



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
(PPCEM)

MARIA JACY CAJU DO EGITO

**MATERIAL ALCALINAMENTE ATIVADO (MAA) DE METACaulinita
SINTETIZADO A PARTIR DAS ESPÉCIES ALCALINAS
DO TIPO SÓDIO E POTÁSSIO**

JOÃO PESSOA-PB
2021

MARIA JACY CAJU DO EGITO

**MATERIAL ALCALINAMENTE ATIVADO (MAA) DE METACaulinita
SINTETIZADO A PARTIR DAS ESPÉCIES ALCALINAS
DO TIPO SÓDIO E POTÁSSIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPCEM) da Universidade Federal da Paraíba para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, sob a orientação dos Profs. Dr. Normando Perazzo Barbosa e Dra. Kelly Cristiane Gomes da Silva.

JOÃO PESSOA-PB
2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

E29m Egito, Maria Jacy Caju do.
Material alcalinamente ativado (MAA) de
metacaulinita sintetizado a partir das espécies
alcalinas do tipo sódio e potássio / Maria Jacy Caju do
Egito. - João Pessoa, 2021.
130 f. : il.

Orientação: Normando Perazzo Barbosa.
Coorientação: Kelly Cristiane Gomes da Silva.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Materiais cimentícios - Ativação alcalina. 2.
Metacaulim. 3. Materiais alcalinamente ativados (MAA).
4. Geopolímeros. 5. Meio Ambiente. I. Barbosa, Normando
Perazzo. II. Silva, Kelly Cristiane Gomes da. III.
Título.

UFPB/BC

CDU 691.54(043)



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Ata da defesa de Tese de Doutorado apresentada pela aluna MARIA
JACY CAJU DO EGITO, no dia 26 de fevereiro de 2021.

Às nove horas do 26 de fevereiro de 2021, em ambiente remoto específico, em virtude da impossibilidade de reunião presencial por ocasião da pandemia do COVID-19, reuniram-se os membros da banca examinadora composta pelos Professores: Prof. Dr. NORMANDO PERAZZO BARBOSA - UFPB/PPCEM (Presidente, Orientador), Prof^a. Dra. KELLY CRISTIANE GOMES DA SILVA (Co-orientadora, Examinadora Externa ao Programa), Prof^a. Dra. LISZANDRA FERNANDA ARAUJO CAMPOS - UFPB/PPCEM (Examinadora Interna), Prof. Dr. RICARDO PEIXOTO SUASSUNA DUTRA - UFPB/PPCEM (Examinador Interno), Prof. Dr. EDUARDO BRAGA COSTA SANTOS (Examinador externo à Instituição), Prof. Dr. THIAGO DA SILVA ALMEIDA (Examinador externo à Instituição), a fim de avaliarem a Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, com título "MATERIAL ALCALINAMENTE ATIVADO (MAA) DE METACaulinita SINTETIZADO A PARTIR DAS ESPÉCIES ALCALINAS DO TIPO SÓDIO E POTÁSSIO" de autoria da aluna MARIA JACY CAJU DO EGITO, matrícula 20161004341. A reunião foi aberta pelo Presidente da banca, que deu início aos trabalhos autorizando o candidato a iniciar sua apresentação. Concluídos os trabalhos de apresentação e de arguição, a Comissão Examinadora emitiu o seguinte parecer:

A candidata apresentou bem seu trabalho, saiu-se bem na arguição tendo sido considerada aprovada , devendo ajustar sugestões da banca no exemplar final da tese.

A aluna é obrigada a realizar as sugestões da banca. Para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão Examinadora além da referida discente que apresentou a defesa de seu doutorado.



Prof. Dr. NORMANDO PERAZZO BARBOSA
UFFPB/PPCEM (Presidente, Orientador)



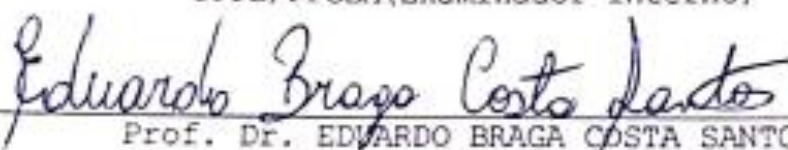
Prof.^a. Dra. KELLY CRISTIANE GOMES DA SILVA
(Co-orientadora, Examinadora Externa ao Programa)



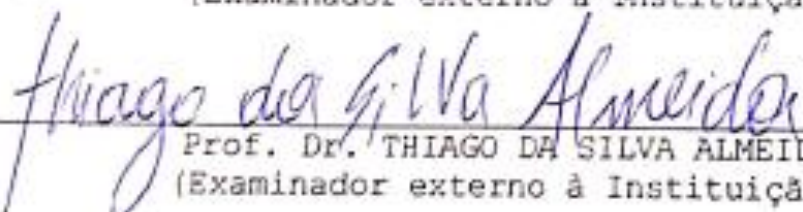
Prof.^a. Dra. LISZANDRA FERNANDA ARAUJO CAMPOS
UFFPB/PPCEM (Examinadora Interna)



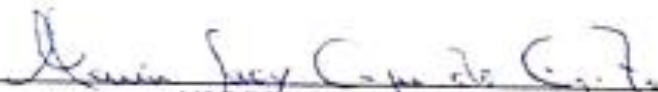
Prof. Dr. RICARDO PEIXOTO SUASSUNA DUTRA
UFFPB/PPCEM (Examinador Interno)



Prof. Dr. EDUARDO BRAGA COSTA SANTOS
(Examinador externo à Instituição)



Prof. Dr. THIAGO DA SILVA ALMEIDA
(Examinador externo à Instituição)



MARIA JACY CAJU DO EGITO
(Discente)

MARIA JACY CAJU DO EGITO

**MATERIAL ALCALINAMENTE ATIVADO (MAA) DE METACAUINITA
SINTETIZADO A PARTIR DAS ESPÉCIES ALCALINAS
DO TIPO SÓDIO E POTÁSSIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPCEM) da Universidade Federal da Paraíba para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, sob a orientação dos Profs. Dr. Normando Perazzo Barbosa e Dra. Kelly Cristiane Gomes da Silva

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Normando Perazzo Barbosa – PPCEM/CT/UFPB
Orientador

Prof^a. Dr^a. Kelly Cristiane Gomes da Silva – PPGER/CT/UFPB
Co-orientadora

Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra – PPCEM/CT/UFPB
Examinador Interno

Prof. Dr^a. Lizabetha Fernanda Araújo Campos – PPCEM/CT/UFPB
Examinador Interno

Prof. Dr. Thiago da Silva Almeida - UNIPÊ
Examinador Externo

Prof. Dr. Eduardo Braga Costa Santos - UFPA
Examinador Externo

Sem a presença constante daqueles que são minha força permanente, com certeza teria caído ao longo destes anos de estudo.

Dedico esta tese com muito amor e carinho:

Ao meu esposo, Everaldo, por todo apoio e contribuição no percurso dessa pesquisa;

Aos meus filhos, Dean, Yosef e Amon, seres brilhantes com quem tenho a alegria de conviver;

Minhas noras, filhas do coração: Nice e Mel.

AGRADECIMENTOS

Ao meu amigo sempre fiel, grande tesouro, fortaleza, minha vida, meu Deus e meu tudo.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFPB, particularmente aos queridos orientadores, Professores Drs. Normando Perrazo e Kelly da Silva pela sólida, preciosa e fraterna orientação, recheada de sapiência, objetividade, generosidade e compreensão por esta minha iniciativa em um mundo divergente do meu alicerce do conhecimento. Sempre disponíveis em me atender, obrigada pela atenção, compreensão, carinho e respeito com que foi pautada a convivência acadêmica e pessoal, tornando o processo de construção deste trabalho em um momento de grandeza intelectual e afetiva. Esse apoio e solidariedade me deram a necessária força e condições para chegar ao fim dessa jornada. É impossível não admirar e gostar de vocês dois e espero ter mostrado uma evolução satisfatória ao findar desta etapa.

Aos Professores Ricardo Dutra, Thiago Almeida, Eduardo Santos e Liszandra Campos pela enorme competência, disponibilidade e generosidade em aceitar fazer parte da banca, e cujas contribuições agregam muito valor a este estudo.

Ao amigo Ricardo, pelo apoio, sugestões críticas e especialmente pela preocupação e carinho nos momentos mais difíceis da minha trajetória acadêmica e pessoal. Obrigada pelo apoio incondicional em todos os momentos, desde que nos conhecemos. E, especialmente, por todo o conhecimento compartilhado durante nossa convivência acadêmica, inclusive as críticas construtivas e objetivas nos momentos de dispersão. Admiro você!

Aos técnicos Breno e Isaque Jeronimo pelo apoio a mim concedido, e especialmente ao Fábio, Yan e Wesley Maciel que, enquanto acadêmicos, deixaram de lado os seus labores e se debruçaram no meu. Aprendi muito com vocês!

Aos técnicos e alunos dos diferentes laboratórios em que estive, incluindo um sincero agradecimento ao professor Sandro Marden por ter facilitado o meu acesso ao laboratório da Empresa Elizabeth, e também ter cedido o laboratório (mesmo em reforma) para que eu pudesse caminhar com a minha pesquisa.

Aos funcionários Sebastião, Delby, Cláudio Matias, seu Francisco e Zito pela solidariedade, respeito, homenagens, apoio e torcida em prol do sucesso da nossa trajetória acadêmica, profissional e pessoal.

À Denise, Anne, Jakeline, Josélia, Vitor Pontes e Maviasel em nome dos quais expresso meus sinceros agradecimentos a todos(as) os(as) amigos(as) que torceram, colaboraram e estão vibrando com a conclusão deste estudo.

Ao meu companheiro, amor e amigo, Everaldo do Egito, pela dedicação incondicional, tanto afetiva, quanto acadêmica e material, inclusive, quando possível, indo ao laboratório para me ajudar. Mas também, pelas broncas necessárias, pela confiança, por cada sorriso,

cada beijo e abraço. Enfim, pela paciência, companheirismo, compreensão, amor e carinho que me acalentou e estimulou a continuar, mesmo nos momentos mais difíceis. Sem esse apoio, não teria prosseguido e concluído essa jornada. Amo você!

Aos meus pais Antônio e Yara e aos meus filhos Dean, Yosef e Amon, amores e alegrias da minha vida. A Heloiza e Athayde, filhos do coração, que desprenderam de tempo precioso e dedicaram atenção a mim num momento crucial. Sem palavras para agradecer.

A todas as pessoas que, diretamente ou indiretamente, auxiliaram no fechamento de mais um ciclo na minha vida e no meu desenvolvimento durante todo este período de formação acadêmica.

Enfim, agradeço e reconheço que todos vocês são anjos que habitam em todo o texto desta tese.

Se enxerguei longe, foi porque me apoiei em ombros de gigantes.

Issac Newton

EGITO, Maria Jacy Caju do. **MATERIAL ALCALINAMENTE ATIVADO (MAA) DE METACAULINITA SINTETIZADO A PARTIR DAS ESPÉCIES ALCALINAS DO TIPO SÓDIO E POTÁSSIO**. 2021. 114f. Tese apresentada ao PPCEM-UFPB como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

RESUMO

Novos materiais têm sido desenvolvidos buscando minimizar efeitos negativos no meio ambiente, destacando-se, no campo dos materiais cimentícios, os materiais alcalinamente ativados (MAA). Estes têm se mostrado uma alternativa economicamente viável que pode vir a contribuir para a redução do impacto ambiental da construção em geral. A matéria prima para a produção deste material deve ser rica em sílica e alumina na forma amorfa. Neste trabalho, optou-se pela metacaulinita por se tratar de material disponível localmente, de relativamente fácil obtenção e baixo custo de produção. A eficiência da ativação depende da composição química e mineralógica da matéria prima, assim como das razões molares dos componentes e das condições de cura. Definiu-se como ativadores alcalinos os hidróxidos e silicatos de sódio e de potássio. Embora já existam trabalhos nesse campo, aqui, porém, se procurou avançar estudando a formação de espécies silico-aluminosas do (MAA) em temperaturas de cura de 38,5 °C e 50 °C, inferiores às indicadas comumente, e também usando a molaridade dos ativadores alcalinos igual a 8, que corresponde a cerca de metade do que é considerado “ideal” pela literatura. Isto para se reduzir os custos energéticos dos produtos químicos. Foi avaliado o comportamento do MAA quando submetido à cura térmica nas temperaturas indicadas por períodos de 3, 7, 28, 56 e 91 dias. Os MAA's gerados foram pulverizados e caracterizados por ensaios físico-químicos utilizando técnicas de difração e fluorescência de raio X (DRX e FRX), assim como por ensaios termográficos, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica por varredura (MEV). Além destes, o desempenho mecânico dos MAA's foi obtido em ensaios de resistência à compressão, cujos resultados foram analisados estatisticamente através da ANOVA. Os resultados da caracterização permitiram conhecer as características físico-químicas e microestrutural dos produtos, bem como seu processo de reação. Na espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foi possível identificar o potencial reativo das amostras. Os resultados de resistência à compressão foram trabalhados a partir da influência dos ativadores alcalinos (NaOH e KOH); das distintas temperaturas (38,5°C e 50°C); do tempo de cura nas idades de 3, 7, 28, 56 e 91 dias e indicaram que não houve diferenciação na variabilidade das resistências com relação aos ativadores alcalinos utilizados. Para o NaOH, houve oscilação de 19,88 MPa (3 dias) a 6,16 MPa (91 dias) na temperatura de 38,5 °C, e de 19,45 MPa a 6,03 MPa (3 dias e 91 dias respectivamente) na temperatura de 50 °C. Já para o KOH, a variação foi de 12,47 MPa (28 dias) a 6,62 (91 dias) a 38,5 °C e, na temperatura de 50 °C, 11,88 MPa (28 dias) a 9,05 MPa (91 dias). Levando em consideração o tempo de cura, é perceptível que à medida que ele aumenta, a resistência dos produtos tende a diminuir. Por fim, estatisticamente, na resistência associada à temperatura, os resultados alcançados na temperatura 50 °C foram superiores à de 38,5 °C. Neste contexto, os MAAs desenvolvidos se apresentam como produtos que têm potencial para serem usados na construção civil como blocos para vedação ou blocos intertravados, com a vantagem de poderem ser elaborados com menor percentual de massa, baixa temperatura, em menor tempo de cura e com um precursor de fácil acesso e abundante tornando-se, assim, um produto menos agressivo ao meio ambiente.

