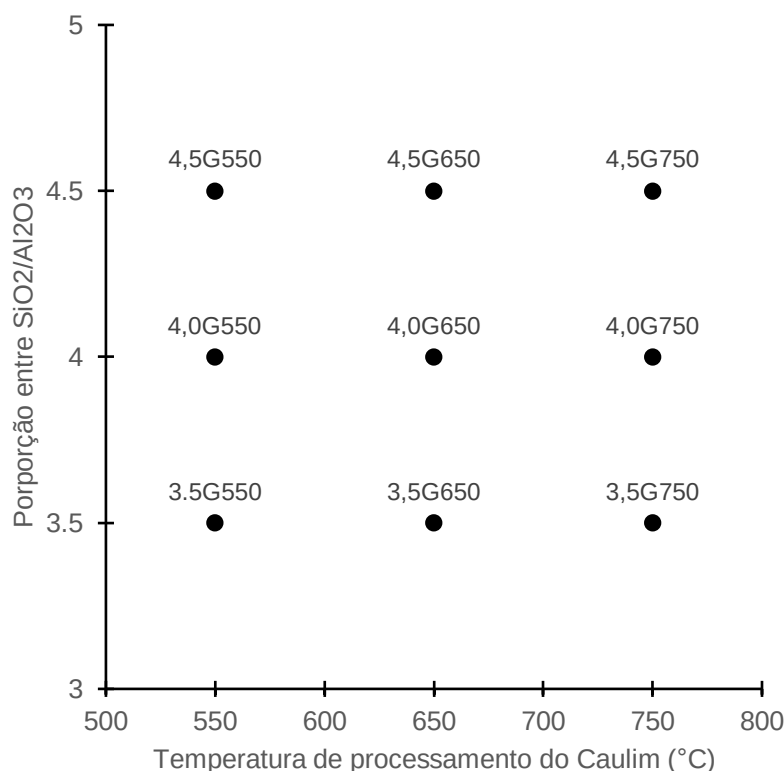
3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Partindo da ideia de que a menor temperatura de calcinação representa uma economia energética considerável para o caso da escalabilidade do processo, é planejado que se façam 3 variações de temperatura para calcinação do caulim, foram definidas em 550 °C, 650 °C e 750 °C. Outra variável adotada neste estudo é a relação molar entre SiO₂ (sílica) e Al₂O₃ (alumina). Esta variável é de fundamental importância devido a sua relação direta com a microestrutura do material endurecido e, conseqüentemente, com sua resistência mecânica. Para este estudo estabeleceu-se a relação molar de SiO₂/Al₂O₃ em 3,5, 4,0 e 4,5.

Neste sentido, adotou-se duas variáveis: a temperatura de calcinação e a razão molar entre sílica e alumina. Sendo que cada variável possui três níveis, conforme mostrado na Figura 14. Observa-se que se tem um planejamento fatorial de 3², visto que são duas variáveis e três níveis para cada, cuja nomenclatura é vista na Tabela 5.

Figura 14 - Pontos de análise para compressão aos 7 dias, dado nas variações de SiO₂/Al₂O₃ x Temperatura



Fonte: Autor.

Tabela 5 - Nomenclatura das séries de geopolímeros

Nomenclatura da série de geopolímero	Proporção de SiO₂/Al₂O₃	Temperatura de processamento do precursor	Código do precursor
3,5G550	3,5	550 °C	MK-550
3,5G650	3,5	650 °C	MK-650
3,5G750	3,5	750 °C	MK-750
4,0G550	4,0	550 °C	MK-550
4,0G650	4,0	650 °C	MK-650
4,0G750	4,0	750 °C	MK-750
4,5G550	4,5	550 °C	MK-550
4,5G650	4,5	650 °C	MK-650
4,5G750	4,5	750 °C	MK-750

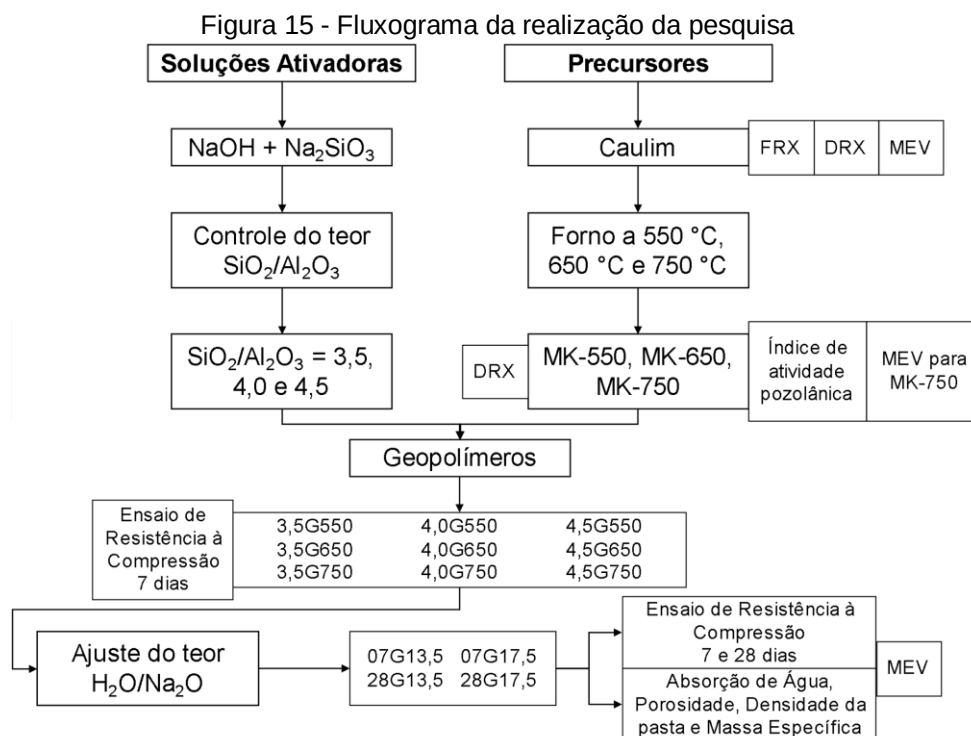
Fonte: Autor.

Para cada ponto do planejamento foram feitos corpos de prova cilíndricos, adaptados da NBR 5738 (ABNT, 2015). Neste estudo, a variável de resposta foi a resistência à compressão dos corpos de provas aos 7 dias. A partir da formulação com os melhores resultados no que tange a resistência à compressão foram feitos ensaios complementares, como densidade e absorção de água, a fim de caracterizar a pasta e o geopolímero endurecido. Outros ensaios como caracterização de fluorescência de raios x (FRX), difratometria de raios x (DRX) e de reatividade por índice de atividade pozolânica (IAP), e microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foram feitos.

As temperaturas de material caulinítico usadas neste trabalho se baseiam no trabalho de Rodrigues (2019), Désir (2001) e Cordeiro (2010), em que é visto que há a formação de materiais de caráter amorfo após duas horas de calcinação feita em temperaturas calcinação a partir de 500 °C usando-se de argilas cauliníticas como materiais precursores. Neste trabalho foram realizadas variações de temperaturas de calcinação de material precursor, sendo estas 550 °C, 650 °C, 750 °C, com cada temperatura sendo mantida por 3 h. O intuito destes patamares de temperatura é verificar a viabilidade da produção de material geopolimérico com menor gasto de processamento do caulim, visto que o comumente usados são temperaturas em torno dos 850 °C.

A partir da dosagem que apresentou maior resistência à compressão aos 7 dias, foi feita uma redução no teor de água de $H_2O/Na_2O = 17,5$ para 13,5, e a partir a formulação de maior resistência, foram realizados ensaios complementares, como determinação de densidade e absorção de água. Neste caso, 10 corpos de prova foram feitos para cada composição, sendo 5 para cada idade de ensaio.

Esses ensaios foram feitos com o intuito de reforçar e embasar as comparações com a literatura relacionada a geopolímeros. Caracterizações da matéria prima (caulim) e do precursor (MK-550, MK-650, MK-750) também foram realizadas. Na Figura 15, é possível visualizar o fluxograma de processos e análises feitos nesta pesquisa.



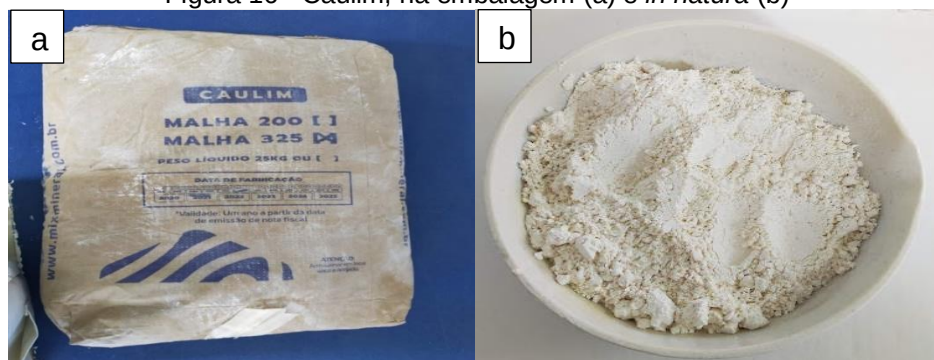
Fonte: Autor.

3.2. MATERIAIS

3.2.1. Precursores

O metacaulim usado neste estudo foi obtido a partir da calcinação de caulim de grau industrial (75 microns), que foi concedido pela empresa Mixmineral em sacos de 25 kg. O aspecto da embalagem e do pó antes da calcinação podem ser visualizados na Figura 16.

Figura 16 - Caulim, na embalagem (a) e *in natura* (b)



Fonte: Autor.

O caulim foi submetido à calcinação em mufla, com ficha técnica compilada na Tabela 6.

Tabela 6 - Especificações da Mufla

Marca	Lucadema	Modelo	SSFM – 16L
Tensão de operação	220 V	Potência	6000 W
Capacidade	16 litros		

Fonte: Autor.

A Mufla é mostrada na Figura 17, em taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Foram definidos 3 patamares de temperatura constante, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, e o tempo em que cada material passou no sob aquecimento foi de respectivamente 110 minutos (MK-550), 130 minutos (MK-650), 150 minutos (MK-750).

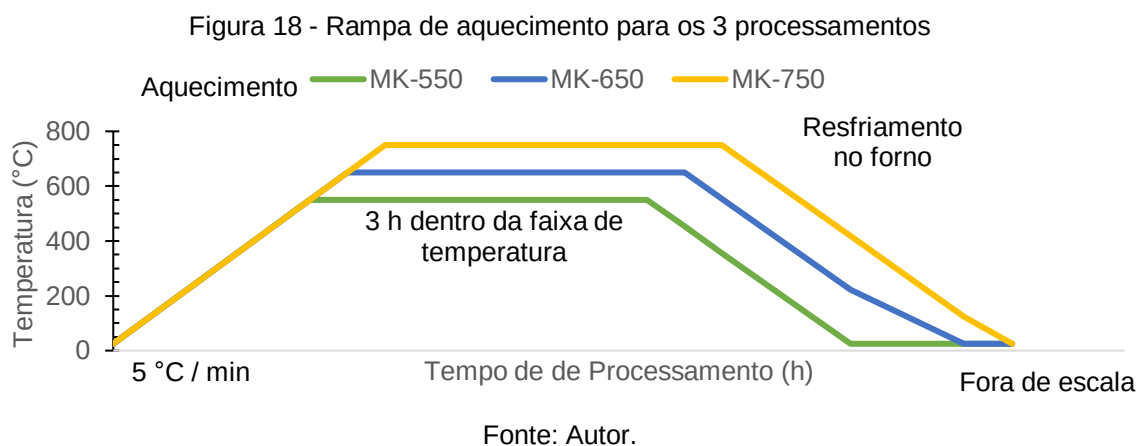
Figura 17 - Mufla



Fonte: Autor.

Após este período, a mufla foi desligada, e aguardou-se o resfriamento até temperatura ambiente para manuseio do material. Ao fim deste processo, o material

foi estocado em potes herméticos e catalogado seguindo a padronização com o prefixo MK, seguido de qual a temperatura em graus Celsius usada: MK-550; MK-650; e MK-750. A rampa de aquecimento, temperatura de patamar e resfriamento pode ser mais facilmente visualizada na Figura 18.



3.2.2. Ativador alcalino

Como parte do ativador alcalino adotou-se o silicato de sódio alcalino, com teor de Na_2O = 14,84 %, teor de SiO_2 = 32,48 %, com proporção $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ = 2,1868, fabricado pela Poll.

A fabricante do hidróxido de sódio, Química Estrela, indica que há o teor de pureza na faixa de 96 % a 98 %. Para o preparo de soluções foi utilizada uma balança com capacidade de 500 g e precisão de 0,01 g. A quantidade de todos os reagentes foi calculada a partir de sua massa, que pode ser diretamente convertida em razão molar. Por fim, água destilada foi usada para dissolução dos ativadores a fim de estabelecer a proporção $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ = 17,5 e, posteriormente, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ = 13,5. Após a dissolução destas substâncias, há o aquecimento pela solubilização do hidróxido de sódio e então para uso, aguardou-se o resfriamento a temperatura ambiente. Estas soluções ativadoras contêm tanto os óxidos de silício, óxidos sódio e água em suas composições e vão ditar as variações nas formulações do geopolímero.