Palavras-chave: Ativação alcalina. Metacaulim. MAA. Geopolímeros. Meio Ambiente

EGITO, Maria Jacy Caju do. **ALKALINALLY ACTIVATED MATERIAL (AAM) OF METACAULINITA SYNTHESIZED FROM ALKALINE SPECIES OF SODIUM AND POTASSIUM.** 2021. 114f. Thesis presented to PPCEM-UFPB as part of the requirements for obtaining the Degree of PhD in Engineering and Materials Science.

ABSTRACT

New materials have been developed seeking to minimize negative effects on the environment, especially in the field of cementitious materials, alkaline activated materials (AAM). These have been shown to be an economically viable alternative that may contribute to reducing the environmental impact of construction in general. The raw material for the production of this material must be rich in silica and alumina in amorphous form. In this work, metakaolinite was chosen because it is a locally available material, relatively easy to obtain and low production cost. The efficiency of activation depends on the chemical and mineralogical composition of the raw material, as well as the molar ratios of the components and the curing conditions. Alkaline activators were defined as sodium and potassium hydroxides and silicates. Although there are already works in this field, here the research sought to advance by studying the formation of silicoaluminous species of the (AAM) at curing temperatures of 38.5°C and 50°C, lower than those commonly indicated, and using also the molarity of alkaline activators equal to 8, which corresponds to about half of what is considered “ideal” by the literature. This is to reduce the energy costs of chemicals. The behavior of MAA was evaluated when subjected to thermal curing at temperatures indicated for periods of 3, 7, 28, 56 and 91 days. The generated AAM's were sprayed and characterized by physical-chemical tests using X-ray diffraction and fluorescence techniques (DRX and FRX), as well as by thermographic tests, infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and electron microscopy by scanning (MEV). In addition to these, the mechanical performance of AAM's was obtained in tests of resistance to compression, whose results were analyzed statistically through ANOVA. The characterization results made it possible to know the physical-chemical and microstructural characteristics of the products, as well as their reaction process. Using Fourier transformation infrared spectroscopy it was possible to identify the reactive potential of the samples. The results of compressive strength were worked from the influence of alkaline activators (NaOH and KOH); the different temperatures (38.5 °C and 50 °C); of curing time at ages 3, 7, 28, 56 and 91 days and indicated that there was no differentiation in the variability of resistances in relation to the alkaline activators used. For NaOH, there was an oscillation from 19.88 MPa (3 days) to 6.16 MPa (91 days) at a temperature of 38.5 °C, and 19.45 MPa to 6.03 MPa (3 days and 91 days respectively) at temperature of 50 °C. For KOH, the variation was 12.47 MPa (28 days) to 6.62 (91 days) at 38.5 °C and, at 50 °C, 11.88 MPa (28 days) to 9,05 MPa (91 days). Taking into account the curing times, it is noticeable that when the curing time increases, the resistance of the products tends to decrease. Finally, statistically, in the resistance associated with the temperature, the results achieved at a temperature of 50 °C were higher than that of 38.5 °C. In this context, the developed AAM's present themselves as products that promise significant performance in civil construction as sealing or interlocking blocks, with the advantage of being able to be prepared with a lowest mass percentage, low temperature, in shorter curing time and with a precursor of easy and abundant access, thus becoming a product less aggressive to the environment.

Key words: Alkaline activation. Metakaolin. AAM. Geopolymers. Environment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Tipos de Polissialatos	12
Figura 2.2 - Formação das zeólitas.....	12
Figura 2.3 - Estágios da ativação alcalina de produtos	13
Figura 2.4 - Classificação dos materiais ativados alcalinamente em	18
Figura 2.5 - Arranjo atômico para o silicato de alumino hidratado.....	20
Figura 2.6 - Processos de reação envolvidos na geopolimerização	23
Figura 3.1 - Fluxograma planejamento experimental.....	35
Figura 3.2 - Fluxograma do Esquema da Mistura	37
Figura 3.3 - Mistura da solução 2 B KOH com o Metacaulim	38
Figura 3.4 - (a) Traços do KOH e NaOH prontos; (b) Moldagem de corpos.....	39
Figura 3.5 - Corpos de prova retirados da estufa à 50° C.....	39
Figura 3.6 - Adição do álcalis e Metacaulim para a moldagem dos CP's.....	40
Figura 3.7 - Confeção de pastilhas	44
Figura 3.8 - Material acondicionado para análise	45
Figura 3.9 - Esquema de cálculo do teste de hipótese para a ANOVA.....	47
Figura 4.1- Difratoograma do precursor MK indexado de acordo com cartas cristalográficas PDF	50
Figura 4.2 - Análise Térmica do Precursor Metacaulim	51
Figura 4.3 - Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de cada amostra de NaOH utilizada na pesquisa	53
Figura 4.4 - Amostras a partir de KOH 3 dias (a) e 7 dias (b)	53
Figura 4.5 - Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de cada amostra de KOH utilizada na pesquisa.....	55
Figura 4.6 - DRX da formulação NaOH para as idades de 3, 7, 28, 56 e 91 dias a 35,8 °C ...	56
Figura 4.7 - DRX da formulação NaOH para as idades de 3, 7, 28, 56 e 91 dias a 50 °C	56
Figura 4.8 - DRX da formulação KOH para as idades de 14, 28, 56 e 91 dias a 35,8 °C	58
Figura 4.9 - DRX da formulação KOH para as idades de 14, 28, 56 e 91 dias a 50 °C.....	58
Figura 4.10 - Espectro de transmissão na região do infravermelho da formulação NaOH a 38,5°C	59
Figura 4.11 - Espectro de transmissão na região do infravermelho da formulação NaOH a 50°C.....	60
Figura 4.12 - Espectro de transmissão na região do infravermelho da formulação KOH a 38,5°C	61
Figura 4.13 - Espectro de transmissão na região do infravermelho da formulação KOH a 50°C	61
Figura 4.14 - TGA do metacaulim precursor em Na, sob cura a 38,5 °C.....	63
Figura 4.15 - DSC do metacaulim precursor em Na, sob cura a 38,5 °C	64
Figura 4.16 - TGA do metacaulim precursor em Na, sob cura a 50 °C.....	65
Figura 4.17 - DSC do metacaulim precursor em Na, sob cura a 50 °C	65
Figura 4.18 - Metacaulim precursor em Na, sob cura de 91 dias a 38,5 °C	67
Figura 4.19 - Metacaulim precursor em Na, sob cura de 91 dias a 50 °C	67
Figura 4.20 - Metacaulim precursor de K, sob cura de 91 dias a 38,5 °C	68
Figura 4.21 - Resistência à compressão da formulação NaOH a 38,5 °C e 50 °C	70
Figura 4.22 - Resistência à compressão da formulação KOH a 38,5 °C e 50 °C.....	71
Figura 4.23 - Desempenho mecânico do NaOH e KOH a 38,5 °C	72
Figura 4.24 - Desempenho mecânico do NaOH e KOH a 50 °C	73

Figura 4.25 - Resistência Média em diferentes tempos de cura e em duas Temperaturas (NaOH)	75
Figura 4.26 - Resistência Média em diferentes tempos de cura e em duas Temperaturas (KOH)	76
Figura 4.27 - Box-Plot da resistência distinto pela Base	77
Figura 4.28 - Box-Plot da Resistência, distinto pelo Tempo de Cura	78
Figura 4.29 - Box-Plot da Resistência associado à Temperatura	78
Figura 4.30 - Box-Plot da Resistência distinto pela Base e Tempo de Cura	79
Figura 4.31 - Box-Plot da Resistência distinto pela Temperatura e Tempo de Cura	80
Figura 4.32 - Box-Plot da Resistência distinto pela Temperatura e Base	81
Figura 4.33 - Micrografias no modo elétron retroespalhado dos produtos de reação do sistema Na a 1000x de magnificação	86
Figura 4.34 - Micrografias no modo elétron retroespalhado dos produtos de reação do sistema K a 1000x de magnificação	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Razões molares entre óxidos na mistura de reagentes.....	16
Tabela 2.2 - Exigências químicas exigidas por norma para as pozolanas	19
Tabela 2.3 - Razões molares entre os reagentes da mistura conforme Davidovits e Goldoni.....	24
Tabela 2.4 - Intervalos de ativação	26
Tabela 3.1 - Composição química do Metacaulim (MK)	33
Tabela 3.2 - Composições e propriedades Silicatos de sódio e potássio	33
Tabela 3.3 - Condições de cura.....	41
Tabela 4.1 - Composição química do MK.....	49
Tabela 4.2 - Composição química do MAA a partir do NaOH em dias e temperaturas distintas.....	52
Tabela 4.3 - Composição química do MAA a partir do KOH em dias e temperaturas distintas	54
Tabela 4.4 - Amostras e perda de massa significativa.....	62
Tabela 4.5 - Fluxo de energia das amostras NaOH	62
Tabela 4.6 - Tensão média em MPa	69
Tabela 4.7 - Dados descritivos da resistência para Teste Anova.....	74
Tabela 4.8 - Teste ANOVA two-way para Tempo de cura e Ativadores Alcalinos	82
Tabela 4.9 - Teste ANOVA two-way para Tempo de cura e Temperatura.....	83
Tabela 4.10 - Teste ANOVA two-way para Ativ. Alcalinos (Base) e Temperatura.....	83
Tabela 4.11 - Teste Post-Hoc para a ANOVA da Base e Temperatura.....	84
Tabela 4.12 - Teste ANOVA two-way para Base, Tempo de Cura e Temperatura	84
Tabela 4.13 - Amostras para MEV	85

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Abreviações utilizadas para fórmulas químicas:

S = SiO_2

A = Al_2O_3

C = CaO ;

H = H_2O

F = Fe_2O_3

Abreviações gerais:

DRX - Difração de Raio X

FRX – Fluorescência de Raio-X

FL – Fase Líquida

MAA – Material Alcalinamente Ativado

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MS – Módulo de sílica

N-A-S-(H) – Gel alcalino aluminossilicato

T_{onset} - Temperatura de degradação máxima.

SUMÁRIO

RESUMO	IX
ABSTRACT	X
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	XIV
CAPÍTULO I – Introdução	1
1.1 OBJETIVOS	4
1.2 ESTRUTURA E CONTEÚDO DA TESE	5
CAPÍTULO II – Revisão de Literatura	6
2.1 ATIVAÇÃO ALCALINA	6
2.1.1 Mecanismo de Reação	10
2.1.2 Ativadores alcalinos e razões molares entre componentes	14
2.2 PRECURSORES	16
2.2.1 Metacaulim	19
2.2.1.1 Estudos de Ativação alcalina usando o Metacaulim	22
CAPÍTULO III – Materiais e Métodos	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 INTRODUÇÃO	32
3.2 MATERIAIS	32
3.2.1 Seleção de material	34
3.3 METODOLOGIA	34
3.4 SOLUÇÃO ALCALINA	36
3.5 PROPORCIONAMENTOS DOS MATERIAIS	37
3.6 PREPARAÇÃO DAS PASTAS	40
3.7 CONDIÇÕES DE TEMPERATURA E CURA	41
3.8 METODOLOGIA E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E MICROSCÓPICA	42
3.8.1 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)	43
3.8.2 Difração de Raio-X (DRX)	43
3.8.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	43
3.8.4 Análises Térmicas	44
3.8.5 Resistência à Compressão Simples (RCS)	45
3.8.5.1 Tratamento estatístico.....	46
3.8.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48

CAPÍTULO IV – Resultados e discussão	49
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR (MK).....	49
4.1.1 Composição Química do Precursor	49
4.1.2 Composição Mineralógica do Precursor	50
4.1.3 Caracterização do Precursor (MK) através de TGA/DSC	51
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS	52
4.2.1 Análise dos Resultados.....	52
4.2.1.1 Fluorescência de raios X (FRX)	52
4.2.1.2 Difração de raios X (DRX).....	55
4.2.1.3 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)	59
4.2.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	62
4.2.1.5 Resistência à Compressão Simples (RCS)	69
4.2.1.5.1 Resistência analisada pela ferramenta Box-Plot.....	73
4.2.1.5.2 Resistência analisada através do Teste de ANOVA.....	81
4.2.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	85
CAPÍTULO V – Considerações Finais	89
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	89
5.1 EFEITO DO ÁLCALI	90
5.2 EFEITO COMPARATIVO ASSOCIADO À RESISTÊNCIA DAS MATRIZES DE MAA	93
5.3 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	95
REFERÊNCIAS	97
APÊNDICE A	108

CAPÍTULO I – Introdução

1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais o meio ambiente tem sido foco de particular interesse na área acadêmica, pois existe uma preocupação constante em que a vida na Terra possa se perpetuar de maneira preservacionista.

Na área da construção civil, estudos têm sido realizados em busca do avanço e descobertas de novos materiais que possam ser plenamente utilizados nas edificações e que promovam esse fio condutor de preservação, desenvolvimento, segurança (aspecto técnico) e economia.

Dentre os novos materiais estudados, uma pozolana de alta reatividade – Metacaulinita (MK) – vem sendo investigada por se tratar de material alternativo e de grande competência ambiental. Ela apresenta potencialidade de ser adicionada ou, ainda, substituir o cimento Portland, este considerado pelo meio acadêmico como ambientalmente degradante desde o processo de extração do calcário em jazidas, passando pelo alto consumo energético, até a emissão de CO₂ gerando impacto ambiental.

Assim, há necessidade do estudo de soluções ambientais e, com isso, o interesse em novos materiais e, daí o surgimento do eco cimentos, dentre eles, os denominados geopolímeros que têm como matérias-primas básicas fontes de aluminosilicatos, tais como cinza volante, metacaulim¹, escória de alto-forno e pozolanas naturais.

Os materiais ativados alcalinamente (MAA) são obtidos através da utilização de precursores, que apresentam como principais constituintes o silício e alumínio (Si + Al), em ambientes altamente alcalinos. Devido às reações químicas presentes, o material resultante apresenta propriedades cimentícias e é comumente denominado de geopolímero. A estrutura deste compreende uma rede polimérica Si-O-Al (sialato), com tetraedros de SiO₄ e AlO₄ ligados alternadamente por átomos de oxigênio. Assim, para haver o balanceamento de carga negativa do AlO₄, a presença de cátions como K⁺, Na⁺ e Ca⁺ na estrutura do geopolímero é essencial (DAVIDOVITS, 1991).

¹ Nome comumente empregado para denominar a Metacaulinita – material pozolânico produzido a partir da argila caulinítica calcinada em temperatura controlada e constituída principalmente por compostos a base de sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃) na fase amorfa (vítrea), proporcionando alta reatividade. Metacaulim (MK) é o termo que se adota neste estudo.

Geopolímeros ou poli-sílico-aluminatos também chamado de polissialatos (PS) - utilizado para abreviar sílico-oxo-aluminato - são terminologias retratadas em patentes de Davidovits (1982), em que se expõem diversas misturas de reagentes e os procedimentos de obtenção dos mesmos. Tal material é considerado inovador, constituído de silicatos e aluminatos que, ao serem hidratados, produzem o endurecimento da massa revelando características especiais que demonstram o imenso potencial de aplicação como aglomerante.

Com isso, buscam-se materiais com propriedades mecânicas elevadas, que envolvam menores quantidades de energia no seu processo construtivo, que gerem menos poluentes e resíduos ou mesmo os incorporem, como também sejam mais facilmente reabsorvidos na natureza, sendo, portanto, amigáveis ao meio ambiente.

Nesse sentido, pesquisadores de todo o mundo têm estudando os MAA's. Dentre eles se podem destacar: Davidovits (1999); Palomo; Grutzeck; Blanco (1999); Greuter e Strumpler, (1999); Laurent e Paillet (1998); Viljoem e Jooster (2000); Silva (2008) e Araújo et al. (2017).

Para a elaboração de MAA, com foco no meio ambiente, um baixo nível de consumo energético se faz necessário. Com isso, significativo é focar em baixas temperaturas de ativação tais como 40° C a 80° C (SILVA, 2008). Com isso, na fabricação dos MAA's, pode ocorrer menor emissão de gases que venham a promover o efeito estufa, principalmente o CO₂. Conforme Kong et al. (2008), a emissão do referido componente químico pode ser até 60% menor do que quando se fabrica um volume semelhante de Cimento Portland. Tal situação ocorre porque os MAA's são polímeros inorgânicos e as formações deste material ocorrem a partir de unidades tetraédricas de silício e alumínio em presença de soluções com pH elevado.

A reação de síntese dos MAA's - ativação alcalina - pode ser compreendida como uma reação de hidratação de alumino-silicatos com substâncias alcalinas ou alcalinoterrosos, encontrando-se significativo número de materiais aluminosilicosos suscetíveis a esse tipo de reação (SEVERO et al., 2013a).

Conforme Provis e Van Deventer (2009), ao se adicionar ions alcalinos como Na⁺ e K⁺ e/ou Ca⁺⁺ ocorrerá um balanceamento que favorecerá a produção de um material cimentante que terão suas propriedades mecânicas ampliadas com o passar do tempo.

No caso do presente estudo, para a ativação alcalina, foi utilizada a solução de água destilada (H₂O) e o Hidróxido de Sódio (NaOH) e também o de Potássio (KOH) com o intuito de se observar como o tipo de álcalis, temperatura, molaridade e tempo de cura influenciam

nas propriedades mecânicas para que o produto possa ter uso comercial em blocos de vedação (pré-moldados) e/ou blocos intertravados.

Em geral, o MAA é produzido a partir da mistura de duas partes (*two-part mix*), pois envolve a preparação de um ativador alcalino que, posteriormente, é misturado com um precursor de aluminossilicato. Entretanto, para uso comercial a produção ideal, ou seja, mais apropriada, deve ocorrer através de uma única etapa (*one-part mix*) que envolva apenas a adição de água (*just add water*), assim como ocorre naturalmente com o cimento Portland. (YUN-MING et al., 2017; PROVIS, 2018).

Optou-se pelo uso do metacaulim como o material precursor devido a se tratar de um material de referência por conta da sua composição estrutural amorfa e composta de tetraedros de silício e alumínio sendo, portanto, base de cadeias aluminosilicosas. Trata-se de um material abundante, com facilidade de exploração e podendo ser encontrado em várias partes do mundo. Além disso, o processo de industrialização é relativamente simples, levando a baixo custo de produção.

Com relação à temperatura, em geral, pesquisadores defendem altas temperaturas (Burciaga-Diaz et al. (2015); Lot et al. (2015) e Rocha (2017)) para ativar as reações químicas internas do material. A presente pesquisa resolveu adotar temperaturas mínimas de 38,5° C e 50° C, dentro do universo do que é defendido na literatura, para compreender melhor o comportamento dos MAA's, mediante a caracterização de sua microestrutura e de suas propriedades mecânicas e, para isso, foram utilizados os tempos de cura de 3, 7, 28, 54 e 91 dias (ABNT/NBR 5738, 2018).

No caso dos ativadores e molaridade, Krivenko (1994) afirma que a formação de hidratos estáveis por ativação alcalina só é possível quando o pH das soluções ativadoras é superior a 12. Assim, a solução deve ser fortemente alcalina para dissolver a superfície do aluminossilicato. Daí o uso de sódio e potássio como ativadores.

As razões molares das soluções ativadoras do hidróxido de sódio e potássio, portanto, devem ser consideradas para a determinação das proporções de mistura. Nesse sentido, vale ressaltar que Pinto (2006) utilizou, em seus estudos, metacaulinita, sílica ativa e, como ativador, o hidróxido de sódio. As concentrações empregadas foram de 12, 15 e 18 mol/l, buscando tomar como base as relações molares entre os constituintes do MAA sugeridas por Davidovits (1982), as quais se encontram indicadas adiante, no desenvolvimento deste estudo.

Depois da realização dos ensaios com as três concentrações de hidróxido de sódio nas molaridades indicadas, Pinto (2006) concluiu que a concentração de 15 mol/l conduziu ao melhor nível de resultados mecânicos e melhor trabalhabilidade. Nesta tese adotou-se a

molaridade 8, ou seja, praticamente um valor associado à metade do que é considerado “ideal” constituindo-se, portanto, como temática inovadora.

O referido autor (2006) complementa que onde está Na, pode estar também K ou Li. Assim, com relação à molaridade, no presente estudo, a razão molar adotada foi 8 tanto para o sódio, quanto para o potássio, promovendo meio de mobilidade dos tetraedros e fornecendo fluidez para a moldagem das amostras (YUNSHENG, et al., 2010).

O método *one-part mix* é mais conveniente para o âmbito da produção industrial. Contudo, a produção da mistura em duas partes pode ser realizada na indústria de pré-fabricado, em que a manipulação da química e o regime de cura podem ocorrer de forma controlada, evitando-se o manuseio da solução alcalina, que é corrosiva.

Embora a comunidade científica tenha se debruçado no entendimento do MAA, percebe-se que o nível de conhecimento ainda necessita de mais pesquisas devido a existir facetas técnicas cuja resolução torna evidente a necessidade de mais investigação. Nesse sentido, processos das reações químicas, resistência mecânica, estrutura e durabilidade do material devem ser melhor compreendidos, necessitando de estudo e entendimento mais aprofundados.

Assim, por se tratar de assunto um tanto quanto vasto e instigante, apresenta-se como área de pesquisa prolífera, relevante e atual apresentando grande possibilidade para o desenvolvimento de novos materiais, produtos e aplicações com soluções ambientalmente adequadas.

1.1 OBJETIVOS

- Objetivo Geral

Desenvolver Materiais Alcalinamente Ativados (MAA) de metacaulinita sintetizados a partir das espécies alcalinas do tipo sódio e potássio em baixas temperaturas e com concentração de ativadores menores que o indicado na literatura.

- Objetivos específicos

1. Verificar o mecanismo de formação dos diferentes MAA;

2. Desenvolver a rota de síntese (tipo de álcali x temperatura x tempo) para otimização das matrizes de MAA;
3. Avaliar efeito do tipo de álcali e da temperatura de síntese na resistência mecânica, na composição química final e comportamento no ensaio de termogravimetria;
4. Identificar o MAA com melhor resistência mecânica para finalidade comercial e emprego como pré-moldado.

1.2 ESTRUTURA E CONTEÚDO DA TESE

A presente tese é composta por cinco capítulos. Seu conteúdo pode ser resumido da seguinte forma:

Capítulo I - apresenta a justificativa desta tese e seus objetivos.

Capítulo II - tem como objetivo explicar alguns conceitos associados à ativação alcalina e o precursor utilizado – a Metacaulinita e que, nessa tese, optou-se em usar o nome coloquial Metacaulim (MK).

Capítulo III - descreve todo o programa experimental realizado para concretização dos objetivos. Este capítulo compreende tudo aquilo que se realizou desde a concepção do material alcalinamente ativado (MAA), início dos ensaios e apresenta os meios de caracterização dos materiais desenvolvidos, juntamente com uma descrição dos testes realizados durante o trabalho experimental desta tese.

Capítulo IV - aborda o estudo do design dos MAAs desenvolvidos; é feita uma descrição dos aspectos mais relevantes dos testes realizados, incluindo a análise das propriedades mecânicas e o desempenho do material pesquisado. É neste capítulo que se apresentam os resultados necessários para a concretização dos objetivos desta tese.

Capítulo V – expõe as conclusões gerais da tese, juntamente com sugestões para futuras investigações no campo do MAA.

CAPÍTULO II – Revisão de Literatura

2 REVISÃO DE LITERATURA

A ativação alcalina vem sendo muito investigada no desenvolvimento de materiais para os mais variados setores tecnológicos, com destaque para a indústria da construção civil e na reciclagem de resíduos industriais e minerais. Neste contexto, o presente capítulo tem como objetivo fazer uma breve revisão das principais características deste processo e identificar suas potencialidades tecnológicas. Além disso, apresenta também o Metacaulim, ressaltando a sua influência como precursor mais utilizado como material de referência, devido a sua composição estrutural amorfa e composta de tetraedros de silício e alumínio, base de cadeias aluminosilicosos. Inicialmente é feita uma conceituação e um breve histórico sobre as pozolanas, apontando a classificação de acordo com a norma brasileira e os principais aspectos físicos e químicos desse material. Por fim, é descrito o processo de reação, razões molares dos componentes do MAA e os principais efeitos na dosagem, temperatura de cura e teor de água acarretando na devida compreensão do comportamento do material em estudo.

2.1 ATIVAÇÃO ALCALINA

A álcali-ativação é um processo químico que permite transformar estruturas vítreas (parcialmente ou totalmente amorfas e/ou metaestáveis) em um compósito bem compacto e cimentante (PALOMO; GRUTZEK; BLANCO, 1999).

Para acontecer “a polimerização, é necessário um meio fortemente alcalino para ser possível dissolver certa quantidade de sílica e alumina, assim como hidrolisar a superfície das partículas das matérias-primas”. Tal ambiente pode ser alcançado “por meio do uso de soluções alcalinas, de forma simples ou combinada, denominadas ativadoras” (VAN JAARSVELD et al., 1997 apud ROCHA, 2017, p.18).

Distintos trabalhos, dentre eles, Davidovits (1979) e Duxson (2007) indicam que a ativação alcalina de aluminosilicatos proporciona um material com elevadas propriedades termomecânicas. O material cimentício resultante desse processo tem características que vêm despertando o interesse da comunidade científica, principalmente pela sua capacidade de contribuir para a redução de emissões poluentes, imobilizando resíduos industriais, mantendo propriedades termomecânicas eficientes o que permite seu uso tanto em estruturas como em compósitos.

O material cimentício, dependendo da matéria-prima utilizada, do tipo e da concentração do ativador alcalino, pode alcançar resistência mecânica e durabilidade similar ou inclusive superior ao cimento Portland convencional (SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011).

Ativação Alcalina é a reação de síntese dos geopolímeros, sendo definida, de modo geral como “uma reação de hidratação de alumino-silicatos com substâncias alcalinas ou alcalinoterrosos, sendo uma vasta gama de materiais aluminosilicosos suscetíveis a esse tipo de reação” (SEVERO et al., 2008).

Conforme Palomo; Ruiz-Santaquiteria; Fernandez-Jimenez (2009) apud Vassalo (2013), a ativação alcalina ocorre através de um processo no qual um material que se apresenta rico em sílica e alumina pode vir a reagir com um composto alcalino, com isso, se origina uma pasta capaz de aglomerar e também endurecer semelhante ao cimento Portland hidratado, gerando um produto cuja resistência mecânica e durabilidade são equivalentes ou mesmo superiores aos compostos cimentícios usualmente utilizados.

Conforme Pacheco-Torgal et al. (2015), o primeiro uso de fontes silicoaluminosas na ativação alcalina é atribuído a uma patente de Khul em 1908. Para Pinto (2006), a ativação alcalina pode não ser uma descoberta, mas antes uma redescoberta de técnicas que, por razões não bem compreendidas, ficaram perdidas no tempo. A sua menor exigência ao nível ambiental e os assinaláveis desempenhos mecânicos podem contribuir para o avanço de novos materiais.