3.3. PREPARO E FORMULAÇÕES DOS GEOPOLÍMEROS

Inicialmente, alguns testes para avaliar parâmetros fundamentais da síntese foram feitos. Sendo avaliados o tipo de misturador e sua frequência. Também foi

buscada a comparação de reatividade de geopolímeros feitos com hidróxido de sódio comercial (96% de pureza) e hidróxido de sódio de grau analítico (99,7 % de pureza). Comparações de reatividade do precursor foram feitas usando caulim e os 3 tipos de metacaulim (MK-550, MK-650 e MK-750) para a síntese dos geopolímeros. Buscou-se padronizar o método de preparo para conseguir produzir em série a quantidade de corpos de prova necessários, variando a disposição de equipamentos e de materiais, bem como o tempo de mistura e espera entre uma etapa e outra, como uma forma de melhorar a logística do preparo dos geopolímeros. Após essas séries de testes preliminares, as formulações foram feitas conforme descrito a seguir.

Para a mistura e moldagem de materiais, foram seguidas as recomendações da NBR 5738 (ABNT, 2015). Inicialmente, as soluções de silicato de sódio e hidróxido de sódio são colocadas no agitador rotativo por 2 minutos para homogeneização, estas soluções são previamente preparadas para evitar-se que o aquecimento pelo processo de dissolução exotérmica acarrete que a reação ocorra fora da temperatura ambiente (Figura 19). Após isso, o metacaulim é introduzido no recipiente de mistura.

Figura 19 - Misturador instalado em bancada

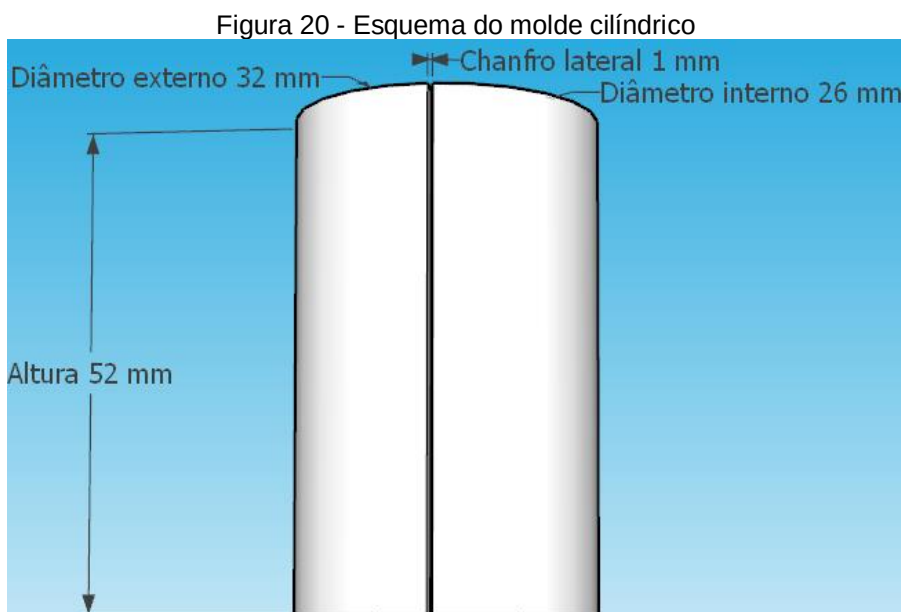


Fonte: Autor.

Os agitadores mecânicos foram da marca Fisaton, com a frequência de rotação de 150 RPM adotada como padrão para as 9 sínteses, pelo tempo de 5 minutos, adaptando-se o método de mistura a partir do que foi feito por Zhao *et al.* (2022). Os equipamentos ficam localizados no Laboratório de Materiais Porosos e Sintetizados (Lamps/LEQ/ITEC/UFPa) e também no Prédio anexo do Laboratório de Engenharia Civil (LEC/ITEC/UFPa).

Após a mistura do precursor e ativador, a pasta geopolimérica foi vertida em moldes poliméricos de formato cilíndrico (feitos em PVC e dimensões 52 mm de

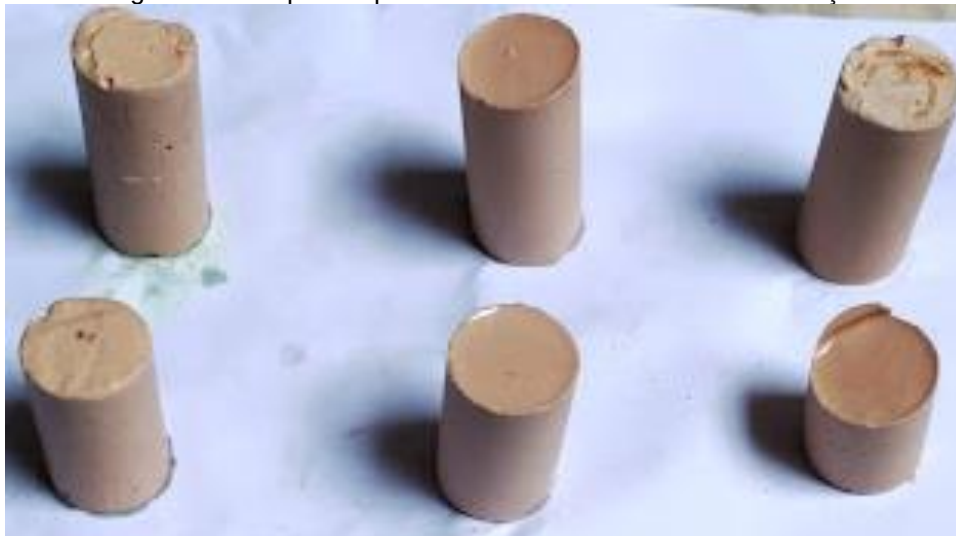
altura e 26 mm de diâmetro, com chanfro lateral de 1 mm com o objetivo de facilitar a desmoldagem, visto na Figura 20). Devido às pequenas dimensões do molde, apenas uma camada é suficiente para o preenchimento do molde. Além disso, os moldes já completos com a pasta são adensados em mesa vibratória por 30 segundos em 150 Hz.



Fonte: Autor.

Depois de moldados, os corpos de prova são protegidos com uma camada de filme PVC, a fim de impedir a perda de umidade na face superior do corpo de prova. Após 1 dia ocorre a desmoldagem e a cura é mantida em temperatura ambiente até que se deem 7 dias, idade em que se realizaram os ensaios de compressão. Foram ensaiados 5 corpos de prova (Figura 21) para cada dosagem, totalizando 45 ensaios de compressão aos 7 dias. Após a análise dos dados de resistência, a formulação de melhor resultado foi refeita para ensaios aos 7 e 28 dias a fim de estabelecer um teor de água ideal para ambas as idades.

Figura 21 - Corpos de prova desmoldados e antes da retificação



Fonte: Autor.

Na Tabela 7 tem-se o proporcionamento de materiais adotados para as formulações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5, 4,0 \text{ e } 4,5$ nesta pesquisa, com base em Davidovits, Davidovics e Davidovits (1994), Longhi (2015) e por Preza (2021).

Tabela 7 - Composição usada neste trabalho

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ desejado	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ usado	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ usado	$\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ usado	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ usado
3,5	3,501	1,001	0,286	17,526
4,0	3,999	0,999	0,250	17,527
4,5	4,501	1,001	0,222	17,509

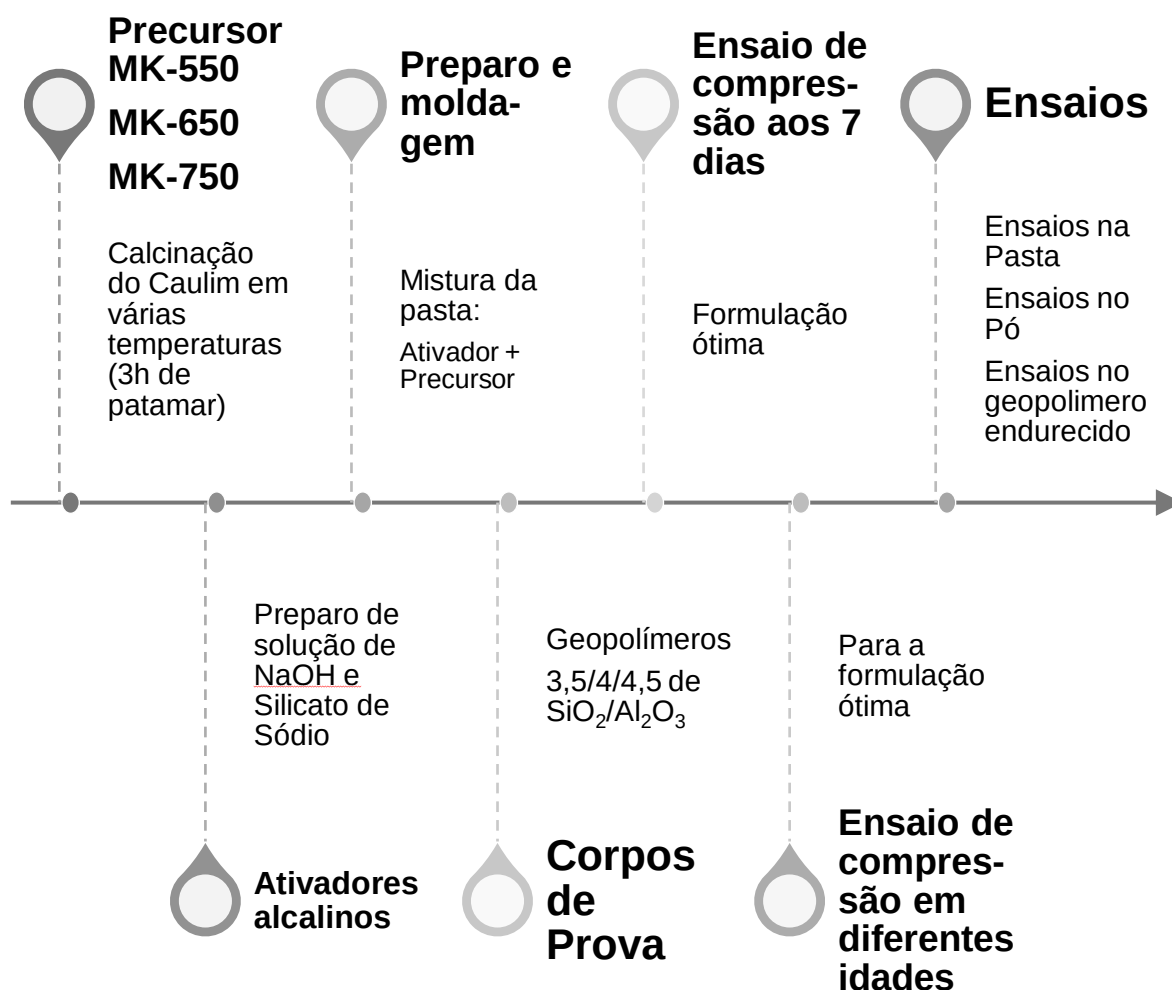
Fonte: Autor.

Nota-se que para $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, variações de proporções ocorrem em virtude do uso de matérias primas de proporção muito similar e de difícil ajuste e controle.

A partir dos ensaios de compressão aos 7 dias feitos com todas as formulações, foi definido que o teor de água seria reduzido vide ao excesso de defeitos de porosidades verificados nas formulações produzidas. Demais idades de ensaio foram cogitadas, mas devido ao intenso uso de laboratórios no período de 2022 (retorno de aulas presenciais, que foram interrompidas por conta da pandemia de Covid-19) e demanda maior de materiais, foram restritas ao ensaio somente a formulação de maior resistência à compressão.

Para sumarizar a metodologia e descrever as etapas de preparo e ensaios, a Figura 22 mostra a metodologia de preparo de forma mais simplificada no decorrer do tempo.

Figura 22 - Linha do tempo de Fabricação e Ensaios



Fonte: Autor.

3.3.1. Formulações iniciais

A Tabela 8 compila um resumo do estudo experimental das variáveis de mistura e dosagem utilizadas para a fabricação dos geopolímeros, no qual foi considerado a influência de diferentes parâmetros sobre as propriedades dos geopolímeros.