Para Torgal; Jalili (2009), os ligantes obtidos por ativação alcalina remontam à década de 40, com os trabalhos de Purdon (1940) na Bélgica, que utilizou escórias ativadas alcalinamente com hidróxido de sódio. O referido pesquisador afirmou que o processo se desenvolvia basicamente em duas etapas, ou seja, na primeira haveria libertação de sílica, alumina e hidróxido de cálcio e, num segundo momento, haveria formação de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados acompanhado de uma regeneração da solução cáustica. Assim, pôde deduzir que os hidróxidos de metais alcalinos agiam como catalisadores.

Uma década depois, em 1950, Victor Glukhovsky na Ucrânia, e subsequentemente Pavel Krivenko desenvolveram sistemas ativados alcalinamente que foram aplicados em uma obra na Rússia e foram denominados como “soil silicates” (solo-cimento) (KOMNITSAS; ZAHARAKI, 2007).

O termo ‘geopolímeros’ designado para a formação de sistemas silicoaluminosos ativados alcalinamente e que estaria, portanto, dentro daquilo que Glukhosvsky anteriormente chamou de “soil silicates”, foi apresentado e patenteado em 1979 pelo engenheiro e cientista

francês Davidovits que, mais recentemente, vem discutindo a questão de geopolimerização e ativação alcalina.

O referido pesquisador enfatizou que a designação “ligantes ativados alcalinamente” é confusa e pode gerar interpretações equivocadas fazendo os profissionais do ramo dos ligantes, particularmente os engenheiros civis, de materiais e arquitetos, obterem dúvidas sobre a possibilidade desses ligantes estarem associados a reações alcali-agregado, induzindo, assim, em alternativa as designações: Cimentos Geopolímeros, Compostos Cimentícios Geopoliméricos, Geocimentos ou Cimentos Poli(sialato) (DAVIDOVITS, 2005).

Conforme Torgal; Jalali (2009, p. 18), “não é um facto adquirido que todos os ligantes obtidos por activação alcalina sejam geopolímeros, nem é muito claro tão pouco porque motivo alguns autores se referem à reacção pozolânica como sendo uma reacção geopolimérica”. Os referidos autores citam Buchwald (2003) afirmando que os ligantes activados alcalinamente podem ser considerados cimentos pozolânicos. Citam também Angel Palomo na Conferência sobre Geopolímeros, realizada na Universidade de Trás os Montes e Alto Douro (UTAD) em novembro de 2004, afirmando que “a designação “geopolímero” é, antes de tudo, um nome comercial, pelo que na sua opinião não deve usar-se esta designação”.

Palomo; Grutzeck; Blanco (1999) estabeleceram dois modelos de sistema de ativação alcalina definindo diferenças entre cimentos álcali ativados e geopolímeros. O primeiro modelo se aplica aos materiais contendo sílica (Si) e cálcio (Ca), como as escórias de alto forno que são ativados com solução alcalina de baixa concentração e que têm o silicato de cálcio hidratado como produto principal da reação. O segundo modelo é referente aos materiais com sílica (Si) e alumínio (Al), a exemplo do metacaulim e das cinzas volantes, que são ativados com soluções de média a alta alcalinidade e que possuem como resultado da reação um mineral de aluminossilicatos hidratados, a zeólita, como os polímeros e, como dito anteriormente, Davidovits (1994) denomina este segundo modelo de geopolímero.

Conforme Davidovits (1994), de 1978 em diante é que o entendimento das condições hidrotérmicas foi alcançado, a partir da semelhança entre a reação de síntese de plásticos fenólicos e dos minerais feldspatóides e zeólitos. Ambos os processos necessitavam de um pH elevado, meio alcalino e temperaturas abaixo de 150°C. Assim, a partir de 1983, o referido pesquisador passou a utilizar a química dos geopolímeros, iniciando, portanto, o desenvolvimento desse produto cimentício.

Devido os geopolímeros apresentarem uma estrutura semelhante à de polímeros orgânicos, o termo *polisialato* surgiu para descrever o encadeamento de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados, alternadamente, pelo compartilhamento de átomos de oxigênio. Assim, o

vocábulo polisialato é uma abreviatura de silício-oxo-aluminato, estabelecida pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) no encontro realizado em Estocolmo em 1976 (DAVIDOVITS, 1982 apud SILVA, 2008).

O geopolímero ou polissialatos, uma nomenclatura adotada para a abreviação de poli-sílico-aluminatos, é considerado a terceira geração de aglomerantes, sendo antecedido pela cal e pelo cimento Portland (LI; SUN; LI, 2010). O termo geopolímero é utilizado para descrever a fase amorfa do álcali aluminosilicato, comumente utilizado para polímeros inorgânicos, cimentos álcali-ativados, geocimentos, hidrocerâmicas, entre outros. Apesar da diversidade da nomenclatura, todos os termos citados descrevem materiais formados utilizando a mesma descrição química (ALLEM, 2016).

Vale salientar que pesquisas acerca de aglomerantes silicoaluminosos ativados alcalinamente estão sendo desenvolvidas e o que se deve destacar é que, embora haja uma diversidade de nomes na literatura para designar esses materiais, como polímeros minerais, polímeros inorgânicos, hidrocerâmicas, zeocerâmicas, entre outros (SINGH et al., 2015), entretanto, os termos que têm sido mais efetivamente utilizados pelos pesquisadores são aqueles com as palavras “ativação alcalina” e “geopolímeros”.

A potencialidade do uso dos álcalis abre novas oportunidades para obtenção dos cimentos especiais por meio de ativação alcalina. Os aglomerantes obtidos por ativação alcalina compreendem fundamentalmente duas fases, uma de dissolução da sílica e alumina da matéria prima, quando misturada com uma solução alcalina (ativador), em que se obtém a fase de gelificação e outra fase, a de policondensação, onde ocorre o processo de polimerização e endurecimento, numa estrutura polimérica, dos produtos de reação (TORRALBA; CASTRO-GOMES; JALALI, 2005).

Sob condições alcalina, os aluminossilicatos, são convertidos em produtos extremamente reativos devido ao processo de dissociação de diferentes tipos de silicatos e aluminatos. Assim, para Palomo; Grutzeck; Blanco (1999) apud Vassalo (2013, p. 25), o objetivo geral da ativação alcalina é a separação dessas duas fases, o que facilita e potencializa o processo de ganho de resistência em função de uma definição mais clara dos pontos de nucleação.

Nesse sentido, compete-se entender o mecanismo de reação e produtos de hidratação envolvidos no processo do MAA.

2.1.1 Mecanismo de Reação

Embora o mecanismo preciso através do qual os ligantes ativados alcalinamente obtêm presa e endurecem não seja totalmente conhecido, sabe-se que são dependentes tanto do material de partida como do ativador (TORGAL; JALALI, 2009).

A ativação alcalina, ou geopolimerização, designação dada por Davidovits (Pinto, 2006), é uma reação química de hidratação, em ambiente fortemente alcalino, dos óxidos presentes nos aluminossilicatos. Esta reação origina monómeros do tipo *Si-O-Al-O* que, tal como o nome indica, se repetem em larga escala à semelhança do que acontece nos polímeros orgânicos e é a consequência da capacidade do alumínio induzir alterações do foro cristalino e estrutural na matriz siliciosa.

Como consequência da reação química descrita, resultam os Geopolímeros que são materiais amorfos ou semi-cristalinos. A reação acontece quando se utilizam precursores possuidores de grandes quantidades de aluminossilicatos, consequência da ação dos ativadores do tipo:

- Hidróxidos ROH, R(OH)₂
- Sais de ácidos fracos (R₂ CO₃, R₂S, RF)
- Sais de ácidos fortes (Na₂SO₄, CaSO₄.2H₂O)
- Ou Sais silicatados (R₂ (n) SiO₂)

em que *R* é um ião do tipo *NA*⁺ ou *K*⁺ ou alcalino-terroso como o Ca (PINTO, 2006, p. 42).

Para potencializar os melhores resultados, os aluminossilicatos devem sofrer primeiramente um tratamento térmico, envolvendo a perda de água e alteração da coordenação do íon alumínio com o oxigênio. Como consequência destas alterações, o material perde grande parte de sua estrutura cristalina ficando num estado praticamente amorfo, de elevada entropia, o que lhe confere uma grande necessidade de combinar-se quimicamente.

Assim, para Davidovits (1991) e Krivenko (1994), o mecanismo de reação que dá origem aos materiais ativados surge de um processo químico complexo de dissolução alcalina e precipitação numa solução aquosa de um precursor, sendo responsável pelo endurecimento e propriedades dos álcali-ativados.

Na natureza, as rochas aluminossilicatadas com composição à base de feldspatos são erodidas por ação química, dando origem a um estado disperso ou a minerais de argila.

A execução de ativação alcalina começa por um processo de desidratação do caulim (a argila final do processo de erosão dos feldspatos), lembrando que a alteração ou meteorização dos feldspatos ocorre a partir das transformações que normalmente são acompanhadas pela hidratação de fases minerais alcalinas anidras, pelo decréscimo do teor em álcalis nos produtos hidratados assim formados. Nesse processo, ocorre uma substituição dos íons alcalinos, primariamente Na e K, por íons hidrogênio ou grupos H_3O^+ , pela alteração da coordenação do alumínio de 4 para 6 e pela remoção parcial do ácido silícico (PINTO, 2006).

O referido autor (2006), reafirma que já que a ativação alcalina dá início por um processo de desidratação do caulim, acaba ocasionando o aumento do teor em álcalis com cátions do tipo Na^+ ou K^+ , e a partir da transformação da coordenação do alumínio de 6 para 4, consegue-se a chave para reorganizar a estrutura espacial do corpo sólido, estável e resistente.

Para Davidovits (1987), em uma ativação alcalina, a composição química da pozolana está associada a uma série de fatores que podem indicar o produto final da reação. A relação Si/Al é a mais significativa. Quando tal relação é igual ou superior a 3, é possível obter um arranjo tridimensional com ligações cruzadas, irregular e de baixa mobilidade. Os polímeros minerais com essas relações são chamados polissialatos, cuja fórmula empírica é:



Sendo:

M - um cátion como potássio (K^+), sódio (Na^+), cálcio (Ca^{++}), lítio (Li^+), bário (Ba^{++}), Amônio (NH_4^{++}), Hidrônio (H_3O^+).

n - o grau de policondensação;

w - é o teor de água do compósito;

z - um número inteiro 1,2, 3, que está relacionado com o tipo de arranjo dos silicatos com os aluminatos originando diferentes tipos de polissialatos (Figura 2.1).

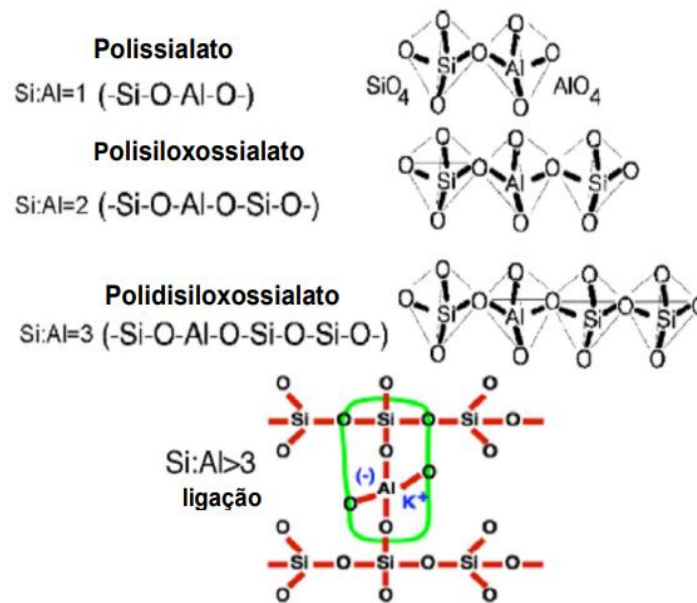


Figura 2.1- Tipos de Polissialatos
Fonte: DAVIDOVITS (1987)

Por se tratar de um processo complexo e que envolve múltiplas fases, a reação de geopolimerização na formação do material necessita que ocorra uma série de reações de dissolução-reorinetação-solidificação semelhante com a que se observa com a síntese de zeólitos por um processo hidrotermal (LEE; KHALID; LEE, 2016) (Figura 2.2).

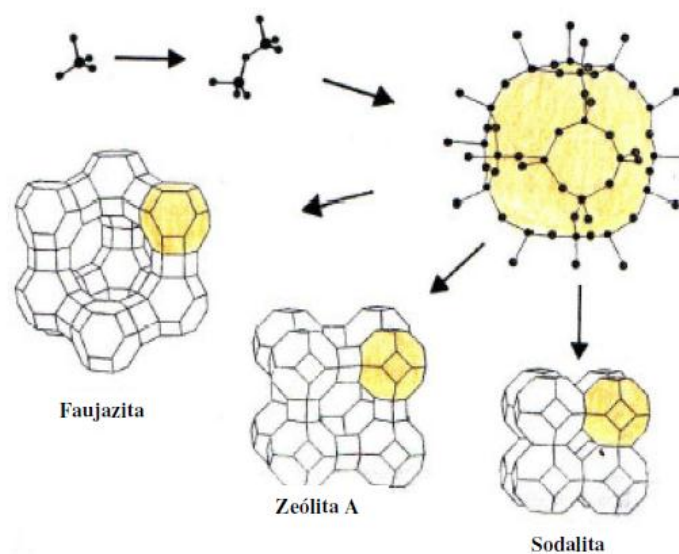


Figura 2.2 - Formação das zeólitas
Fonte: COSTA (1999)

Lembrando que os zeólitos são um grupo de alumino-silicatos hidratados cristalinos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos. A estrutura é cristalina, tridimensional, constituída por tetraedros de sílica $[\text{SiO}_2]^-4$ e alumina $[\text{AlO}_4]^-5$, sob a forma de íons fortemente ligados pelos vértices, compartilhando todos os oxigênios. Para que se possa considerar que existe uma zeólita, a razão $(\text{Si} + \text{Al})/\text{O}$ deve ser igual a $\frac{1}{2}$. A estrutura do aluminossilicato tem carga negativa e para sua compensação atrai cátions, por exemplo, Na^+ ou K^+ com os quais se ligam facilmente (Figura 2.2).

Já os geopolímeros apresentam marcada formação amorfa. Portanto, a síntese de zeólita resulta em estrutura cristalina, enquanto o processo de geopolimerização possui estrutura amorfa a semi-cristalina (APOLONIO, 2017).

Conforme Shi, Jiménez e Palomo (2011), independentemente do tipo de ativador e da matéria-prima utilizada, o processo de formação dos aglomerantes ativados alcalinamente passa por três etapas principais: dissolução/precipitação, precipitação/polimerização e polimerização/crescimento (Figura 2.3).

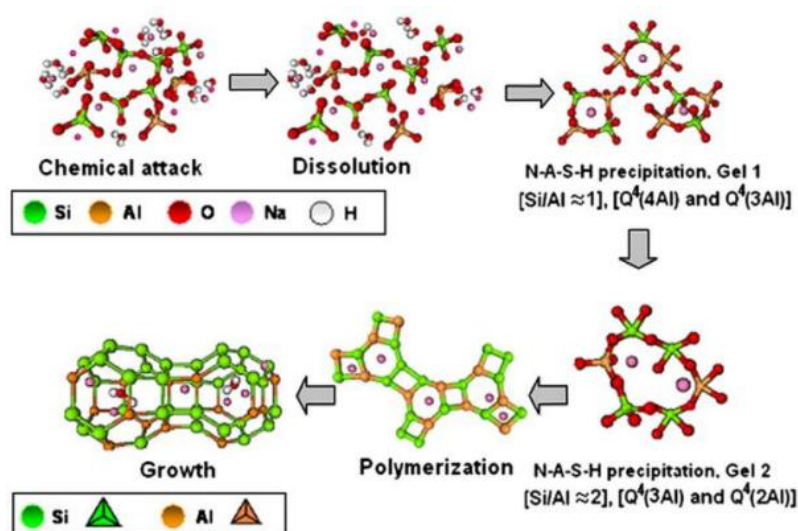


Figura 2.3 - Estágios da ativação alcalina de produtos
Fonte: SHI; JIMÉNEZ; PALOMO (2011)

Como observado na Figura 2.3, o estágio “dissolução/precipitação” consiste em uma dissolução da matéria prima devido à desagregação das ligações covalentes do Si-O-Si, Al-O-Al, Al-O-Si promovidas pela presença de átomos doadores de elétrons e, assim, na liberação de monômeros de silicatos e de aluminatos (unidades tetraédricas de $[\text{SiO}_4]^-$ e $[\text{AlO}_4]^-$). Já no

segundo momento, ou seja, “precipitação/polimerização”, a acumulação dos produtos desagregados melhora o contato entre eles, proporcionando a formação de uma estrutura coagulada em que a polimerização vai tomando lugar. Finalmente, na “polimerização/crescimento” há um crescimento da ordenação tridimensional da estrutura (cristalização).

No caso do metacaulim, a primeira ligação a ser rompida é a Al-O, por ser a de menor energia. Para que ocorra a ruptura das ligações de maior energia, como as Si-O, é necessário uma maior alcalinidade, assim, a liberação das espécies ativas de sílica ($\text{Si}(\text{OH})_4$) demanda mais tempo (PROVIS; BERNAL, 2014).

Para Lima (2004) apud Pereira (2006, p.30), o MAA é um sistema disperso “em uma matriz amorfa de polissialatos com cargas elétricas compensadas pela presença de cátions. O endurecimento deste material é caracterizado por uma mudança de estado que envolve uma transição sol-gel”.

O referido autor (2006, p. 30) expõe como ocorre a transição sol-gel - que também pode ser chamada de “gelations - afirmando ser “um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou as espécies moleculares, o que leva à formação de uma rede sólida tridimensional” e reitera que “a mudança da viscosidade é um fator marcante neste tipo de transição”.

2.1.2 Ativadores alcalinos e razões molares entre componentes

A solução alcalina desempenha papel importante e efeito significativo, particularmente no desenvolvimento de resistência mecânica, fazendo com que a escolha desta dependa principalmente da reatividade e do custo dos materiais empregados.

Glukhovsky (1981) apud Torgal; Jalali (2009, p. 13) classificou os ativadores alcalinos em 6 grupos, onde M é um ion alcalino:

- 1) Alcalis cáusticos, MOH
- 2) Sais ácidos fracos, M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF
- 3) Silicatos, $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_3$
- 4) Aluminatos, $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$
- 5) Aluminosilicatos, $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6)\text{SiO}_2$
- 6) Sais ácidos fortes, M_2SO_4

O ativador necessita de um componente alcalino na forma aquosa. Assim, para ativação dos componentes aluminosilicatos presentes no material utilizado, os mais tradicionais são os hidróxidos de sódio ou de potássio, o carbonato de sódio, os silicatos de sódio ou de potássio, e, sobretudo suas misturas, podendo ainda se utilizar carbonatos ou sulfatos (PINTO, 2006).

Convém salientar que embora todos eles sejam ativadores alcalinos, o hidróxido de potássio (KOH) possui um elevado nível de alcalinidade em relação aos demais. Em contrapartida, o NaOH possui um maior poder de liberação de monômeros de silicato ($-\text{Si-O-Al-O-}$) (DUXSON et al., 2007; SINGH et al., 2015).

Os referidos autores (2015) complementam ainda que, com relação às soluções alcalinas à base de sódio e potássio que são os ativadores alcalinos usualmente empregados, a grande diferença entre Na^+ e K^+ está no tamanho dos íons que afeta a formação da estrutura do aglomerante tanto do ponto de vista físico, como do ponto de vista químico e de hidratação já que o K^+ se associa com mais moléculas de água quando comparado com o Na^+ .

Para Istuque (2017), os íons Na^+ contribuem no processo de dissolução da matéria-prima (fonte de silicoaluminatos), já os íons K^+ estão associados a uma maior formação do gel, responsável pelas propriedades mecânicas do aglomerante.

Normalmente se usam como ativadores a mescla entre silicatos (líquido ou sólido dissolvido em água) e hidróxidos (sólido com dissolução em água) (CRIADO; PALOMO; FERNANDEZ-JIMENEZ, 2005). O silicato da solução composta é uma fonte adicional de SiO_2 ao sistema, enquanto que o hidróxido garante alta alcalinidade à solução (ROCHA, 2017).

Para a dissolução da sílica, os ativadores alcalinos são os principais responsáveis. Afinal, através deles a sílica atinge condições de reação, tendendo a gerar silicoaluminatos ou C-S-H, dependendo de sua concentração e também da composição química do material utilizado. CHANG (2003) demonstra que a concentração de ativadores alcalinos altera o tempo de reação, tanto inicial quanto final.

As diferentes formas de síntese do material alcalinamente ativado (MAA) são baseadas nas razões molares entre os óxidos reagentes, pois estes influenciam diretamente nas propriedades do produto final que se obtém. Davidovits (1982) registrou na patente *U.S. Patent 4.349.386* exemplos de razões molares entre reagentes (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 - Razões molares entre óxidos na mistura de reagentes

Razões Molares

$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) / \text{SiO}_2$	0,20 a 0,28
$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	3,5 a 4,5
$\text{H}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$	15,0 a 17,5
$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$	0,8 a 1,2

Fonte: DAVIDOVITS (1982)

Para que um polissialato seja produzido, é essencial que as razões molares entre os reagentes estejam dentro de certos limites. Quando isso não ocorre, outro produto tal como uma zeólita ou uma hidroxisodalita pode ser formado. Se as proporções corretas entre os reagentes não forem bem estabelecidas, é possível ainda que a resistência mecânica do produto obtido seja reduzida de forma acentuada em função da fissuração múltipla e da porosidade excessiva que podem ocorrer (SILVA, 2000 apud PEREIRA, 2006).

Para que ocorra a reação do metacaulim, o mínimo de agente ativador, ou seja, a quantidade necessária para se garantir a trabalhabilidade da pasta é utilizado. As duas reações processam-se em velocidades diferentes, sendo consideravelmente mais rápida a reação do MAA. Portanto, as zeólitas apresentam-se como materiais cristalinos e MAA com estrutura amorfa.

2.2 PRECURSORES

Em geral, devido à elevada quantidade de óxidos, a maioria dos materiais pozolânicos podem ser utilizados como precursores para ativação alcalina. Para isso, a norma NBR 12653/15 ressalta que o material deve ter a soma dos óxidos $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ em valores superiores a 70%. A composição, entretanto, pode se diversificar conforme a natureza do material utilizado.

As pozolanas são materiais silicosos ou sílico-aluminosos, ou seja, silicoso quando é constituído basicamente por sílica (SiO_2), e sílico-aluminoso devido a ser composto por sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). Elas podem ser naturais, artificiais ou calcinadas apresentando estrutura pouco cristalina ou mesmo não cristalina (amorfa) (ABNT, 2012).

Em geral, as pozolanas naturais são materiais de origem vulcânica, geralmente de caráter petrográfico ácido ($\text{SiO}_2 \geq 65\%$) ou de origem sedimentar com atividade pozolânica; As pozolanas artificiais são materiais resultantes de processos industriais ou provenientes de tratamento térmico que lhes conferem a capacidade de apresentar atividade pozolânica; e as calcinadas são materiais provenientes de calcinação de certas argilas submetidas a elevadas temperaturas, entre 500°C e 900°C, de modo a garantir a sua reatividade com o hidróxido de cálcio (MEDINA, 2011).

Para a ABNT (2012), pozolanas são materiais silicosos ou silicoaluminosos que sozinhos, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, entretanto quando são finamente divididos ou se encontram na presença de umidade, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente formando compostos com propriedades cimentantes como os cimentos pozolânicos.

Assim, embora possuam pouca ou nenhuma atividade ligante, as pozolanas estando finamente dividida e na presença de água, reagem quimicamente com o hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ ou soluções alcalinas contendo Ca^{2+} , em temperatura ambiente, para formar compostos com propriedades ligantes, geralmente silicatos e aluminatos de cálcio (MEDINA, 2011, p. 9).

Dentre os materiais pozolânicos pode-se citar: sílica ativa, cinzas volantes e argilas calcinadas onde se enquadra o metacaulim (MK) devido à abundância e quantidade de sílica e alumina que possuem. Entretanto, outros precursores também podem ser utilizados, os quais se apresentam no quadro 2.1.

Quadro 2.1 - Classes e exemplos de precursores

Classes	Exemplos
Subprodutos de outras indústrias	Resíduos de mineração, escórias com baixo teor de cálcio, sílica de fumo, resíduos da indústria extrativa, cinzas volantes e alguns resíduos agroindustriais como cinzas de casca de arroz e bagaço de cana.
Pós naturais de aluminossilicatos reativos	Solo diatomáceo sedimentar formado a partir de esqueleto de microrganismos, vidro e tufos vulcânicos, gel de sílica de fontes termais ou ambiente ácido e argilas não ativadas termicamente.
Aluminossilicatos ativados	Argilas calcinadas, em especial, o Metacaulim.

Fonte: GONÇALVES (2016)

A diversidade de precursores aluminossilicatos que podem ser utilizados se distingue em termos de reatividade, viabilidade e também do fator econômico (custo). Tal versatilidade confirma que essa classe de material é muito versátil e localmente adaptável, tornando-o um componente básico dentre os materiais cimentícios utilizados como material de construção sustentável. (PROVIS, 2018). Resíduos ricos em sílica amorfa ou alumina, como o vidro, por exemplo, também podem ser utilizados, vindo a contribuir com a sustentabilidade.

Com relação à ativação alcalina, esta ocorre quando os precursores são formados por materiais aluminossilicatos com alto conteúdo de fases amorfas, fortemente reativas e solúveis em soluções alcalinas. Tais precursores se encontram divididos em dois grupos: com alto e baixo teor de cálcio. Em geral, os aglomerantes baseados na ativação alcalina de um mineral amorfo são usualmente denominados de álcali ativados, porém, se o precursor possui baixo teor de cálcio são chamados de geopolímeros (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009).

A Figura 2.4 ilustra a classificação dos materiais ativados alcalinamente a partir dos sistemas cimentantes de cimento Portland e silicoaluminosos, demonstrando que os geopolímeros são um subconjunto dos materiais ativados alcalinamente.

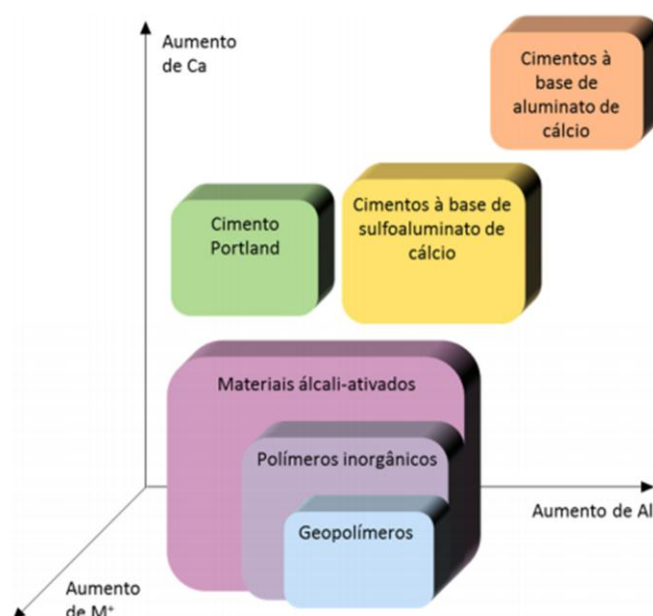


Figura 2.4 - Classificação dos materiais ativados alcalinamente em comparação com o cimento Portland e os sulfoaluminatos de cálcio
Fonte: Adaptado de PROVIS e VAN DEVENTER (2014)

Em virtude da pluralidade de materiais aluminossilicosos capazes de promover a ativação alcalina, Severo et al. (2013b) apontou distintos nomes para designar os materiais ativados alcalinamente: cimento ativado alcalinamente, geopolímeros, geocimento, cerâmica alcalina, concreto de polímero inorgânico.