Tabela 8 - Estudo das variáveis durante a fabricação para estabelecer a metodologia ideal

Variável	Testes experimental	Resultados e observações
Velocidade de mistura	O preparo das pastas foi realizado de forma manual, em moinho de facas e em agitador rotativo.	Obteve-se uma melhor homogeneização durante o preparo da pasta de geopolímero no agitador rotativo em 150 RPM. Visto que os preparos manuais e com moinho de faca apresentaram formação de aglomerados de precursor não reagido, devido à má homogeneização da mistura.
Origem do hidróxido de sódio	Comparação entre a fonte de grau analítico (99,7 %) e a fonte de comercialização local (96 %)	Os resultados da reação de geopolimerização com o ambos os reagentes foram indistinguíveis entre si em função da solubilização total das escamas do reagente. Portanto, o hidróxido de sódio de comercialização local foi preferido em função do menor custo e aquisição menos burocrática.
Reatividade do metacaulim	Testes de reatividade entre os diferentes precursores com a solução ativadora, tal que foram utilizados Caulim, MK-550, MK-650 e MK-750.	Nenhuma reatividade vista com o caulim, visto que as pastas não endureceram. Já as pastas produzidas com MK-550, MK-650 e MK-750 enrijeceram, mostrando progressiva reatividade, isto se referindo ao endurecimento mais rápido, quando em contato com a solução ativadora.
Método de produção em série	Foram avaliados a ordem de mistura, a quantidade mínima de materiais, a disposição de instrumentação e os moldes.	Pretendeu-se fazer a mistura de todos os reagentes em uma única batelada, iniciando desde já a geopolimerização. Porém, devido ao alto calor devido a solubilização do NaOH, parâmetros fundamentais da reação de geopolimerização são alterados como temperatura e viscosidade.
Redução no teor de água	Foi proposta uma redução significativa no teor de água da formulação de maior resistência à compressão.	Foi definido que seria feito o preparo inicial da solução de NaOH + Na ₂ SiO ₃ , resfriamento da solução, seguida da introdução do precursor. Ao avaliar a resistência à compressão dos 9 pontos do planejamento fatorial, notou-se que formulação 4,0G750 apresentou uma maior resistência à compressão. Foi feita uma redução no teor de água total da mistura saindo do parâmetro Na ₂ O/H ₂ O = 17,5 para Na ₂ O/H ₂ O = 13,5. Assim foi objetivada a maior resistência do geopolímero em prol de sua fluidez facilitada.

Fonte: Autor.

As dosagens iniciais se baseiam na relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5, 4,0$ e $4,5$, e a partir delas foi possível sintetizar geopolímeros com facilidade de moldar os corpos de provas cilíndricos com 26 mm de diâmetro e 52 mm de altura.

Nas primeiras formulações foram feitos geopolímeros de MK-550, MK-650 e MK-750. Durante a mistura dos materiais, notou-se certa facilidade de mistura, visto que as pastas se apresentavam fluidas. Todavia, após o endurecimento, os geopolímeros apresentaram mudanças de coloração no corpo de prova, característico de eflorescência, conforme vistos na Figura 23.

Figura 23 - Corpo de prova nas fases iniciais de testes de formulação.



Fonte: Autor.

Após o rompimento, a análise visual dos fragmentos dos corpos de provas revelou a presença de bolhas de ar. Por conta disso, corrigiu-se o teor de H_2O/Na_2O de 25,00 para 17,50, o que consequentemente reduziu a quantidade total de água destilada usada nas formulações.

Outro ajuste feito é em relação ao planejamento inicial, no qual se reduziu o teor de $Na_2O/Al_2O_3 = 1,4$ para $Na_2O/Al_2O_3 = 1,0$. Esse ajuste pode afetar a reatividade inicial do geopolímero, especialmente na etapa de dissolução dos aluminatos por meio do ataque alcalino. Porém, a redução da quantidade de sódio na formulação pode compensar a menor reatividade do geopolímero em suas fases iniciais e talvez a diminuição da resistência total por meio na menor formação de eflorescências e menor expansividade.

Inicialmente a formulação composta por MK-550 e $SiO_2/Al_2O_3 = 3,5$, formulação 3,5G550 apresentou resistência à compressão de 3,8 MPa aos 28 dias de cura. Isso pode ser resultado da má reatividade do material calcinado, que foi calcinado em temperatura relativamente baixa, bem como devido a proporção de SiO_2/Al_2O_3 não favorecer o endurecimento do geopolímero. Com isso, foi determinado que haveria um ajuste nos de SiO_2/Al_2O_3 e dos demais óxidos, originando as formulações vistas na Tabela 5. Balczár *et al.* (2016) conseguiu geopolímeros utilizando-se da temperatura de 500 °C para a calcinação do caulim, porém obteve baixas resistências e má reatividade nas fases iniciais da geopolimerização.

Dentre as diversas tentativas de se obter uma formulação de interesse científico, uma das formulações notáveis foi a 4,0G750. A pasta apresentou aquecimento e facilidade de homogeneização. Os corpos de prova foram curados por 3 dias, esse tempo de cura foi reduzido por conta da grande necessidade de

uso da prensa no período, em temperatura ambiente, e desmoldados. A resistência à compressão desta série foi 23,70 MPa. Este aumento da resistência à compressão, quando comparado com as análises das formulações anteriores, pode ter sido decorrência de dois fatores: a maior reatividade do metacaulim, como esperado devido a transformação de fase ter sido mais efetiva na temperatura de 750 °C e o aperfeiçoamento da fabricação dos corpos de prova; A Figura 24 mostra a região interna do corpo de prova, após o rompimento, mostrando homogeneidade em toda a sua estrutura.

Figura 24 - Corpo de prova 4,5G750 após a fratura



Fonte: Autor.

Por meio de uma inspeção visual superficial, verificou-se que nesta composição, apesar de ainda ocorrerem porosidades no interior do corpo de prova, ocorreu menor quantidade de eflorescências, quando comparados com as formulações analisadas anteriormente. Isso pode ser decorrência na redução na proporção entre quantidade de óxido de sódio e o óxido de alumínio (redução de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,2$ para $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$). Esta redução pode acarretar numa menor reatividade entre o precursor e solução ativadora, porém, em compensação, reduziu a quantidade de sódio livre no meio, o que conseqüentemente causa a formação de carbonatos de sódio.

3.4. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

Com o intuito de se caracterizar o metacaulim precursora, a pasta e o geopolímero já endurecido foram realizados uma série de ensaios tecnológicos que estão condensados na Tabela 9.

Tabela 9 - Compilado de ensaios de caracterização neste trabalho

Técnica	Intuito	Amostras analisadas	Norma	Referência
Propriedades do material precursor				
Fluorescência de raios x	Quantificar os óxidos presentes na caulinita	Caulim	NBR 15894	(ABNT, 2010)
Difratometria de raios x	Identificar as fases cristalinas na caulinita e a amorfização do metacaulim	Caulim, MK-550, MK-650, MK-750	-	-
Chapelle modificado	Determinação do índice de atividade pozolânica do metacaulim	Caulim, MK-550, MK-650, MK-750	NBR 15895	(ABNT, 2010)
Densidade do pó	Determinar a densidade do material particulado (caulim e metacaulinita)	Caulim, MK-550, MK-650, MK-750	NBR 16605	(ABNT, 2017)
Propriedades mecânicas do geopolímero				
Resistência à compressão	Quantificar a resistência máxima à compressão do geopolímero em diferentes idades	Geopolímeros à base de: MK-550, MK-650, MK-750 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5; 4; 4,5$	NBR 5739	(ABNT, 2018)
Propriedades complementares				
Densidade da pasta	Determinação da densidade da pasta ainda em estado fluído entre as diferentes composições	Geopolímero MK-750 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$	NBR 9833	(ABNT, 2008)
Densidade do geopolímero	Determinar a variação de densidade do geopolímero	Geopolímero MK-750 $\text{Si}/\text{Al} = 4$	NBR 9779	(ABNT, 2005)
Absorção de água e porosidades superficiais	Verificar-se a porcentagem de porosidades conectadas na superfície do material	Geopolímero MK-750 $\text{Si}/\text{Al} = 4$	NBR 9779	(ABNT, 2005)
Microscopia eletrônica de varredura	Visualização da morfologia do precursor e do geopolímero, visando localizar pontos de eflorescências ou não reagentes	Caulim, MK-750, Geopolímero MK-750 $\text{Si}/\text{Al} = 4$	-	-

Fonte: Autor.

Vale ressaltar que os ensaios feitos no precursor e o ensaio de resistência à compressão foram realizados para todas as variações utilizadas (MK-550, MK-650 e MK-750). O restante dos ensaios foi realizado unicamente para a formulação de maior resistência à compressão (4,0G750).

3.4.1. Fluorescência de Raios X (FRX)

Com o intuito de determinar-se a composição química do caulim, a fonte de caulinita precursora do metacaulim no preparo, e também do metacaulim foi realizada a análise de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) por energia dispersiva. O equipamento foi um PANalytical, modelo EPSILON 3 XL. Sob parâmetros de ensaio: Tensão máxima 50 kV, corrente máxima de 3 mA, gás Hélio sob pressão 10 atm/10 kgf/cm². Amostras foram preparadas conforme recomendações do Laboratório de Ensaios Físico-Químicos (LAMAC/FT/UFAM).

3.4.2. Difração de Raios X (DRX)

O equipamento utilizado foi um Difratorômetro de Raios-X de bancada, modelo MiniFlex 600 do fabricante Rigaku Corporation com especificações degerador de Raios-X de 600 W (20-40 kV e 2-15 mA), tubo de cobre, foco fino de 1 kW, goniômetro de tela 2 teta e fenda soller incidente e recepção de 2.5 °, fenda DS 1.25 e 0.625 °, fenda DHL de 10 mm, fenda de SS 1.25°, beam stopper e fenda de espalhamento de 8 mm. O equipamento está localizado no Instituto de Geociências e Engenharias (IGE/UNIFESSPA). O tratamento dos dados foi realizado através dos *softwares* X'Pert HighScore Plus da Panalytical e Origin da OriginLab Corporation. As amostras foram preparadas conforme as recomendações técnicas de secagem, pulverização e quarteamento.

3.4.3. Índice de atividade pozolânica do metacaulim

Foi feito no Laboratório de Química (FEMAT/CANAN/UFPA), sob orientações da norma NBR 15895 (ABNT, 2010) com adaptações. O ensaio consiste em titular de forma quantitativa o teor de hidróxido de cálcio consumido na reação pozolânica, por meio de ácido clorídrico em concentração de 0,1 M, padronizado com carbonato de sódio. Neste ensaio, a solução é aquecida e isolada da atmosfera para evitar a carbonatação do hidróxido de cálcio. A Figura 25 mostra as etapas do processo, nela é vista a padronização do ácido (a), reação do hidróxido de cálcio e material pozolânico (b) e titulação da solução (c).

Figura 25 - Frascos do ensaio de Chappelle modificado com padronização do ácido (a), solução filtrada (b) e titulação ácido-base(c).



Fonte: Autor.

Adaptações foram feitas para viabilizar a realizações do experimento, as quais estão listadas abaixo:

- Houve a redução do tempo de processamento em de 16 h para 4 h onde a solução foi mantida sob aquecimento em chapa regulada para 90 °C;
- A aparelhagem necessária na norma requer containers para as soluções em aço inox e herméticos. As vidrarias utilizadas foram em vidro borossilicato, de fácil obtenção e uso comum de laboratório;
- Foi feita uma redução volumétrica e mássica a partir da normativa, utilizando-se uma redução de 10:1 (volume de solução e massa de reagentes sólidos reduzidos para 10 % do indicado na norma), mas mantiveram-se as concentrações de cada solução a fim de evitar-se erros de cálculo.

O resultado do ensaio mostrará a reatividade com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) de cada série de material (Caulim *in natura*, MK-550, MK-650 e MK-750), e com isso vai poder ser feita uma inferência da reatividade geral de cada série para uso como material precursor.

3.4.4. Resistência à Compressão

Foi no Laboratório de Práticas Tecnológicas (LAPTEC/FEMAT/CANAN/UFGA) e Laboratório de Caracterização de Materiais (LACMAT/FEMAT/UFGA), pelas diretrizes da NBR 7215 (ABNT, 2019), que consiste na determinação resistência a partir da força aplicada em determinada área de um corpo de prova cilíndrico, adaptada para pasta, com corpos de prova cilíndricos de dimensões aproximadas: 25 mm de diâmetro; 50 mm de altura. Previamente retificados por com lixas de granulometria 60 e preparados para o ensaio. A prensa utilizada será uma Contenco, com capacidade de 100 toneladas.

3.4.5. Densidade dos Geopolímeros

Foi feita no Laboratório de Engenharia Química (LEQ/ITEC/UFPa), por diretrizes da NBR 9833 (ABNT, 2008), que estabelece a relação entre a massa utilizada da pasta e a capacidade de um recipiente de volume conhecido para a partir disto calcular a densidade. O recipiente utilizado foi uma proveta graduada de 2000 ml de capacidade e gradação de 20 ml. A pasta foi despejada na proveta, evitando-se o contato da pasta com a lateral do instrumento com o intuito de que houvesse uma medição mais precisa devido à dificuldade da pasta em escoar.

3.4.6. Absorção de Água, Índice de Vazios e Massa Específica

Foi feito no Laboratório de Engenharia Química (LEQ/ITEC/UFPa), sob diretrizes da NBR 9778 (ABNT, 2005), que estabelece uma série de pesagens a seco, a úmido e sob massa imersa, onde o resultado será o índice estimado de vazios, absorção de água do material, massa específica seca, massa específica saturada e a massa específica real. Para o ensaio foi utilizada água destilada e uma balança com capacidade de 500 g e precisão de 0,01 g. A Figura 26 mostra os corpos de prova separados para a pesagem em balança hidrostática.

Figura 26 - Balança hidrostática (a) Pesagem de corpo de prova após a secagem (b)



Fonte: Autor.

3.4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise tanto do aspecto morfológico dos precursores quanto da região da fratura dos corpos de prova foi realizada utilizando um equipamento de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), da marca HITACHI, modelo TM 3000, presente no Prédio Anexo ao Laboratório de Engenharia Química (LEQ/ /UFPA). Para o preparo de amostras, os materiais em pó (caulim e MK-750) e os geopolímeros rompidos foram secos em estufa por 24 h, e anexados ao porta amostra, mostrado na Figura 27 do equipamento por meio de uma fita dupla-face com caráter condutor. Por ausência do equipamento para a metalização do material, as ampliações máximas se deram no limite de 1800x, devido aos limites de operação do equipamento.

Figura 27 - MK-750 no porta amostras



Fonte: Autor.

4. APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados e feito a discussão fundamentado na literatura especializada para as caracterizações propostas nos tópicos da subseção 3.4 “Materiais e Métodos/Ensaio de Caracterização”, sendo subdivididas nas classes de propriedades do precursor, resistência à compressão que será balizadora da classe de resultados das propriedades complementares.

4.1. PROPRIEDADES DO MATERIAL PRECURSOR

Neste tópico serão apresentados os resultados das caracterizações dos materiais precursores.

4.1.1. Fluorescência de raios x (FRX)

Os resultados obtidos por meio do FRX do caulim são mostrados na Tabela 10. Tem-se o resultado de FRX do caulim, cuja composição química se enquadra no parâmetro definido pela norma NBR 15894 (ABNT, 2010), que especifica para o metacaulim uma composição mínima de 44% de óxido de silício e 32% de óxido de alumínio.

Tabela 10 - Resultado do FRX do caulim com a composição química percentual em quantidade de óxidos.

Óxidos	%	Óxidos	%
Al₂O₃	35,904 %	CaO	0,471 %
SiO₂	56,352 %	Fe₂O₃	1,347 %
P₂O₅	0,837 %	Outros	0,268 %
K₂O	4,785 %		

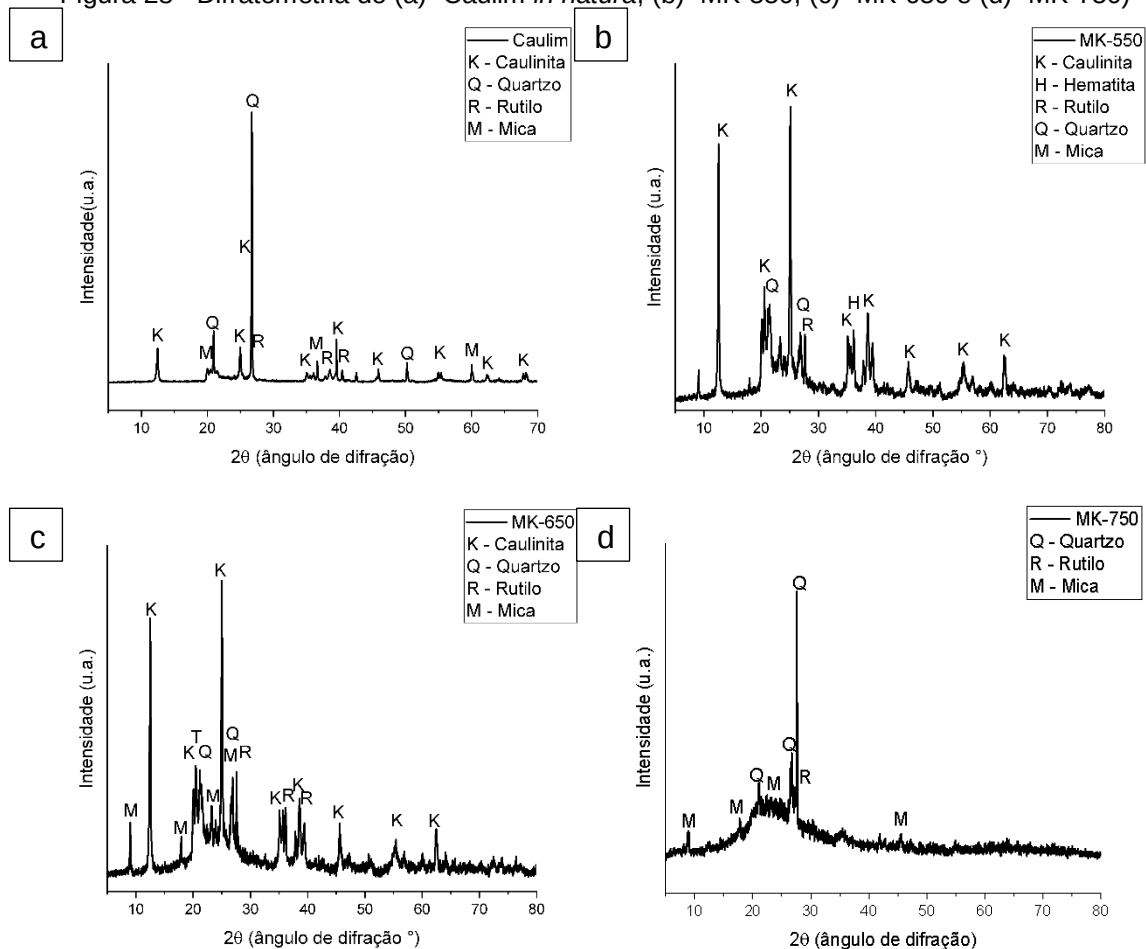
Fonte: Autor.

Os teores dos óxidos de silício e óxidos de alumínio condizem com uma composição predominantemente feita de caulinita, com possíveis formações de outros minerais devido aos menores traços de P₂O₅, K₂O, CaO, Fe₂O₃ (BERTOLINI *et al.*, 2022). Composições similares de aluminossilicatos como essa da Tabela 9 foram utilizadas para a fabricação de geopolímeros de alta resistência (CABALLERO *et al.*, 2019; BARRETO; COSTA, 2022).

4.1.2. Difração de raios-x (DRX)

Na Figura 28 tem-se os difratogramas tanto do caulim quanto dos metacaulim desenvolvidos neste estudo, no qual observa-se que quanto maior a temperatura de calcinação maior o grau de amorfização, visto que os picos de caulinitas diminuem de intensidade com aumento da temperatura de calcinação.

Figura 28 - Difratometria do (a)- Caulim *in natura*, (b) -MK-550, (c) -MK-650 e (d) -MK-750



Fonte: Autor.

Destaca-se que o material *in natura* apresenta caráter predominantemente cristalino, com picos bem destacados e definidos por picos de caulinita (picos identificados com K), particularmente destacados nas amostras *in natura* e MK-550, representados pelos picos vistos em $24,76^\circ$ 2θ (CARNEIRO *et al.*, 2003; TABET *et al.*, 2018) e quartzo (picos identificados Q). A caulinita se mostra uma fase mineral predominante nas amostras do caulim antes do processamento térmico e na amostra MK-550, e esta fase mineral, quando transformada em metacaulim, favorece a formação de geopolímeros, atuando como precursor (BARRETO;

COSTA, 2022). Nas análises feitas para os materiais identificados como metacaulim (MK-550, MK-650, MK-750), é notada uma grande predominância do caráter amorfo no material, enfatizado pelo arredondamento do pico, que favorece a reatividade do material, colaborando com a reação de geopolimerização (BARRETO; COSTA, 2022).

Nos difratogramas há também a presença de picos de quartzo cristalino, que pode estar relacionado a formação mineral do material. Existem também indícios de minerais acessórios como hematita, mica e rutilo, representando aluminossilicatos de potássio, com traços de ferro e óxidos de titânio (CARNEIRO *et al.*, 2003). Caballero *et al.* (2019) relatam que em fontes de aluminossilicatos à base de caulim, minerais micáceos e rutilo são vistos com facilidade.

Os minerais percebidos nos difratograma condizem com a composição química do metacaulim (Tabela 6), sendo que há a maior predominância de caulinita cristalina na amostra pré-calcinação (Figura 28.a) e esta fase mineral tende a desaparecer quando o material é submetido ao aquecimento.

4.1.3. Índice de atividade pozolânica (IAP - Chapelle Modificado)

Na Tabela 11 tem-se o resultado do índice de atividade pozolânico (IAP) do caulim e dos metacaulins analisados neste estudo, no qual observa-se que o caulim apresentou menor índice, pois trata-se de um material sem qualquer processamento térmico.

Tabela 11 - O resultado dos ensaios de para determinação de atividade pozolânica, medida indireta de reatividade do metacaulim por consumo de hidróxido de cálcio por material pozolânico

Amostra	Temperatura de processamento (°C)	Índice de atividade pozolânica (mg Ca(OH) ₂ /mg pozolana)
Caulim	Material não processado	231
MK-550	550 °C	453
MK-650	650 °C	705
MK-750	750 °C	1200

Fonte: Autor.

A partir do IAP nota-se uma tendencia de aumento da reatividade, pois a medida que aumentou-se a temperatura de processamento ocorreu o aumento da reatividade do metacaulim. Resultados semelhantes foram encontrados por Hoppe Filho *et al.* (2017), que obteve $IAP_{(mg/mg)} = 1193$. Ferraz *et al.* (2015), obteve IAP

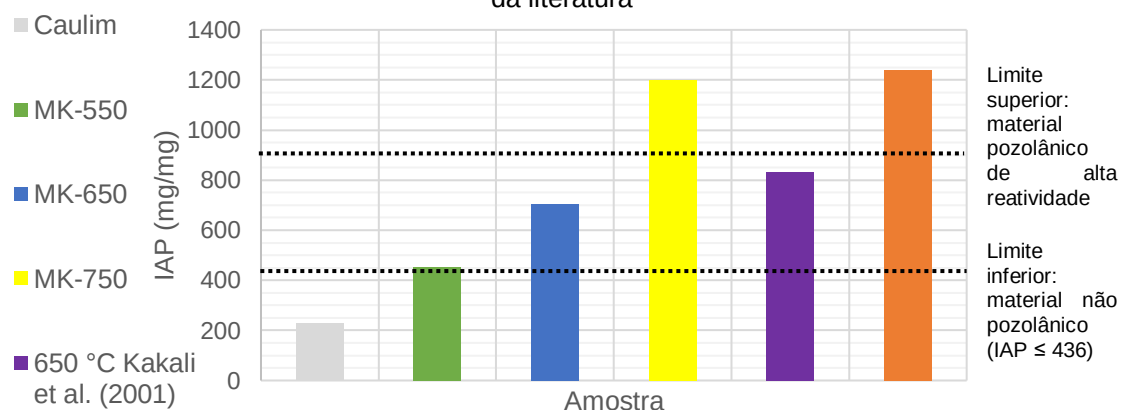
de 920 a 1560 para metacaulim comercial e diferentes temperaturas de processamento do metacaulim e obteve o maior IAP, com o valor de 1240, com o metacaulim processado a 940 °C, por 1 h.

Para a amostra MK-650, pode-se comparar com o que Kakali *et al.* (2001) obtiveram para a mesma temperatura e tempo de calcinação, onde o IAP_{mg/mg} foi = 833, valor próximo aos 705 obtido neste trabalho. Nestes casos, os metacaulins foram analisados pelas recomendações da NBR 15895 (ABNT, 2010), que indica o uso de frascos vedados em metal, evitando-se o contato do sistema reativo de Ca(OH)₂ + material pozzolânico com o ar para não favorecer a carbonatação do hidróxido, por 16 h em 90 °C. Neste trabalho, vale ressaltar, que a metodologia foi adaptada e os resultados podem estar enviesados pela discordância de temperaturas analisadas entre os autores.

Hoppe Filho *et al.* (2017) citam que para materiais pozzolânicos, existem 2 limites para classificar-los: materiais pozzolânicos de alta reatividade quando o IAP ≥ 1100 , e materiais não pozzolânicos quando o IAP ≤ 436 . Nestes termos, os metacaulins obtidos neste estudo podem ser considerados materiais pozzolânicos, cujo MK-750 é tido como de alta reatividade, pois possui IAP maior que 1100 mg Ca(OH)₂/mg pozzolana.

A Figura 29 mostra um gráfico que compara a reatividade dos materiais analisados neste estudo e na literatura em função do IAP.