Nesse contexto, os principais exemplos de aglomerantes álcali-ativados são os constituídos por escória de alto forno (EAF) e cinza volante (CV) com alto teor de cálcio (tipo C, segundo a ASTM C618 (2019)), além dos aglomerantes produzidos com cinza volante apresentando baixa quantidade de cálcio (tipo F, por exemplo, conforme a ASTM C618 (2019)) e também o metacaulim, material adotado para o desenvolvimento da presente tese.

2.2.1 Metacaulim

Conforme a norma NBR 12653 (ABNT, 2012), os materiais pozolânicos são classificados em três classes: N, C e E. A classe N agrupa tanto pozolanas naturais quanto artificiais, assim como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido, “cherts” silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas. Na classe C estão as cinzas volantes produzidas pela queima de carvão mineral em usinas termoelétricas, e as pozolanas cujos requisitos não se enquadrem nas classes N e C, são consideradas do tipo E.

A Tabela 2.3 apresenta as exigências químicas e físicas para as diferentes classes descritas pela referida norma, e também pelas exigências das normas internacionais Indian Standards Institution (IS) 13444 e American Society for Testing and Materials (ASTM) C 618.

Tabela 2.2 - Exigências químicas exigidas por norma para as pozolanas

Exigências químicas	IS 1344 (1968)	ASTM C 618 (1991)	NBR 12653 (2012)
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ - % min.	70	70	70
SiO_2 - % min.	40	-	-
CaO - % máx.	10	-	-
MgO - % máx.	3	-	-
SiO_3 - % máx.	3	4	4
$\text{Na}_2\text{O} = \text{K}_2\text{O}$ - % máx.	3	-	-
Álcalis solúveis em água - % máx.	0,1	-	-
Álcalis disponíveis em Na_2O - % máx.	-	1,5	1,5
Fonte: VASSALO (2013)			
Perda ao fogo - % máx.	5	10	10

De acordo com a norma NBR 12653 (ABNT, 2012), o metacaulim é classificado como material pozolânico da classe N. Trata-se de um material muito empregado na formação de matrizes cimentantes em união ou substituição ao cimento Portland.

O metacaulim, quando processado sob condições adequadas, vem sendo utilizado como aditivo mineral ou como material substituto do cimento em concreto e argamassas devido a apresentar resultado interessante como material pozolânico (NITA, 2006).

O metacaulim é oriundo do tratamento térmico do caulim, que contém, principalmente, caulinita em sua composição (40-70%) e outros minerais em menores porcentagens como, por exemplo, o quartzo, feldspato, mica e a moscovita, que controlam o seu grau de pureza. Estruturalmente a caulinita é composta por camadas de alumina octaédrica e sílica tetraédrica com uma composição teórica de 46,54% de SiO_2 , 39,5% de Al_2O_3 e 13,96 de H_2O (RASHAD, 2013).

Reportando a terminologia da palavra, Monte et al. (2003) apud Medina (2011) afirmam que o termo caulim ou “*china clay*” (argila chinesa) foi originado da palavra chinesa “*kauling*”, que significa ‘colina alta’, se referindo a região montanhosa de Jauchau Fu (Província Jiangxi), na China, onde o material foi encontrado, formado essencialmente pela caulinita e apresentando, em geral, cor branca ou quase branca, devido ao baixo teor de ferro, sendo um dos mais importantes e provavelmente um dos seis minerais mais abundantes do topo (profundidade até 10 metros) da crosta terrestre.

Já o prefixo “meta” é comumente utilizado para denotar uma transformação. Tal palavra é de origem grega e significa “além de”. Cientificamente falando, esse prefixo é utilizado para denotar a última hidratação de uma série. No caso do metacaulim, a mudança que ocorre é a desoxidrilação advinda da “queima” por período pré-definido (MEDINA, 2011). A estrutura de uma caulinita é apresentada na Figura 2.5.

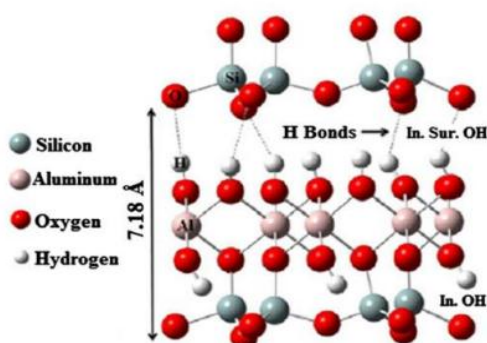
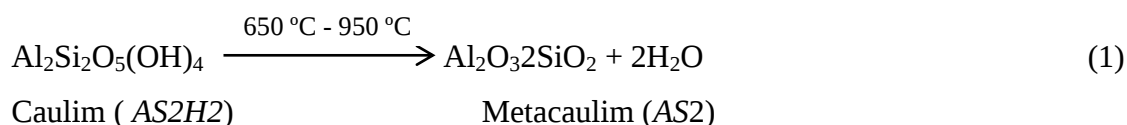


Figura 2.5 - Arranjo atômico para o silicato de alumínio hidratado ($\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$)

Fonte: RASHAD (2013)

Para a obtenção do metacaulim, o caulim, aluminossilicatos naturais, resultantes de alterações químicas das rochas feldspáticas (meteorização), deve ser submetido a um tratamento térmico conveniente, ou seja, ser calcinado em temperaturas entre 650 a 950 °C, dependendo da pureza e cristalinidade do material de origem, que pode levar a uma perda de massa de até 14% devido à desidroxilação (RASHAD, 2013).

A desidroxilação do caulim provoca alterações estruturais na caulinita, em particular na coordenação dos átomos de alumínio. Tal processo é mostrado pela equação 1.



O processo de calcinação rompe as estruturas do caulim como as camadas de sílica e alumina resultando em grupos de menores ordens e desordenados. Desta desidroxilação e desordem é que se obtém, então, o metacaulim, material amorfo com reatividade pozolânica, que pode também ser ativado alcalinamente (RASHAD, 2013).

Num metacaulim puro, totalmente calcinado, a curva DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) apresenta um único pico na temperatura de 992±3°C, não existindo qualquer perda de massa oriunda da desidroxilação (NITA, 2006). Já Sha e Pereira (2001) observaram que a energia de entalpia do pico ocorre na média de 98±5 J/g e pode relacionar-se à cristalização do metacaulim amorfo.

Outra fonte de obtenção do Metacaulim é por meio do tratamento de resíduos da indústria de papel, constituído basicamente de um caulim beneficiado de extrema finura, brancura e pureza (VASSALO, 2013).

Convém ressaltar que se convencionou chamar o metacaulim proveniente de argilas extremamente finas, com elevados teores de caulinita, de metacaulim de alta reatividade (MCAR) e que este também pode ser obtido por meio do tratamento do resíduo da indústria produtora de cobertura de papel (PERIM, 2013).

Como visto anteriormente, ao haver a transformação do caulim em metacaulim, o material se torna muito mais reativo e com propriedades pozolânicas (DAVIDOVITS, 1994). Além disso, o produto obtido pode ter diferentes graus de finura, superfície específica e também apresentar colorações variadas. Tais características dependem da composição química e mineralógica do caulim de base.

Empresas diferentes podem produzir distintos tipos de metacaulim. Conforme Vassalo (2013), os teores de silício e alumínio podem variar de 52 a 58% e 34 a 39%. Essa variação pode vir a promover resultados diferenciados a depender do tipo de metacaulim utilizado como base de estudo, pois além do caulim, a origem dele e seu processo de calcinação exercem influência na formação final do MAA, já que a calcinação dessas matérias gerará um metacaulim com distintas composições.

Corroborando com esse entendimento, Istuque (2017, p. 40) relata estudo em que Tchakoute et al. (2015) utilizaram metacaulim com três diferentes composições de caulim. Os referidos autores denominaram K1, K2 e K3 a composição de caulinita de 76,3%, 80,9% e 64,5% respectivamente, assim como a proporção de gibbsita que foi 0%, 11,3% e 28,3% e também as porcentagens de quartzo sendo 22%, 10% e 8%, em peso, respectivamente. As amostras foram preparadas com uma solução de silicato de sódio na razão de 0,87 em relação ao metacaulim para os três casos distintos. Com isso, “os autores notaram que o tempo de início e fim de pega aumentaram e as resistências à compressão diminuíram (...) quando preparado com metacaulim oriundo de K1, K2 e K3”. O estudo concluiu que “a gibbsita presente em K2 e K3 que foram transformadas em formas desidratadas na calcinação do caulim permaneceram sem reagir durante a geopolimerização. Nesse sentido, o alto teor de gibbsita no caulim estaria relacionado a uma menor resistência”.

Para Duxson et al. (2005) apud Rocha (2017, p. 11), ao se usar “o metacaulim como fonte de aluminossilicatos, o MAA resultante é um material menos impuro e de mais fácil caracterização”. Tal material pode ser considerado "sistema-modelo", sem as complexidades introduzidas pelo uso de cinzas volantes, escórias e outras matérias-primas alternativas, devido às diversas fases amorfas e de difícil caracterização.

O presente estudo optou pelo uso do Metacaulim disponibilizado pela empresa Metacaulim Brasil® cuja composição química básica será apresentada adiante, no tópico 3.2.

2.2.1.1 Estudos de Ativação alcalina usando o Metacaulim

Como relatado anteriormente, o metacaulim tem sido amplamente utilizado como matéria-prima para a produção de aglomerantes formados pela ativação alcalina (RASHAD, 2013).

Conforme o referido autor (2013), a ativação alcalina de MAA à base de metacaulim proporciona materiais aglomerantes resistentes e de boa durabilidade que são endurecidos a temperaturas abaixo dos 100° C. Em seu estudo, ele complementa que a composição,

estrutura e as propriedades dos produtos da ativação alcalina do metacaulim são intensamente influenciadas pela composição e superfície específica do metacaulim, e também pelo tipo e a concentração do ativador alcalino (RASHAD, 2013).

Pinto (2006) identifica ao hidróxido de potássio ou de sódio o papel de dissolver as matérias-primas e, ao silicato de sódio, a função de ligante, apesar de não deixar totalmente justificado o papel específico de cada componente do ativador. Conforme Khale e Chaudhary (2007) apud Rocha (2017, p. 12), “em geral, são necessários hidróxidos e silicatos alcalinos com valores de pH superiores a 13 para ativar aluminossilicatos para síntese dos geopolímeros”.

A ativação alcalina utilizando-se o precursor Metacaulim está sendo utilizada em pesquisas distintas que focam temáticas como:

- Processo de reação

O mecanismo responsável pelo processo de geopolimerização é complexo. No entanto, estudos têm avançado, especialmente com técnicas de nano caracterização do material.

Provis et al. (2005) apud Vassalo (2013, p. 42) definiram um padrão do processo de reação envolvidos na geopolimerização ao se utilizar especificamente o metacaulim (Figura 2.7).

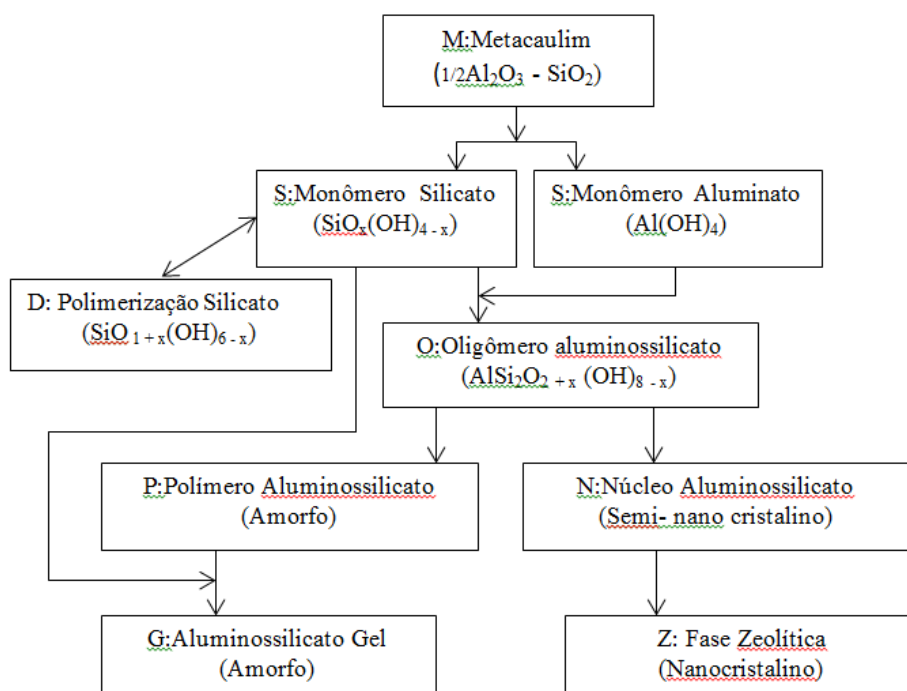


Figura 2.6 - Processos de reação envolvidos na geopolimerização
Fonte: PROVIS et al., 2005 apud VASSALO (2013)

O modelo simplificado apresenta a dissolução do metacaulim - matéria prima utilizada - em monômeros de silicato e aluminato. Esses monômeros ao serem associados resultam numa reação autocatalítica, através de uma rota de polimerização. Nesse processo, exige-se apenas a incorporação da oligomerização de silicato na solução alcalina ativadora, formando o gel de silicato de alumínio amorfo, que compõe a geopolimerização (VASSALO, 2013).

- Razão molar

Os Materiais álcali-ativados podem utilizar como matéria-prima qualquer material inorgânico com a condição de que possua sílica e/ou alumina na sua constituição e que possa passar por um tratamento térmico que torne o material amorfo (mais reativo).

Para a obtenção de resultados favoráveis com relação ao fator mecânico e/ou durabilidade do material, como visto anteriormente, Davidovits (1982, 2011) recomenda que a proporção dos constituintes da mistura, ou seja, a fonte de aluminossilicato e a solução ativadora, devam estar dentro de alguns limites. Nesse sentido, Goldoni (2014) também estabeleceu marcos para as razões molares (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 - Razões molares entre os reagentes da mistura conforme Davidovits e Goldoni

Razão molar entre os compostos reagentes da mistura	Davidovits (2011)	Goldoni (2014)
$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) / \text{SiO}_2$	0,20 a 0,48	0,20 a 0,28
$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	3,30 a 4,50	3,50 a 4,50
$\text{H}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$	10,00 a 25,00	15,00 a 17,50
$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$	0,80 a 1,60	0,80 a 1,20

Fonte: DAVIDOVITS (2011) e GOLDONI (2014)

Para os referidos autores, as razões molares devem ser controladas porque elas afetam propriedades como durabilidade e resistência mecânica do material. Entretanto, existem outras faixas de razões utilizadas por outros pesquisadores.

Duxson et al. (2005) apud Vassalo (2013) definiram melhores propriedades dos MAAs obtidos em função das razões de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na média de 3,0 a 3,8 ao se utilizar o metacaulim, pois, conforme os autores, outros materiais terão suas razões específicas. Os pesquisadores comprovaram que em experimentos com alterações dessas proporções foram encontrados resultados de sistemas de baixa resistência.

Rashad (2013) amplifica os valores ótimos de razões molares, variando de 3,5 a 5,5 as razões de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, porém complementa afirmando que o tipo utilizado como ativador e também o estado de cura são fundamentais para obtenção de material com boa resistência mecânica. Nesse sentido, a definição da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é fundamental no desenvolvimento do MAA e de sua microestrutura.

Kirschener e Harmuth (2004) investigaram misturas de metacaulim, silicato de sódio e hidróxido de sódio, tendo concluído que a resistência aumenta quando diminui a razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. Isto se deve ao fato da sílica do silicato de sódio reagir antes da sílica do metacaulim, deixando uma maior proporção de composto sem reagir (em comparação com a ativação com NaOH). Ainda referente a ativação com metacaulim, Rowles e O'Connor (2003) observaram que a resistência era máxima para uma razão molar $\text{Si}/\text{Al}/\text{Na}$ na proporção de 2,5:1:1,3.

- Escolha do ativador alcalino

Os principais fatores a serem levados em consideração na dosagem do MAA está a natureza do íon alcalino, que pode ser à base de sódio ou potássio (Na e K). As alterações na natureza do ativador podem resultar em alterações na estrutura molecular de géis geopoliméricos e, conseqüentemente, influenciar as propriedades mecânicas (DUXSON; MALLICOAT et al., 2007).

Segundo Palomo et al. (1999) e também Criado et al. (2005), o tipo de ativador alcalino desempenha importante papel na polimerização, pois a reação pode ocorrer mais rapidamente quando o ativador contém silicatos solúveis de sódio ou potássio, em vez de somente hidróxidos alcalinos.

Conforme Duxson; Mallicoat et al. (2007), o MAA sintetizado com potássio possui um grau de concentração de Si/Al menor do que os sistemas de sódio ou de sistemas combinados (sódio + potássio).

Outro ponto observado é que em MAA com baixo teor de cálcio, como o metacaulim e cinzas volantes, por exemplo, a concentração de sílica na solução de ativação exerce um papel primordial na geopolimerização do material. Nesse sentido, Duxson; Mallicoat et al. (2007) observaram em sistemas desenvolvidos com metacaulim que, quando há adição de sílica na solução ativadora, ocorre aumento das propriedades mecânicas correlacionadas com o aumento do volume de gel geopolimérico, pois a quantidade de silicatos solúveis provenientes da solução de ativação acelera a formação do gel polimérico por facilitar as ligações $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Xu e Deventer (2000) analisaram a ativação alcalina de 16 aluminosilicatos minerais naturais concluindo que a maioria dos minerais não consegue fornecer suficiente Si para iniciar a reação, por isso, a necessidade de se adicionar silicato de sódio. Observaram também que o uso de hidróxido de sódio provocava uma maior dissolução que o uso de hidróxido de potássio. Com isso, verificaram que a adição de silicato a uma solução de hidróxido aumenta a efetividade da dissolução dos precursores.

Na ativação do metacaulim, Pinto (2004) faz referências de ganhos de resistência à compressão de 30 para 60 MPa e de 5 para 7 MPa à flexão ao se utilizar o ativador composto.

Em viés semelhante, Burciaga-Díaz e Escalante-García (2012) observaram que as resistências mecânicas iniciais de MAA com silicato de sódio desenvolveram valores superiores àqueles que não dispuseram da presença de silicatos solúveis.

Um ponto a ser observado é que o excesso de sílica no sistema pode reduzir a alcalinidade da solução de ativação, causando problemas na dissolução do precursor.

Devido às diferentes composições químicas e físicas dos materiais utilizados para análise e às diversas condições de ativação, não existem padronizações dos parâmetros de dosagem. No entanto, para minimizar essa questão, existem intervalos de ativação, adotados na literatura (Tabela 2.4), os quais são indicados para a obtenção de desempenhos aconselháveis.

Tabela 2.4 - Intervalos de ativação

Precursor	Ms* (SiO ₂ /Na ₂ O)	Ms* (SiO ₂ /Na ₂ O)	Referência
Cinza Volante	0,03 - 1,23	5 – 15	(FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005)
Metacaulim	0,83 - 1,77	-	(BURCIAGA-DÍAZ; ESCALANTE-GARCÍA, 2012)
Metacaulim	-	12,56 - 18,75	(GRANIZO; PALOMO; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, 2014)
Cinza volante	0,19-1,17	-	(CRIADO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2010)
Cinza volante	1	7	(LLOYD; PROVIS; VAN DEVENTER, 2012)

* Módulo de Sílica (SiO₂/Na₂O)

Fonte: FOSCARINI (2019)

Em geral, a literatura aponta o módulo de sílica (SiO₂/Na₂O) oscilando de 0,03 a 1,77. Tais valores podem ser modificados conforme o precursor usado, pois, dependendo do grau de amorfidade deste, as relações entre SiO₂/Na₂O podem aumentar ou diminuir. Assim, para a

produção de MAA a partir de materiais pouco reativos, é fundamental “maior teor de sódio na solução de ativação, ou seja, valores de módulo de sílica (Ms) baixos. Porém, valores elevados para o módulo Ms indicam maior quantidade de sílica solúvel, o que favorece elevadas resistências mecânicas iniciais” (FOSCARINI, 2019, p. 29).

- Efeito da temperatura na cura

A intervenção da temperatura se relaciona as alterações estruturais que se provocam na organização molecular do material e que propiciam melhores condições de combinação. No entanto, vale salientar que, conforme o tipo de precursor empregado, a dependência dos efeitos da temperatura, tempo e umidade na cura pode ser alterado.

Diversas pesquisas vêm se dedicando ao estudo de tais fatores e diferentes condições de temperatura na cura foram indicadas para diferentes materiais de partida e sujeitos a ativação com diversos ativadores. Nesse sentido, pode-se destacar:

Silva (1998) identificou que o aumento da temperatura, associado ao aumento do ativador silicato e hidróxido de sódio, favorece acréscimo da existência de material não hidratado.

Fernandez-Jimenez; Palomo; Puertas (1999) analisaram argamassas de escórias ativadas alcalinamente e concluíram que a temperatura provoca diminuição da resistência quando o ativador é composto por silicato de sódio e NaOH, enquanto provoca aumento de resistência quando o ativador é simples, constituído somente com NaOH ou apenas por carbonato de sódio.

Brough e Atkinson (2002), trabalhando com resíduos ativados com silicato de sódio, verificaram que a cura a 80 °C durante 12 horas, comparando com a de 20 °C, permite um ganho de resistência de 7 para 72 MPa. Entretanto, parece contradizer Wang; Scrivener; Pratt (1994) que, utilizando argamassas ativadas alcalinamente semelhante, observou que a temperatura depende do tipo de ativador utilizado e não necessariamente da temperatura.

Segundo Rovnaník (2010), a temperatura de cura tem um efeito fundamental na definição e no endurecimento do MAA, pois ao investigar as resistências mecânicas do metacaulim álcali ativado com silicato de sódio quando curado em temperaturas de 10, 20, 40, 60 e 80 °C e do tempo 0, 1, 3, 7 e 28 dias, observou que temperaturas de cura mais elevadas aumentaram as resistências à compressão nas idades iniciais. No entanto, aos 28 dias houve uma redução em comparação com as amostras curadas na temperatura ambiente. A justificativa é que a temperatura elevada durante a fase inicial do processo de cura provocou à

formação de poros maiores e resultou um efeito negativo sobre as propriedades mecânicas finais.

Já Vaidya, Díaz e Allouche (2011) observaram que quando o MAA é curado sem o emprego de calor durante o processo de cura, ou seja, sob a ação do calor gerado a partir de sua própria reação de polimerização exotérmica, este pode atingir resistências superiores a 40 MPa.

Em 2014, Granizo, Palomo e Fernandez-Jiménez verificaram que os MAA's curados com temperaturas de 60 °C e 80 °C reagiram mais rapidamente nas primeiras idades, ou seja, em 24 horas.

Conforme Longhi (2015), a temperatura de cura pode acelerar as relações de dissolução do aluminossilicato e, com isso, favorecer que, em breve período, o material atinja maiores resistências.

Para Scopel (2016), o MAA quando curado em temperatura ambiente apresenta menor resistência mecânica inicial, se comparado com o obtido com cura térmica.

Pode-se verificar que, com relação à temperatura, embora pesquisadores como Davidovits (1999) e Hardjito et al. (2004) tenham identificado que a cura ótima pode acontecer a 60 °C, entretanto, esta temperatura visando a finalidade da resistência mecânica, depende de fatores como finura do metacaulim, tipo de ativador, aditivos e dosagem. Assim, temperatura é fator a ser levado em conta, geralmente oscilando de 40 °C (YIP e VAN DEVENTER, 2003), 60 °C (BARBOSA; MACKENZIE; THAUMATURGO, 2000).

- Teor de água

A presença de água produz o meio aquoso para que as reações de polimerização possam acontecer no MAA. Em geral, a água não exerce influência direta nesse processo. Para Longhi (2015), a água apenas promove algumas propriedades no estado fresco, como a homogeneidade e a trabalhabilidade da mistura.

Entretanto, excesso de água pode provocar aumento na porosidade do material afetando o desempenho deste. Tal fato pode ocorrer porque a água pode tornar o pH da solução ativadora mais alcalino, o que indiretamente reduz a dissolução do metacaulim e como consequência pode-se ter um material mais poroso no estado endurecido (FOSCARINI, 2019).

Khali e Marz (1994) também observaram que, em cura prolongada, pode vir a ocorrer uma diminuição da resistência do material. Para os autores, alguma quantidade de água deve

permanecer, na estrutura, para que se mantenha o carácter “gelular”² do MAA.

Kirschener e Harmuth (2004) confirmam também que a cura em água provoca diminuição da resistência na ativação do metacaulim, tendo obtido resistências máximas para uma cura a 75 °C durante 4 horas.

O teor de água e da composição química na estrutura de MAAs também foram observados por Lizcano et al. (2012) que verificaram os efeitos obtidos ao se utilizar metacaulim alcali-ativados com silicato de potássio e de sódio nas proporções molares de $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ de 2,5 a 4 e $\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ de 2 e 4, indicando que a quantidade de água na mistura inicial é fator significativo para trabalhabilidade e que determina os efeitos da densidade e porosidade após a cura, entretanto, isso independe das proporções molares de $\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$, ou seja, os resultados mostraram que a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ não possui efeito direto sobre a densidade e a porosidade do MAA. Vale reportar que as amostras foram curadas à temperatura de 60°C nas primeiras 24 h, e na temperatura ambiente nos 20 dias seguintes de cura. Assim, para os autores, independente do teor de água, todas as amostras apresentaram características típicas de MAA.

Através de estudos reológicos, Favier et al. (2013) analisaram que o desenvolvimento do módulo de elasticidade em pastas frescas de MAA obtida pela ativação do metacaulim com soluções de silicato de sódio e hidróxido de sódio é devido à formação de um gel heterogêneo de silicato de alumínio que se forma em menos de 15 minutos após a mistura. Os estudos concluíram também que, numa idade precoce, os mecanismos que regem a formação do gel de silicato de alumínio dependem da composição química da mistura e precursores como cinzas volantes ou escórias que apresentam Ca, podem mudar completamente a química do sistema e aumentar as interações coloidais entre os grãos.

Convém lembrar que o teor de água, mesmo sem exercer influência direta no processo de polimerização, pode influenciar na durabilidade do MAA. Tal fenômeno acontece devido a maior parte da água existente em MAA - baseados em metacaulim - encontrar-se sem ligação química, ficando dentro da estrutura dos poros e, com isso, desempenhando um papel importante na etapa de secagem. Assim, esta água não ligada, ou livre, pode evaporar do gel de aluminossilicato durante o processo de cura trazendo microfissuras e causando perda de resistência mecânica, além de redução da durabilidade (LONGHI et al., 2016).

² Gelular é o fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou as espécies moleculares.

- Durabilidade

A durabilidade dos materiais é um assunto significativo para a indústria em geral, e particularmente a da construção civil, pois esta é uma característica importante na produção de um material.

Ao se desenvolver um novo material planeja-se que ele venha a ter características equivalentes ou mesmo que exceda aos já encontrados no mercado e o fator durabilidade exerce bastante ênfase. Por isso, o estudo de durabilidade torna-se essencial no entendimento dos materiais alcalinamente ativados. Duxson; Provis; Luckey; Van Deventer (2007), por exemplo, ressaltam que a durabilidade é um fator de excelência na determinação do sucesso dos novos materiais.