Figura 29 - Comparação entre o índice de atividade pozzolânica deste trabalho com outros dados da literatura

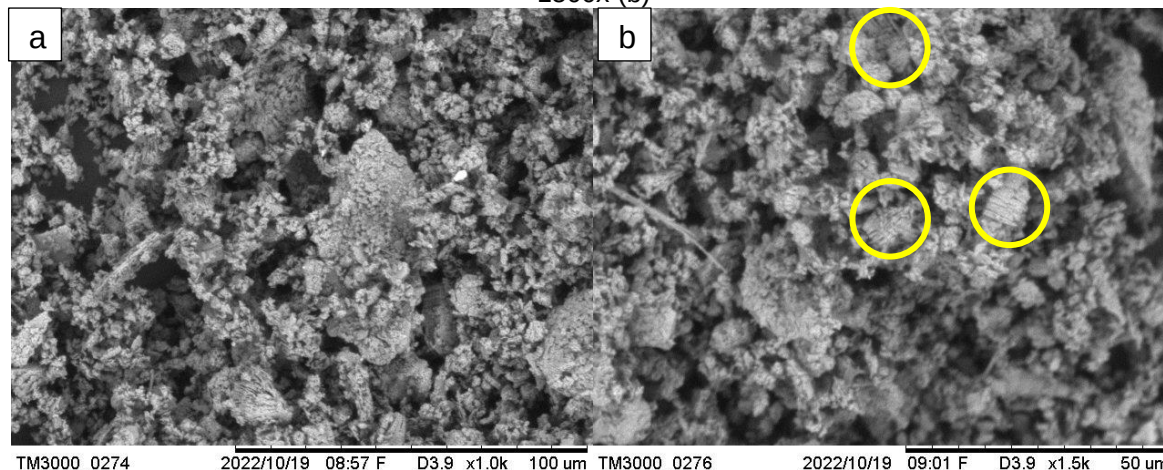


Fonte: Autor.

4.1.4. Morfologia do caulim e do metacaulim

A morfologia do caulim antes do processamento térmico foi analisada por meio do MEV. As micrografias do caulim são mostradas nas Figura 30, com aumento de 1000x (a) e 1500 x (b), no qual são observados lamelares característico de metacaulim.

Figura 30 - Morfologia do caulim em 1000x (a) com destaque para aglomerados lamelares em 1500x (b)



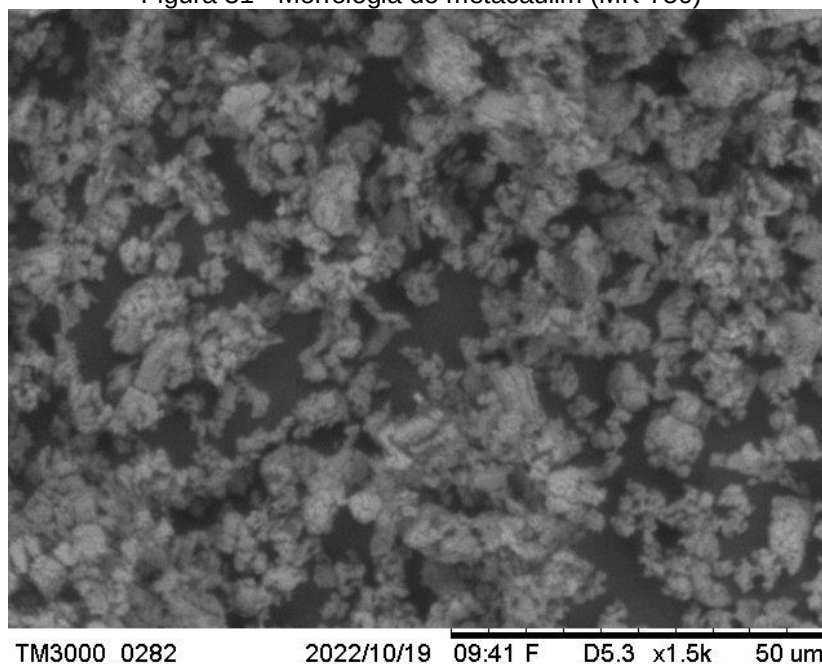
Fonte: Autor.

Na Figura 30 percebe-se que há uma distribuição heterogênea nos tamanhos de partícula, com predominância de partículas menores que 40 μm , característica correspondente com o que a fabricante informa, onde o caulim é comercializado após ser processado pela malha 325# (45 micrômetros). Cruz, Brandão e Henriques (2022) relatam que a caulinita tende a se aglomerar em lamelas similares a hexágonos. Essas lametalas, também chamada de estrutura pseudo-hexagonal, chamadas “*booklets*” gerando estruturas no formato sanfonado enquanto o restante do material se apresenta na forma de placas isoladas (RODRIGUES, 2019; ELMAHDOUBI *et al.*, 2021).

Após a calcinação, o caulim se transforma em metacaulim e apresenta a característica de amorfização da sua estrutura, levando ao desaparecimento de cristais estruturados comuns de caulinita, devido à separação de suas lamelas, de forma similar ao abrir de folhas em um livro, aumentando assim a área específica, capacidade adsorptiva e reatividade (CRUZ; BRANDÃO; HENRIQUES, 2022). Na Figura 31, referente ao MK-750, é notável o desaparecimento de estruturas

ordenadas. Observam-se partículas que apresentam em geral formato irregular, com tamanhos inferiores à 25 µm.

Figura 31 - Morfologia do metacaulim (MK-750)



Fonte: Autor.

4.2. FORMULAÇÕES E RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS GEOPOLÍMEROS

Neste tópico discorre-se acerca dos testes iniciais de fabricação e parâmetros de mistura, também serão elencados os resultados de resistência à compressão aos 7 dias cura para as formulações e também aos 28 dias para a formulação de maior resistência à compressão.

4.2.1. Ensaio de resistência à compressão aos 7 dias

Na Tabela 12 tem-se o resultado de resistência à compressão dos geopolímeros desenvolvidos neste estudo, no qual se observa-se que a um destaque para as produzidas com MK-750: 3,5G750, 4,0G750 e 4,5G750.

Tabela 12 - Resistência a compressão de geopolímeros aos 7 dias

Formulação	Resistência à compressão (MPa)	Formulação	Resistência à compressão (MPa)	Formulação	Resistência à compressão (MPa)
3,5G550	Não enrijeceu aos 7 dias	3,5G650	4,2 MPa $\pm$ 0,9	3,5G750	12,1 MPa $\pm$ 1,8
4,0G550	Não enrijeceu aos 7 dias	4,0G650	6,9 MPa $\pm$ 1,4	4,0G750	25,2 MPa $\pm$ 5,2
4,5G550	Não enrijeceu aos 7 dias	4,5G650	5,3 MPa $\pm$ 1,0	4,5G750	17,0 MPa $\pm$ 1,7

Fonte: Autor.

As formulações feitas a partir do metacaulim calcinado a 550 °C (MK-550) não apresentaram resistência suficiente para serem ensaiadas, já que ao serem manipulados sofriam fraturas. Isso pode ser decorrente do precursor ainda não estar reativo o suficiente para atuar na geopolimerização. Ao utilizar metacaulim processado à 500 °C, Balczár *et al.* (2016) notaram que certas formulações não resultaram em cimentação completa, o que inviabilizou a análise por compressão, de forma similar ao que aconteceu com a formulação série de formulação à base de MK-550.

Azevedo (2017) conseguiu confeccionar materiais rígidos o suficiente para o ensaio de compressão, mas necessitou cimento Portland como ligante auxiliar para seu metacaulim processado à 530 °C, devido à baixa reatividade do precursor nesta faixa de temperatura, mas assim fugindo do escopo deste trabalho que é propor o geopolímero como sendo uma alternativa ao cimento portland.

Quanto a série de formulação baseado no precursor MK-650, ocorreu endurecimento da ligação entre as partículas do precursor reagidas e o metacaulim ainda disponível para a geopolimerização. Nota-se que formulação que apresentou maior resistência à compressão (6,9 MPa) neste caso foi obtida a partir da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$. Ao utilizar-se de metacaulim processado à 600 °C, Moura (2018) conseguiu obter resistências equivalentes a 21 MPa, porém a resistência à compressão dos geopolímeros pode ter sido influenciada pela incorporação de cinzas volantes, visto que esse material foi utilizado pelo autor na formulação dos geopolímeros, o que pode, por sua vez, ter agido de forma a compensar a baixa reatividade de seu metacaulim.

Quanto a série de formulação baseado no precursor MK-750, observa-se que a formulação que atingiu maior resistência à compressão (25,2 MPa) foi baseada na relação molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$. Ao utilizar metacaulim processado

a 700 °C, Balczár *et al.* (2016) obteve geopolímeros com resistência à compressão de 32 MPa aos 7 dias cura. Estima-se que essa diferença entre o valor obtido e apontado pela literatura esteja relacionada ao excesso de água na formulação usada neste estudo. Neste contexto, com o intuito de aumentar a resistência à compressão do geopolímero fabricado a partir de MK-750, o teor de H_2O/Na_2O foi reduzido de 17,50 para 13,50, ainda se adequando com os limiares vistos na Tabela 2.

4.2.2. Ensaio de resistência à compressão da formulação ajustada

Para a melhor formulação, 4,0G750, foi feita uma redução no teor de água usada na mistura, saindo de $H_2O/Na_2O = 17,5$ e para $H_2O/Na_2O = 13,5$, resultando numa pasta de menor plasticidade da nova pasta do que vista na pasta com teor $H_2O/Na_2O = 17,5$. No estudo de geopolímeros, essa relação também é relacionada a relação entre água/sólidos, pois quanto menor a quantidade de água para síntese de geopolímero, maior tende a ser a resistência à compressão (NIKOLOUTSOPOULOS *et al.* 2018; XU *et al.*, 2021) Mas ainda assim sendo possível de moldar corpos de prova de qualidade e sem muitos defeitos aparentes superficialmente.

Na Tabela 13 tem-se o resultado de resistência à compressão dos geopolímeros cujas formulações foram ajustadas para que houve uma redução da relação H_2O/Na_2O de 17,50 para 13,50.

Tabela 13 - Resistência a compressão de geopolímeros com idades e teor de água diferentes

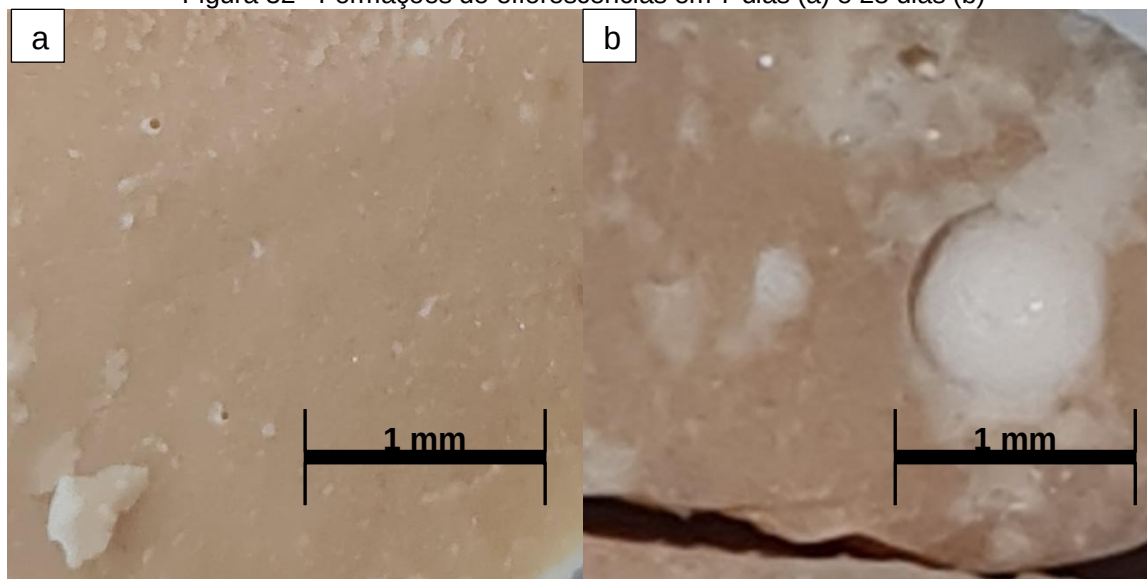
Formulação	Teor de água (H_2O/Na_2O)	Resistência à compressão Em MPa (7 dias)	Resistência à compressão em MPa (28 dias)
4,0G750	17,5	25,2 MPa $\pm$ 2,1	16,0 MPa $\pm$ 2,1
4,0G750	13,5	46,1 MPa $\pm$ 3,6	29,3 MPa $\pm$ 2,5

Fonte: Autor.

É possível notar que há uma queda de resistência em ambas as formulações aos 28 dias. Uma das hipóteses que surgem para explicar tal fato é que ao analisar-se os fragmentos de corpo de prova rompido aos 28 dias foi constatado que há uma quantidade maior de aglomerações esbranquiçadas quando comparado ao corpo de prova da mesma formulação aos 7 dias. Essas formações são conhecidas por eflorescências e tem efeito deletério na resistência do material por conta da

expansividade e formação de micro trincas na parte interna do material. A Figura 32 evidencia a diferença na quantidade de regiões esbranquiçadas.

Figura 32 - Formações de eflorescências em 7 dias (a) e 28 dias (b)



Fonte: Autor.

Essas formações de carbonatos de sódio ocorrem por meio da carbonatação dos óxidos de sódio livres no geopolímero, tal que o sódio que deveria ter sido consumido na reação de geopolimerização, mas se encontram em quantidade acima da necessária nas formulações (LONGHI *et al.*, 2016). Um método de controle de eflorescências é manter a proporção $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual ou menor que 1, e também controlar temperatura de cura e teor de silicato de sódio envolvido, já que desta forma os álcalis tenderiam a ficar aprisionados na estrutura -Si-Al-Si-, não permitindo a reação do sódio com o gás carbônico do ambiente (LONGHI *et al.*, 2019; LONGHI, 2019).

4.3. PROPRIEDADES COMPLEMENTARES

Neste tópico serão apresentadas as propriedades complementadas apresentadas pelo geopolímero ainda no estado fluido, tal como densidade pasta, e para o estado endurecido, tais como massa específica, índice de vazios, absorção de água e morfologia da fratura.

4.3.1. Densidade da pasta

A formulação feita a partir do MK-750 e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$ apresentou densidade da pasta equivalente a 1691 kg.m^{-3} , tal que demanda um consumo de materiais de 772 kg.m^{-3} de metacaulim (46 % da massa do geopolímero) e 919 kg.m^{-3} de solução ativadora à base de silicato de sódio, hidróxido de sódio e água (54 % da massa total do geopolímero), o que resulta em uma proporção sólido/líquido de 1:17. A Tabela 15 compila essas informações de forma sintética.

Tabela 14 - Densidade da pasta e consumo

Densidade	
Densidade da pasta	1691 kg.m^{-3}
Consumo de insumos	
Consumo de metacaulim	772 kg.m^{-3}
Consumo de solução ativadora	919 kg.m^{-3}

Fonte: Autor.

Considerando o preço atual por tonelada de caulim, antes do processamento térmico, aproximadamente US\$ 160 (STATISTA INC, 2022), e o preço pelo cimento Portland, aproximadamente US\$ 139 (ALM GLOBAL LLC, 2022), o cimento à base geopolímero ainda se torna inviável, visto que possui 15 % mais custos de aquisição, além de demandar o processamento térmico e necessitar também da solução ativadora para sua aplicação como pasta cimentante.

E além disso, para que ocorra realmente a reação de geopolimerização é necessário que o caulim esteja transformado em metacaulim, e quanto a solução ativadora, esta vai demandar altos valores na aquisição de silicato de sódio, hidróxido de sódio e também capacitação de mão de obra.

4.3.2. Massa Específica, Índice de vazios e Absorção de água

Os resultados referentes aos ensaios de massa específica, índice de vazios e absorção de água são apresentados na Tabela 16.

Tabela 15 - Resultados de massa específica, absorção de água e índice de vazios

Propriedade	Resultado
Massa específica seca	2,31 g/cm^3
Massa específica pré-secagem	1,20 g/cm^3
Índice de vazios	47,90 %
Absorção de água	39,90 %

Fonte: Autor.

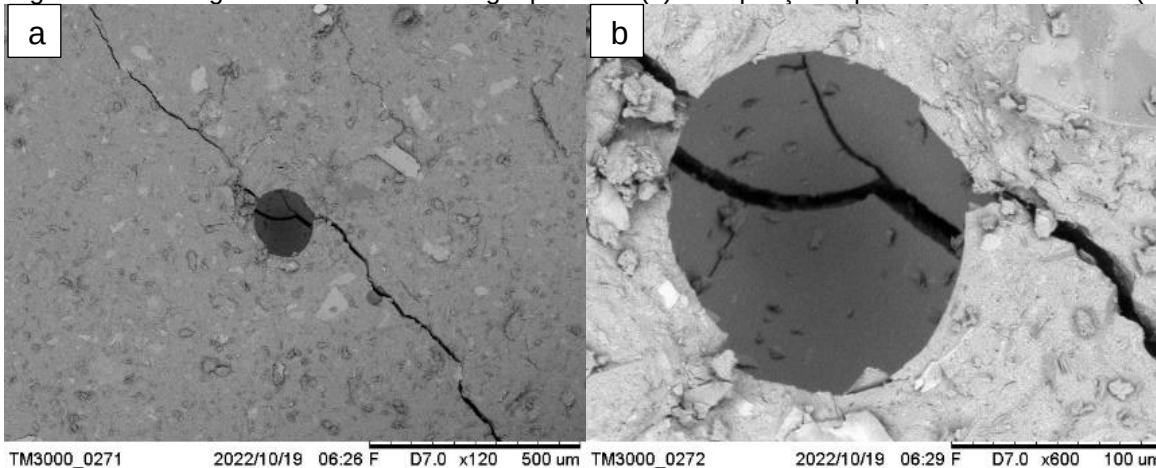
O geopolímero feito a partir da formulação 4,0G750 apresentou massa específica seca de $2,31 \text{ g/cm}^3$, coerente com o uso do precursor metacaulim, visto que é 10 % menor que a massa do precursor $2,55 \text{ g.cm}^{-3}$ (OLIVEIRA, 2007). Essa diferença possivelmente está associada à incorporação de sódio na estruturação molecular e balanço de carga entre as camadas lamelares restantes do metacaulim.

A absorção de água e índice de vazios foram 39,90% e 47,90%, respectivamente. Valores altos como este fundamentam a hipótese de que houve a cristalização e a síntese de algum tipo de material zeolítico durante a reação de geopolimerização. Bernardi *et al.* (2009) demonstram em seu trabalho que alguns tipos de zeólitas, como a chabazita, faujasita e mordenita, tem grande quantidade de água em suas composições e valores de vazios de 47%.

4.3.3. Morfologia na superfície de fratura no geopolímero

A morfologia da fratura de um dos corpos de prova usados no ensaio de resistência à compressão é mostrada na Figura 33 em diferentes ampliações.

Figura 33 - Micrografia da fratura de um geopolímero (a) e ampliação e porosidade com fratura (b)



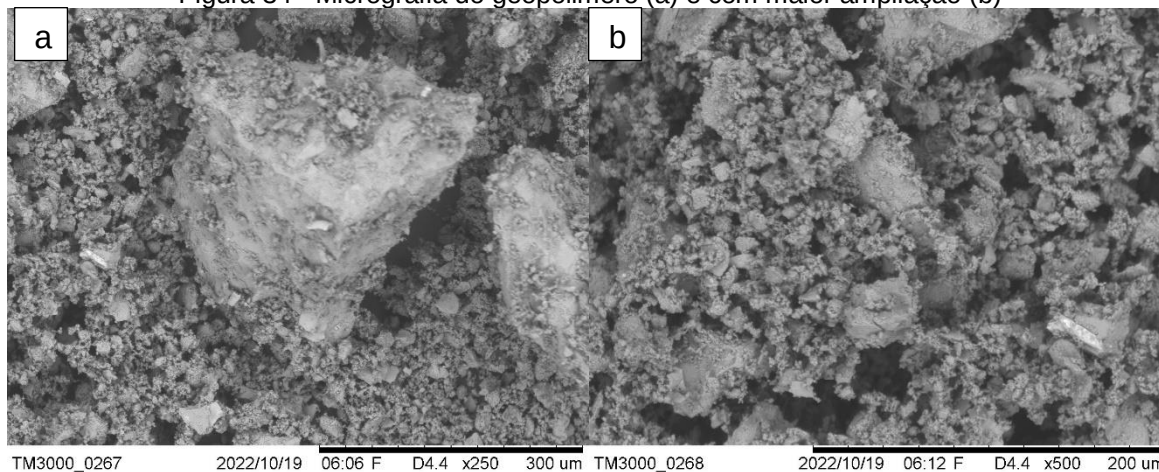
Fonte: Autor.

A partir da visualização da Figura 33(a) é possível notar que há grande rugosidade na superfície do material, como também visto por Pereira *et al.* (2018). Também é possível perceber a propagação da trinca por uma ampla região da fase principal do geopolímero e, também visível na Figura 33(b), no qual há uma porosidade que é percorrida ao longo de seu diâmetro pela trinca. Isto é uma provável evidência de que a quantidade de vazios nos geopolímeros é uma variável

que demanda controle rigoroso, porque a porosidade é capaz de acarretar em alterações em diferentes propriedades (LU *et al.* 2021).

A Figura 34 mostra a morfologia de outra região do geopolímero em uma maior magnificação.

Figura 34 - Micrografia do geopolímero (a) e com maior ampliação (b)



Fonte: Autor.

Na Figura 34(a) nota-se uma grande quantidade de partículas finas aderidas ao geopolímero, com regiões mais claras. Porto *et al.* (2019) citam que regiões esbranquiçadas tendem a ser metacaulim não reagido na pasta devido à baixa efetividade de mistura e reação.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste tópico serão resumidas as informações obtidas no trabalho e serão dadas as sugestões para pesquisadores que venham a se utilizar deste como uma referência.

5.1. CONCLUSÕES

A partir da transformação térmica do caulim in natura foi possível produzir metacaulim em 3 temperaturas distintas. A partir da caracterização de difratometria de raios X (DRX) é possível notar que o caulim apresenta as fases caulinita, quartzo, rutilo e mica. Quando este caulim é calcinado, gradualmente houve o aparecimento de um halo amorfo e o desaparecimento das fases de mica e caulinita no material, correspondente com a decomposição térmica destes argilominerais na sua forma metaestável e reativa.

Pela determinação do índice de atividade pozolânica (IAP), notou-se que houve uma progressiva maior reatividade no metacaulim conforme se aumentou a temperatura de processamento. O maior índice de atividade pozolânica (1200 mg Ca(OH)_2 / mg pozolana) foi do metacaulim processado a 750 °C, o que o torna um material pozolânico de alta reatividade.

Correlacionando as análises de DRX e IAP, é possível inferir que a melhor temperatura de transformação de caulim para metacaulim se dá aos 750 °C mantendo-se por 3 h no patamar de calcinação.

A partir da caracterização química do caulim, constatou-se que se trata de um material rico em óxidos de alumínio e óxidos de silício, com menores teores de óxidos de potássio e ferro. A composição química é coerente com um caulim ideal para ser um precursor na geopolimerização quando calcinado.

A partir dos metacaulins processados neste estudo, a formulação que apresentou maior resistência à compressão (46 MPa) se baseia no MK750 e na proporção molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$.

Para o geopolímero feito usando a formulação MK-750 e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$ foi obtida uma absorção de água de 39,9 % e de índice de vazios de 47,9 %. Valores relativamente altos, considerando-se que há uma pasta não utilizou nenhum incorporador de ar e não apresentava porosidades visíveis na superfície em número

considerável. A massa específica deste geopolímero é $2,31 \text{ g.cm}^{-3}$ para a essa formulação, e foi equivalente a $1,20 \text{ g.cm}^{-3}$ quando analisada a amostra seca.

Diante do exposto, é possível afirmar que a partir da calcinação do caulim a $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 h é possível produzir um ligante de rápido endurecimento que tem resistência igual ou superior aos ligantes convencionais usados na construção civil. Isto posto, este trabalho contribui na formação de um conhecimento global no ramo de ligantes de baixo impacto de carbono, em específico geopolímeros à base de metacaulim, vindo a abrir perspectivas no ramo de ligantes que corroborem na redução das emissões da indústria cimenteira.

5.2. RECOMENDAÇÕES PARA OUTROS TRABALHOS

A partir dos dados obtidos e discussões propostas, como sugestão para outros autores que desejem utilizar este trabalho como base é dito que:

- Analisar outros materiais como precursores, sendo originários de argilas usadas para cerâmica, resíduos sólidos urbanos ou rejeitos de indústrias agronômicas e de mineração;
- Realizar a confecção de argamassas e concretos utilizando a pasta geopolimérica como ligante;
- Desenvolver produtos como blocos de solo-cimento usando geopolímeros como ligantes.
- Estudar meios de redução do teor de solução ativadora sem redução nas propriedades de resistência e durabilidade do geopolímero.

6. REFERÊNCIAS

ALM GLOBAL LLC. **Construction Material Volatility to Remain Through 2022**. Disponível em: <https://www.globest.com/2022/04/29/construction-material-volatility-to-remain-through-2022/>. Acesso em: 15 nov. 2022.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C150/C150M – 16**: Standard Specification for Portland Cement. West Conshohocken: ASTM International, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738**: Concreto- Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos — Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro: Abnt, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9833**: Concreto fresco — Determinação da massa específica, do rendimento e do teor de ar pelo método gravimétrico. Rio de Janeiro: Abnt, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653**: Materiais pozolânicos. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15894**: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta - Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15895**: Materiais pozolânicos - Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado - Método Chapelle modific. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16605**: Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.

AMIN, Mohamed *et al.* Behavior evaluation of sustainable high strength geopolymer concrete based on fly ash, metakaolin, and slag. **Case Studies In Construction Materials**, [S.L.], v. 16, p. 1-24, jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00976>.

ANTHONY, John W *et al.* **Handbook of Mineralogy**: silica, silicates. Tucson: Mineral Data Publishing, 1995. 2 v. <http://dx.doi.org/10.1180/minmag.1995.059.397.22>.

ASKARIAN, Mahya *et al.* Mechanical properties of ambient cured one-part hybrid OPC-geopolymer concrete. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 186, p. 330-337, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.160>.

ASSI, Lateef N. *et al.* Review of availability of source materials for geopolymer/sustainable concrete. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 263, p. 121477, ago. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121477>.

AZEVEDO, Amanda Marques. **Síntese e caracterização química, física e mecânica de geopolímero utilizando Caulim da Amazônia Desidroxilizado**. 2017. 42 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Tecnologia, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.

BALCZÁR, Ida *et al.* Mechanochemical and thermal activation of kaolin for manufacturing geopolymer mortars - Comparative study. **Ceramics International**, [S.L.], v. 42, n. 14, p. 15367-15375, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.182>.

BARRETO, Igor Alexandre Rocha; COSTA, Marcondes Lima da. Synthesis of geopolymer with KOH by two kaolinitic clays from the Amazon: influence of different synthesis parameters on the compressive strength. **Materials Chemistry And Physics**, [S.L.], v. 287, p. 126330, ago. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126330>.

BEGHOURA, Imed *et al.* Feasibility of alkali-activated mining waste foamed materials incorporating expanded granulated cork. **Mining Science**, [S.L.], v. 24, n. 1, p. 7-28, abr. 2017. Wroclaw University of Science and Technology, Faculty of Geoengineering, Mining and Geology. <http://dx.doi.org/10.5277/MS172401>.

BERNARDI, Alberto C. de Campos *et al.* Potencial de uso de zeólitas na agropecuária. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 1., 2009, Planaltina. **EMBRAPA t37421**. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2009. p. 191-196.

BERTOLINI, T. C. R. *et al.* The influence of separately and combined bentonite and kaolinite as binders for pelletization of NaA zeolite from coal fly ash. **Cerâmica**, [S.L.], v. 68, n. 387, p. 375-384, set. 2022. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132022683873322>.

BICH, Ch. *et al.* Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 44, n. 3-4, p. 194-200, maio 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.01.014>.

BICHINHO, Melina Cavalcanti de Melo. **AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO AMBIENTAL, ENERGÉTICO, TERMOMECÂNICO E MICROESTRUTURAL DE ESTRUTURAS DE CONCRETOS SUSTENTÁVEIS SUBMETIDAS A AMBIENTE MARINHO**. 2019. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Energias Alternativas e Renováveis, Área de Concentração em Aproveitamento de Energias Renováveis, Centro de Energias Alternativas e Renováveis, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019.

BRANDÃO, Luis Felipe Alencar *et al.* **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE MATERIAL ZEOLÍTICO A PARTIR DE REJEITO DE CAULIM**. In: CONGRESSO AMAZÔNICO DE MINERAÇÃO, METALURGIA E MATERIAIS, 1., 2019, Marabá. COAMA. Marabá: Unifesspa, 2019.

BRASIL. Aumari Palhano Campos. Agência Nacional de Mineração/PA (org.). **Sumário Mineral Brasileiro 2018**: caulim. Brasília: Agência Nacional de Mineração, 2018.

BRITO, Woshington da Silva *et al.* INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE NaOH NA SÍNTESE DE GEOPOLÍMERO COM REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO INDUSTRIAL. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, [S.L.], v. 16, n. 1, p. 45-50, mar. 2019. Editora Cubo. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.20191474>.

CABALLERO, Liuski Roger *et al.* Thermal, Mechanical and Microstructural Analysis of Metakaolin Based Geopolymers. **Materials Research**, [S.L.], v. 22, n. 2, p. 1-8, 2019. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0716>.

CARNEIRO, B. S. *et al.* Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**, [S.L.], v. 49, n. 312, p. 237-244, dez. 2003. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132003000400008>.

CARVALHO, Marina Tomás Teixeira *et al.* (comp.). **CIMENTO E CONCRETO: dragões de garagem #242**. DRAGÕES DE GARAGEM #242. 2022. Disponível em: <https://dragoesdegaragem.com/podcast/dragoes-de-garagem/cimento-e-concreto-dragoes-de-garagem-242/>. Acesso em: 2 jul. 2022.

CASTALDELLI, Vinícius Nobre. **ESTUDO DE GEOPOLÍMEROS UTILIZANDO CINZAS RESIDUAIS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**. 2013. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Ilha Solteira, 2013.

CELIK, Kemal *et al.* Effect of volcanic ash pozzolan or limestone replacement on hydration of Portland cement. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 197, p. 803-812, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.193>.

CHEAH, Chee Ban *et al.* The engineering properties and microstructure of sodium carbonate activated fly ash/ slag blended mortars with silica fume. **Composites Part B: Engineering**, [S.L.], v. 160, p. 558-572, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.056>.

CORDEIRO, G. C; DÉSIR, J. M. Potencial de argila caulinítica de Campos dos Goytacazes, RJ, na produção de pozolana para concreto de alta resistência. **Cerâmica**, [S.L.], v. 56, n. 337, p. 71-76, mar. 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132010000100012>.

COSTA, Heloína Nogueira da. **CIMENTO ÁLCALI ATIVADO À BASE DE CINZAS DO CARVÃO MINERAL E ESCÓRIA DE ACIARIA**. 2022. 217 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/64793>. Acesso em: 15 de novembro de 2022.

CRUZ, Tatiana Valéria Mendes da; BRANDÃO, Paulo Roberto Gomes; HENRIQUES, Andréia Bicalho. Characterization and mechanical properties of one-part geopolymer based on a pure metakaolin. **Rem - International Engineering Journal**, [S.L.], v. 75, n. 4, p. 345-352, dez. 2022. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0370-44672022750005>.

DAVIDOVITS, J. Solid-phase synthesis of a mineral blockpolymer by low temperature polycondensation of alumino-silicate polymers: Na-poly (sialate) or Na-PS and characteristics. In: **Proceedings of the IUPAC Symposium on Long-Term Properties of Polymers and Polymeric Materials**, Stockholm, Sweden. 1976

DAVIDOVITS, Joseph; CORDI, S. A. Synthesis of new high temperature geopolymers for reinforced plastics/composites. **Spe Pactec**, v. 79, p. 151-154, 1979.

DAVIDOVITS, J.. Geopolymers and geopolymeric materials. **Journal Of Thermal Analysis**, [S.L.], v. 35, n. 2, p. 429-441, mar. 1989. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf01904446>.

DAVIDOVITS, J.. Geopolymers. **Journal Of Thermal Analysis**, [S.L.], v. 37, n. 8, p. 1633-1656, ago. 1991. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf01912193>.

DAVIDOVITS, Joseph; DAVIDOVICS, Michel; DAVIDOVITS, Nicolas. **Process for obtaining a geopolymeric alumino-silicate and products thus obtained**. . US n. 5,342,595:. Depósito: 2 set. 1992. Concessão: 30 ago. 1994.

DAVIDOVITS, Joseph. **Geopolymer: chemistry & applications**. 2. ed. Saint-Quentin: Intitut Géopolymère, 2008.

DAVIDOVITS, J.. False values on CO2 emission for geopolymer cement/concrete published in scientific papers. **Technical paper**, v. 24, p. 1-9, 2015.

DAVIDOVITS, J.. Geopolymers: ceramic-like inorganic polymers. **Journal Of Ceramic Science And Technology**, [S.L.], v. 8, n. 03, p. 335-349, ago. 2017. Göller Verlag. <http://dx.doi.org/10.4416/JCST2017-00038>.

DAVIDOVITS, Joseph; DAVIDOVITS, Ralph. Ferro-sialate Geopolymers(-Fe-O-Si-O-Al-O-). **Geopolymer Institute Library**, 2020.

DAVIS, Gabrielle *et al.* Preparation of lunar regolith based geopolymer cement under heat and vacuum. **Advances In Space Research**, [S.L.], v. 59, n. 7, p. 1872-1885, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.asr.2017.01.024>.

DEGIRMENCI, F. Nurhayat. EFFECT OF SODIUM SILICATE TO SODIUM HYDROXIDE RATIOS ON DURABILITY OF GEOPOLYMER MORTARS CONTAINING NATURAL AND ARTIFICIAL POZZOLANS. **Ceramics - Silikaty**, [S.L.], p. 340-350, 30 set. 2017. Institute of Rock Structure and Mechanics, AS CR. <http://dx.doi.org/10.13168/cs.2017.0033>.

DEHNAVI, Amir; RAJABI, Masoud; BAVARSIHA, Fatemeh. The effect of temperature, time of curing and Na₂O/SiO₂ molar ratio on mechanical and chemical properties of geopolymer cement. **Metallurgical And Materials Engineering**, [S.L.], v. 27, n. 2, p. 213-226, 28 jul. 2020. Association of Metallurgical Engineers of Serbia. <http://dx.doi.org/10.30544/454>.

DÉSIR, J. M. ESTUDO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DO METACAUULIM. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001, Florianópolis. **02-008**. Florianópolis: Metallum, 2001. p. 1-10.

DIFFO, B.B. Kenne *et al.* Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers. **Journal Of Asian Ceramic Societies**, [S.L.], v. 3, n. 1, p. 130-138, mar. 2015. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jascr.2014.12.003>.

ELMAHDOUBI, Fadoua *et al.* Geopolymer Materials Based on Natural Pozzolans from the Moroccan Middle Atlas. **Minerals**, [S.L.], v. 11, n. 12, p. 1344, 30 nov. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/min11121344>.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 197-1**: Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements. Brussels: CEN, 2000.

FAQIR, Naim M. *et al.* Fabrication of Geopolymers from Untreated Kaolin Clay for Construction Purposes. **Geotechnical And Geological Engineering**, [S.L.], v. 37, n. 1, p. 129-137, 13 jun. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10706-018-0597-5>.

FEDIUK, Roman; MOCHALOV, Aleksandr; TIMOKHIN, Roman. Review of methods for activation of binder and concrete mixes. **Aims Materials Science**, [S.L.], v. 5, n. 5, p. 916-931, 2018. American Institute of Mathematical Sciences (AIMS). <http://dx.doi.org/10.3934/matrscl.2018.5.916>.

FERRAZ, Eduardo *et al.* Pozzolanic activity of metakaolins by the French standard of the modified Chapelle test: a direct methodology. **Acta Geodynamica Et Geomaterialia**, [S.L.], p. 289-298, 13 jul. 2015. Institute of Rock Structure and Mechanics, AS CR. <http://dx.doi.org/10.13168/agg.2015.0026>.

GLASBY, Tom *et al.* EFC Geopolymer Concrete Aircraft Pavements at Brisbane West Wellcamp Airport. In: CONCRETE 2015 CONFERENCE, 1., 2015, Melbourne. https://www.wagner.com.au/media/1512/bwwa-efc-pavements_2015.pdf. Melbourne: Concrete 2015 Conference, 2015. p. 1-9.

HE, Peigang *et al.* Effects of Si/Al ratio on the structure and properties of metakaolin based geopolymer. **Ceramics International**, [S.L.], v. 42, n. 13, p. 14416-14422, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.033>.

HERTEL, Tobias; PONTIKES, Yiannis. Geopolymers, inorganic polymers, alkali-activated materials and hybrid binders from bauxite residue (red mud) – Putting things in perspective. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 258, p. 120610, jun. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120610>.

HILDEBRANDO, Edemarino Araujo. **Síntese de Zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da amazônia como fonte de silício e alumínio: aplicação como adsorvente**. 2012. 142 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia, Departamento de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

HOPPE FILHO, Juarez *et al.* Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): índice de atividade pozolânica (iap) com cal, difração de raios-x (drx), termogravimetria (tg/dtg) e chapelle modificado. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.L.], v. 22, n. 3, p. 1-18, 10 ago. 2017. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170003.0206>.

IPCC Sixth Assessment Report: **Chapter 11: Industry**. 2021. Intergovernmental Panel on Climate Change. Disponível em: https://report.ipcc.ch/ar6wg3/pdf/IPCC_AR6_WGIII_FinalDraft_Chapter11.pdf. Acesso em: 13 maio 2022.

JESUS, Aedjota Matos de; VIEIRA, Raimundo Kennedy; VIEIRA, Adalena Kennedy. Use of sludge from water treatment station to produce Geopolymer cement / Uso de lodo de estação de tratamento de água para produção de cimento Geopolimérico. **Brazilian Applied Science Review**, [S.L.], v. 4, n. 6, p. 3367-3378, 2020. Brazilian Applied Science Review. <http://dx.doi.org/10.34115/basrv4n6-006>.

JIA, Dechang *et al.* **Geopolymer and Geopolymer Matrix Composites**. Singapore: Springer, 2020.

KAKALI, G *et al.* Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 20, n. 1-2, p. 73-80, set. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0169-1317\(01\)00040-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0169-1317(01)00040-0).

KANKARIYA, Kushal; GANDHE, Vikas. Evolution and Review of Binding Materials from Ancient to Modern Era. **International Journal Of Civil, Structural, Environmental And Infrastructure Engineering Research And Development**, [S.L.], v. 10, n. 3, p. 1-8, 2020. Transstellar Journal Publications and Research Consultancy Private Limited. <http://dx.doi.org/10.24247/ijcseierdjun20201>.

KAZE, Cyriaque Rodrigue *et al.* Influence of mineralogy and activator type on the rheology behaviour and setting time of laterite ba. **Cement And Concrete Composites**, [S.L.], v. 126, p. 104345, fev. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104345>.

KRIVENKO, P.. Why Alkaline Activation - 60 Years of the Theory and Practice of Alkali-Activated Materials. **Journal Of Ceramic Science And Technology**, [S.L.], n. 03, p. 323-334, ago. 2017. Göller Verlag. <http://dx.doi.org/10.4416/JCST2017-00042>.

KÜHL, Hans. **Slag cement and process of making the same.** . DE n. US900939A. Depósito: 13 out. 1908. Concessão: 13 out. 1908.

KUMAR, M. Mukesh; KUMAR, K. Asis. Geopolymer Cement: an initiative towards the replacement of grey cement by green cement in future. **Journal Of Building Materials And Structures**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 1-8, 18 jan. 2021. Amar Telidji University of Laghouat. <http://dx.doi.org/10.34118/jbms.v8i1.783>.

LAHOTI, Mukund *et al.* Mix design factors and strength prediction of metakaolin-based geopolymer. **Ceramics International**, [S.L.], v. 43, n. 14, p. 11433-11441, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.006>.

LONGHI, Márlon Augusto. **ÁLCALI-ATIVAÇÃO DO LODO DE CAULIM CALCINADO E CINZA PESADA COM ATIVADORES CONVENCIONAIS E SILICATO D.** 2015. 182 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Núcleo Orientado Para Inovação da Edificação (Norie), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

LONGHI, Márlon A. *et al.* Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 115, p. 265-272, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.011>.

LONGHI, Márlon Augusto. **EFLORESCÊNCIA EM GEOPOLÍMEROS À BASE DE METACAULIM:** formação, efeitos e mitigação. 2019. 188 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

LONGHI, Márlon A. *et al.* Efflorescence of Alkali-Activated Cements (Geopolymers) and the Impacts on Material Structures: a critical analysis. **Frontiers In Materials**, [S.L.], v. 6, p. 1-13, 30 abr. 2019. Frontiers Media SA. <http://dx.doi.org/10.3389/fmats.2019.00089>.

LONGHI, Márton A. *et al.* Metakaolin-based geopolymers: relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation. **Composites Part B: Engineering**, [S.L.], v. 182, p. 107671, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107671>.

LONGHI, Márton A. *et al.* Kaolin mining waste to produce geopolymers: physicommechanical properties and susceptibility to efflorescence formation. **Case Studies In Construction Materials**, [S.L.], v. 16, p. 1-12, jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00846>.

LU, Yuanen *et al.* Microstructure Evolution Mechanism of Geopolymers with Exposure to High-Temperature Environment. **Crystals**, [S.L.], v. 11, n. 9, p. 1062, 2 set. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/cryst11091062>.

MARTELLI, Marlice *et al.* QUANTIFICAÇÃO DE MULLITA PROVENIENTE DE RESÍDUOS DE CAULIM DA REGIÃO AMAZÔNICA: uso do método de rietveld. **Química Nova**, [S.L.], v. 4, n. 44, p. 402-409, dez. 2020. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170696>. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170696>.

MEHTA, P. Kumar; MONTEIRO, Paulo J. M. **Concrete**: microstructure, properties, and materials. New York: McGraw-Hill, 2005.

MENDES, Beatryz C. *et al.* Evaluation of eco-efficient geopolymer using chamotte and waste glass-based alkaline solutions. **Case Studies In Construction Materials**, [S.L.], v. 16, p. 1-18, jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00847>.

MO, Bing-Hui *et al.* Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 99, p. 144-148, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.024>.

MOURA, Jailes de Santana. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS À BASE DE MATÉRIAS- PRIMAS NATURAIS E REJEITOS INDUSTRIAIS**. 2018. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.

MURRAY, Haydn. **Applied Clay Mineralogy**: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskites, sepiolite, and common clays. Amsterdam: Elsevier Science, 2006.

NIKOLOUTSOPOULOS, N. *et al.* The effect of Solid/Liquid ratio on setting time, workability and compressive strength of fly ash based geopolymers. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 5, n. 14, p. 27441-27445, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2018.09.062>.

NODEHI, Mehrab *et al.* The effect of curing regimes on physico-mechanical, microstructural and durability properties of alkali-activated materials: a

review. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 321, p. 126335, fev. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126335>.

OLIVEIRA, Alexandre Magno Alves de. **DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E MECÂNICAS DE ARGAMASSAS À BASE DE METACAUIM ATIVA**. 2018. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2018.

OLIVEIRA, Carlos Augusto de Souza. **AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL E COMPORTAMENTO FÍSICO E MECÂNICO DE CONCRETOS DE ALTO DESEMPENHO PRODUZIDOS COM METACAUIM**. 2007. 214 f. Tese (Doutorado) - Curso de Escola de Engenharia, Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

ONDRO, Tomáš *et al.* Kinetic analysis of sinter-crystallization of mullite and cristobalite from kaolinite. **Thermochimica Acta**, [S.L.], v. 678, p. 178312, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2019.178312>.

OZER, Isil; SOYER-UZUN, Sezen. Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios. **Ceramics International**, [S.L.], v. 41, n. 8, p. 10192-10198, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.125>.

PELISSER, F. *et al.* Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 49, p. 547-553, dez. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.081>.

PEREIRA, Diegles Simoes de Toledo *et al.* Comparative analysis between properties and microstructures of geopolymeric concrete and portland concrete. **Journal Of Materials Research And Technology**, [S.L.], v. 7, n. 4, p. 606-611, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.08.008>.

POHL, Walter L. **Economic geology: principles and practice: metals, minerals, coal and hydrocarbons.:introduction to formation and sustainable exploitation of mineral deposits**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2011.

PORTO, Ana Beatriz Rodrigues *et al.* ESTUDO DE PASTA GEOPOLIMÉRICA COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO METACAUIM DA REGIÃO NORTE POR ESCÓRIA DE ALTO FORNO. **Abm Proceedings**, [S.L.], p. 1-11, out. 2019. Editora Blucher. <http://dx.doi.org/10.5151/2594-5327-33322>.

PREZA, Carmen Raiza Aires Soares. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS, A PARTIR DE ARGILA, CAULIM FERRUGINOSO E CINZAS VOLANTES - CLASSE C**. 2021. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Ppgep/Itec, Universidade Federal do Pará, Belém, 2021.

PROVIS, John L; VAN DEVENTER, Jan Stephanus Jakob. **Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications**. Amsterdam: Elsevier, 2009.

REEB, Charles *et al.* Incorporation of organic liquids into geopolymer materials - A review of processing, properties and applications. **Ceramics International**, [S.L.], v. 47, n. 6, p. 7369-7385, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.239>.

RODRIGUES, Emerson Cardoso. **PRODUÇÃO DE MATERIAL ZEOLÍTICO A PARTIR DE CAULIM DA AMAZÔNIA EM ESCALA SEMI PILOTO**: aplicação na adsorção de cobre. 2019. 109 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

RODRIGUES, Julia Alves. **ESTUDO DA APLICAÇÃO DO RESÍDUO DE MINÉRIO SULFETADO DE COBRE NA PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS UTILIZANDO CAULIM CALCINADO E ARGILA CAULINÍTICA**. 2019. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Itec, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

ROŠEK, Piotr; KRÓL, Magdalena; MOZGAWA, Włodzimierz. Geopolymer-zeolite composites: a review. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 230, p. 557-579, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.152>.

SAMBUCCI, Matteo; SIBAI, Abbas; VALENTE, Marco. Recent Advances in Geopolymer Technology. A Potential Eco-Friendly Solution in the Construction Materials Industry: a review. **Journal Of Composites Science**, [S.L.], v. 5, n. 4, p. 109-139, 17 abr. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/jcs5040109>

SARKAR, Madhuchhanda; DANA, Kausik. Partial replacement of metakaolin with red ceramic waste in geopolymer. **Ceramics International**, [S.L.], v. 47, n. 3, p. 3473-3483, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.191>.

SILVA, Alisson Clay Rios da *et al.* Fatigue behavior of steel fiber reinforced geopolymer concrete. **Case Studies In Construction Materials**, [S.L.], v. 16, p. 1-9, jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00829>.

SILVA, André Luis Mileo Ferraioli. **DESENVOLVIMENTO DE LIGANTE GEOPOLIMÉRICO UTILIZANDO RESÍDUOS INDUSTRIAIS**. 2019. 129 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais, Itec, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

SINGH, Nakshatra Bahadur. Clays and Clay Minerals in the Construction Industry. **Minerals**, [S.L.], v. 12, n. 3, p. 301, 27 fev. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/min12030301>.

SHI, Caijun; KRIVENKO, Pavel V.; DELLA ROY,. **Alkali-Activated Cements and Concretes**. Abingdon: Taylor & Francis, 2006.

SHOBEIRI, Vahid *et al.* A comprehensive assessment of the global warming potential of geopolymer concrete. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 297, p. 126669, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126669>.

SNELLINGS, R.; MERTENS, G.; ELSEN, J.. Supplementary Cementitious Materials. **Reviews In Mineralogy And Geochemistry**, [S.L.], v. 74, n. 1, p. 211-278, 1 jan. 2012. Mineralogical Society of America. <http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2012.74.6>.

STATISTA INC. **Average price of kaolin in the U.S. from 2010 to 2021**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/248194/average-price-of-kaolin/>. Acesso em: 15 nov. 2022.

TABET, Wassim E. *et al.* Characterization of Hydration Products' Formation and Strength Development in Cement-Stabilized Kaolinite Using TG and XRD. **Journal Of Materials In Civil Engineering**, [S.L.], v. 30, n. 10, p. 1-11, out. 2018. American Society of Civil Engineers (ASCE). [http://dx.doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0002454](http://dx.doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0002454).

TAYLOR-LANGE, Sarah C. *et al.* Calcined kaolinite-bentonite clay blends as supplementary cementitious materials. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 108, p. 84-93, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.025>.

TELLOLI, Chiara; APRILE, Alessandra; MARROCCHINO, Elena. Petrographic and Physical-Mechanical Investigation of Natural Aggregates for Concrete Mixtures. **Materials**, [S.L.], v. 14, n. 19, p. 5763, 2 out. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma14195763>.

THE NEW YORK TIMES. **142 Are Killed by Fire in Locked Dance Hall in France. The New York Times**. New York, p. 1-1. nov. 1970.

TIME. France: an unusual silence. **Time Magazine**. New York, p. 1-1. nov. 1970.

VALENTE, Marco; SAMBUCCI, Matteo; SIBAI, Abbas. Geopolymers vs. Cement Matrix Materials: how nanofiller can help a sustainability approach for smart construction applications.: a review. **Nanomaterials**, [S.L.], v. 11, n. 8, p. 1-34, 5 ago. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/nano11082007>.

WAN, Qian; RAO, Feng; SONG, Shaoxian. Reexamining calcination of kaolinite for the synthesis of metakaolin geopolymers - roles of dehydroxylation and recrystallization. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.L.], v. 460, p. 74-80, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.024>.

WILSON, I. R. *et al.* Kaolin and halloysite deposits of Brazil. **Clay Minerals**, [S.L.], v. 41, n. 3, p. 697-716, set. 2006. Mineralogical Society. <http://dx.doi.org/10.1180/0009855064130213>.

WONG, Leong Sing. Durability Performance of Geopolymer Concrete: a review. **Polymers**, [S.L.], v. 14, n. 5, p. 868-898, 23 fev. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym14050868>.

XIE, Tianyu *et al.* Mix design and mechanical properties of geopolymer and alkali activated concrete: review of the state-of-the-art and the development of a new unified approach. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 256, p. 119380, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119380>.

XU, Zikai *et al.* Influence of the Activator Concentration and Solid/Liquid Ratio on the Strength and Shrinkage Characteristics of Alkali-Activated Slag Geopolymer Pastes. **Advances In Civil Engineering**, [S.L.], v. 2021, p. 1-11, 9 fev. 2021. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2021/6631316>.

YANG, Tao; ZHU, Huajun; ZHANG, Zuhua. Influence of fly ash on the pore structure and shrinkage characteristics of metakaolin-based geopolymer pastes and mortars. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 153, p. 284-293, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.067>.

ZHANG, Zuhua *et al.* Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. **Thermochimica Acta**, [S.L.], v. 539, p. 23-33, jul. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.021>.

ZHANG, Zuhua *et al.* Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin. **Thermochimica Acta**, [S.L.], v. 565, p. 163-171, ago. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2013.01.040>.

ZHANG, Zuhua *et al.* Fly ash-based geopolymers: the relationship between composition, pore structure and efflorescence. **Cement And Concrete Research**, [S.L.], v. 64, p. 30-41, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.004>.

ZHAO, Yagebai *et al.* Effect of Na⁺ on hydration degree of alkali activated metakaolin polymer. **Magazine Of Civil Engineering**, [S.L.], v. 4, n. 112, p. 1-10, jul. 2022. Magazine of Civil Engineering. <http://dx.doi.org/10.34910/MCE.112.8>.