O material álcali-ativado é formado por ligações covalentes e estáveis de silício oxigênio e alumínio oxigênio (DAVIDOVITS, 1991) e por isso, tende a ser mais durável, pouco deformável e consegue suportar altas temperaturas.

Estudos distintos vêm sendo realizados para obtenção do grau de durabilidade do MAA, entretanto, devido à versatilidade da obtenção desse tipo de material, os pesquisadores tendem a utilizar diferentes condições de dosagem e procedimentos para esse tipo de avaliação, o que leva a certa impossibilidade de realizar correlações diretas.

Em geral, o desempenho do material é influenciado por fatores diversos, mas pode-se destacar, entre eles, o teor de silicatos solúveis, percentual de álcalis, quantidade de água e avaliação da resistência às soluções ácidas procurando, nesse sentido, encontrar teores que otimizassem a ativação ideal. Nesse sentido, autores listados em seguida, apontam tais pesquisas.

Segundo Bernal; Mejía de Gutiérrez; Provis (2012), a existência de metacaulim em materiais álcali-ativados com alta concentração de ativador favorece a resistência à compressão nas primeiras idades por conta da reação de dissolução do metacaulim ser um contributivo em reações altamente alcalinas. Os referidos autores sustentam que o aumento do metacaulim em altas concentrações de ativador também reduz a permeabilidade da água e de cloretos dos materiais ativados.

Lloyd; Provis; Van Deventer (2012) pesquisaram a questão da quantidade de água na mistura e observaram que esta interfere, pois quanto menor a quantidade de água que se agrega no material, melhores se apresentam os resultados de resistência. Isso ocorre por conta da redução na porosidade do material desenvolvido. Os estudiosos também verificaram que ao

se adicionar menor teor de água, o poder de ativação da solução alcalina se amplia, gerando um gel mais denso.

Pacheco-Torgal et al. (2012) realizaram estudo sobre a durabilidade de materiais ativados alcalinamente, observando a resistência ao ataque ácido, reação álcali-sílica, resistência a altas temperaturas e também o aparecimento de eflorescências.

Conforme Kani; Allahverdi; Provis (2011), pela adição de misturas ricas em alumina ou pela cura hidrotérmica à temperatura de 65°C ou mais, existe possibilidade da redução das eflorescências. Nos estudos realizados, observaram que a utilização de 8% de cimento aluminato de cálcio pode vir a reduzir a movimentação (cinesia) dos álcalis conduzindo a menores eflorescências. Entretanto, sabe-se que a utilização de misturas à base de cálcio diminui a resistência a ácidos e aumenta a possibilidade da ocorrência de reações álcali agregado.

Para Bencardino; Condello (2016) e Zhang et al. (2016), o MAA possui grau de poli condensação maior que os materiais que possuem base cimentícia. Por isso, tende a apresentar durabilidade, boa resistência à compressão e adesão, resistência a ácidos, alta resistência inicial, aderência e não se danifica com a luz ultravioleta. Além disso, apresenta processos quimicamente compatíveis com o concreto. Por isso, a importância dos estudos de MAA objetivando o seu emprego na construção civil.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, apresentam-se os materiais utilizados para a obtenção do MAA e a metodologia empregada neste trabalho. Também serão apresentadas as técnicas que foram utilizadas para a caracterização do produto em estudo.

Para a confecção dos moldes das amostras, este trabalho contou com o apoio do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM), da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), utilizando o Laboratório de Oficina Mecânica e também para alguns dos ensaios de resistência à compressão. Os demais foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais (TECNOM/UFPB).

Os ensaios laboratoriais para a produção dos corpos de prova foram realizados nos Laboratórios de Ensaio de Materiais e Estruturas (LABEME) e, os de caracterização desenvolvidos no próprio LABEME, no Laboratório de Tecnologia de novos materiais (TECNOM) e no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LABFILM/CEAR), todos localizados na Universidade Federal da Paraíba (UFPB) e também no Laboratório da Elizabeth Cimentos, localizado no município de Alhandra no estado da Paraíba.

3.2 MATERIAIS

Os materiais utilizados foram:

- Metacaulim (MK) - material precursor - disponibilizado pela empresa Metacaulim Brasil®, localizada na cidade de Jundiaí - SP e que segue as especificações da norma NBR 15894/10.

A referida Metacaulinita apresenta composição química conforme se apresenta na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composição química do Metacaulim (MK)

Composição típica do Metacaulim (MK)	Porcentagem em Massa Fornecedor *
SiO₂	51,57
Al₂O₃	40,50
F₂O₃	2,80
Na₂O	0,08
K₂O	0,18
Outros	4,87

* Informada pelo fornecedor do MK

A relação sílica/alumina é igual a 1,27. Em “outros”, estão incluídos traços de Óxido de cálcio (CaO), Óxido de magnésio (MgO), Trióxido de Enxofre - Óxido sulfúrico ou anidrido sulfúrico (SO₃) e dióxido de titânio (TiO₂).

- Hidróxido de sódio (NaOH) – fornecido pela empresa Química Moderna que se localiza na cidade de Barueri – SP. Apresenta-se em formato de pérolas brancas e amareladas, sem cheiro, densidade de 2,13, solúvel em água, 97% de pureza.

- Hidróxido de potássio (KOH) - cedido pela empresa Química Moderna da cidade de Barueri – SP. Tem formato sólido branco, relativamente translúcido e em escamas finas praticamente incolores, densidade 2,04, com 85% de pureza.

- Silicato de sódio alcalino (Na₂SiO₃) e o Silicato de Potássio (K₂SiO₃) foram fornecidos pela empresa Diatom, localizada na cidade de Mogi das Cruzes – SP – na forma de solução aquosa e apresentam suas composições e propriedades conforme a Tabela 3.2

Tabela 3.2 - Composições e propriedades dos Silicatos de sódio e potássio

Na₂SiO₃	K₂SiO₃
32% de óxido de silício (SiO ₂)	25 % de SiO ₂
14,6 % de óxido de sódio (Na ₂ O)	11 % de K ₂ O
Razão SiO ₂ / Na ₂ O = 2,19	Razão SiO ₂ / K ₂ O = 2,27
Densidade de 1,563	Densidade de 1,370
Umidade de 50,8 %	Umidade de 56,5 %
Viscosidade de 900 cp.	Viscosidade de 400 cp.

- Água destilada.

3.2.1 Seleção de material

A seleção do material foi realizada de modo a atender as condições exigidas para o desenvolvimento desta tese.

Para a moldagem dos corpos de prova (CP's) foi utilizado medidas de 20 mm de diâmetro e 40 mm de altura, seguindo a recomendação da ABNT 5739:2018 - Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova - em que os moldes devem ser cilíndricos e ter altura igual ao dobro do diâmetro.

O controle e cuidado para que a moldagem fosse realizada com precisão e sem interferências foi cuidadosamente mantido para que não fosse prejudicado o andamento do experimento. Com isso, os tubos utilizados foram dispostos em peça de porcelanato recoberta com filme plástico com o propósito de evitar possível aderência com o material em estudo e, com isso, se tornar um sistema isolante para evitar interferências.

Os estudos de MAA se têm voltado para a utilização de uma infinidade de diferentes matérias-primas sólidas, condições de cura e ativações alcalinas distintas. Para Duxson (2006, p. 82), “a flexibilidade nos materiais e condições de síntese resulta em falta de composições experimentais padronizadas e processamentos técnicos bem definidos”.

Nesse sentido, para este estudo, optou-se pelo Metacaulim (MK) como precursor por se tratar de material de baixa variabilidade em sua composição físico-química, de produção simples, abundante pela larga escala de produção, facilmente encontrado, com propriedades pozolânicas e que proporciona fonte de alumínio com estequiometria bem definida de aproximadamente $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, contribuindo para o entendimento da análise dos produtos finais da reação e, com isso, tornando-se uma matéria-prima propícia para o estudo de aglomerantes ativados alcalinamente.

3.3 METODOLOGIA

Para o planejamento experimental dessa pesquisa, desenvolveram-se as seguintes fases de trabalho:

(i) Definição do precursor - Metacaulim e dos ativadores – silicatos e hidróxidos de sódio e de potássio.

(ii) Estabelecimento dos quantitativos – proporcionamento dos materiais

- (iii) Preparação dos corpos de prova e cura em duas temperaturas
- (iv) Caracterização dos MAA's obtidos em diferentes tempos de cura térmica

O fluxograma estabelecido para a realização do planejamento experimental se apresenta na Figura 3.1.

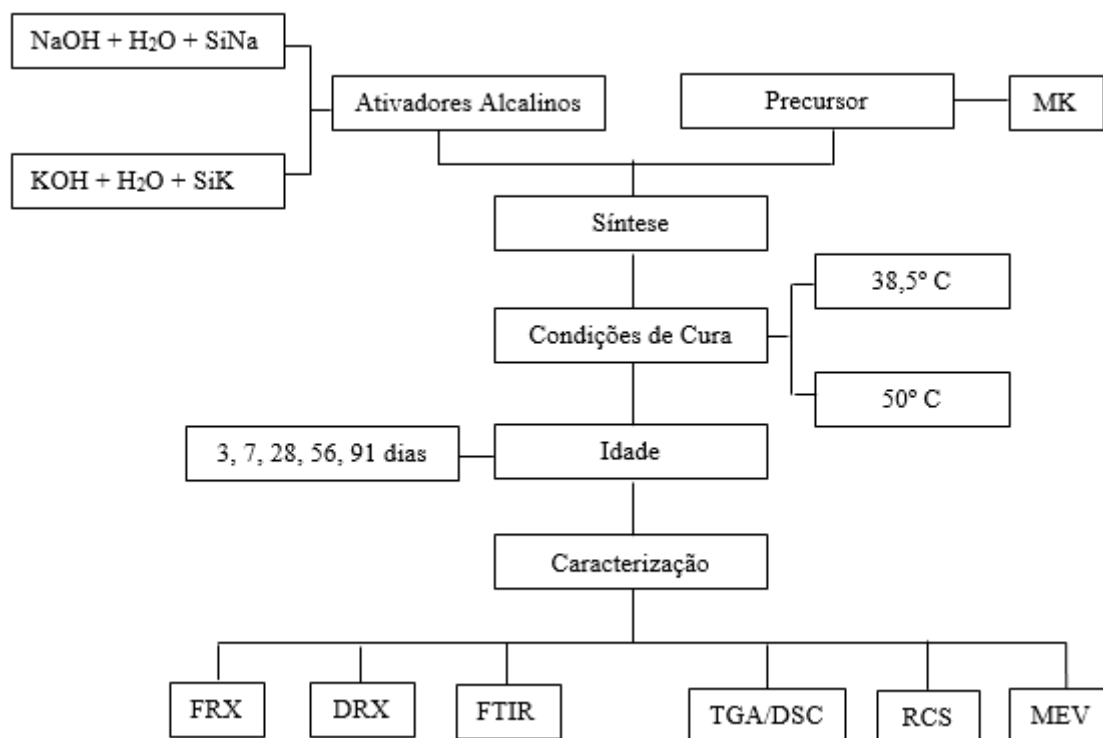


Figura 3.1 -Fluxograma planejamento experimental

A metodologia desenvolvida visa entender a estrutura e evolução de um sistema modelo de MAA seguindo um método experimental. Para isto, foram desenvolvidas uma série de análises de caráter físico-químico com o intuito de conhecer o desempenho mecânico e a microestrutura dos materiais abordados, observando assim, o potencial e as peculiaridades dos MAA's.

As variáveis usadas no trabalho foram:

- tipo de ativador (à base de sódio ou potássio)
- temperatura de cura ($38,5^\circ\text{C}$ ou 50°C)
- idade de cura (3, 7, 28, 56 e 91 dias).

3.4 SOLUÇÃO ALCALINA

As soluções alcalinas ativadoras foram:

- Solução de H_2O (água destilada) + NaOH (8 molar) + Silicato de sódio, como agente ativador alcalino.

- Solução de H_2O (água destilada) + KOH (8 molar) + Silicato de potássio, como agente ativador alcalino.

Os silicatos de sódio e de potássio foram utilizados como fonte adicional de sílica, contribuindo para a reação.

3.5 PROCEDIMENTO

Para o desenvolvimento deste trabalho, optou-se em adotar a relação Si/Al baseada nos trabalhos de Davidovits (1982) apud Pinto (2006) e Duxson (2006), cujas relações molares SiO_2 / Al_2O_3 devem estar compreendidas entre 3,3 e 4,5, bem como as relações M/Si e H/M.

Para avaliar o efeito dos álcalis na ativação alcalina e nas propriedades dos produtos finais, foram utilizadas soluções de NaOH com densidade de 1,15 (32 g de NaOH em 100 g de água), e KOH, com densidade de 1,19, na proporção de 44,8% na água destilada. A solução de NaOH 8 M foi denominada de 1 A, e a de KOH 8 M de 1 B.

Conforme Palomo; Glasser (1992), uma situação que pode afetar o desenvolvimento de fase do produto final é a ordem de mistura dos reagentes. Com isso, seria significativo, numa primeira fase, misturar e deixar descansar os componentes solúveis e só depois, numa fase posterior mais dispersa, adicionar os produtos que são normalmente insolúveis. Por isso, depois que os álcalis foram dissolvidos plenamente, a mistura foi colocada em repouso pelo tempo de 24 horas.

Passado esse período:

- a solução 1 A foi misturada ao silicato de sódio, na proporção de 10 ml (5,95 g) dela para 100 g de silicato de sódio (61,1 ml), formando a solução 2 A.

- a solução 1 B foi misturada ao silicato de potássio, na proporção de 10 ml (5,23 g) dela para 100 g (74,1 ml) de silicato de potássio, formando a solução 2 B.

Essas soluções 2 A e 2 B, após descanso de 30 minutos, foram misturadas a 80 g de metacaulim.

A Figura 3.2 apresenta o procedimento adotado para a confecção das amostras.

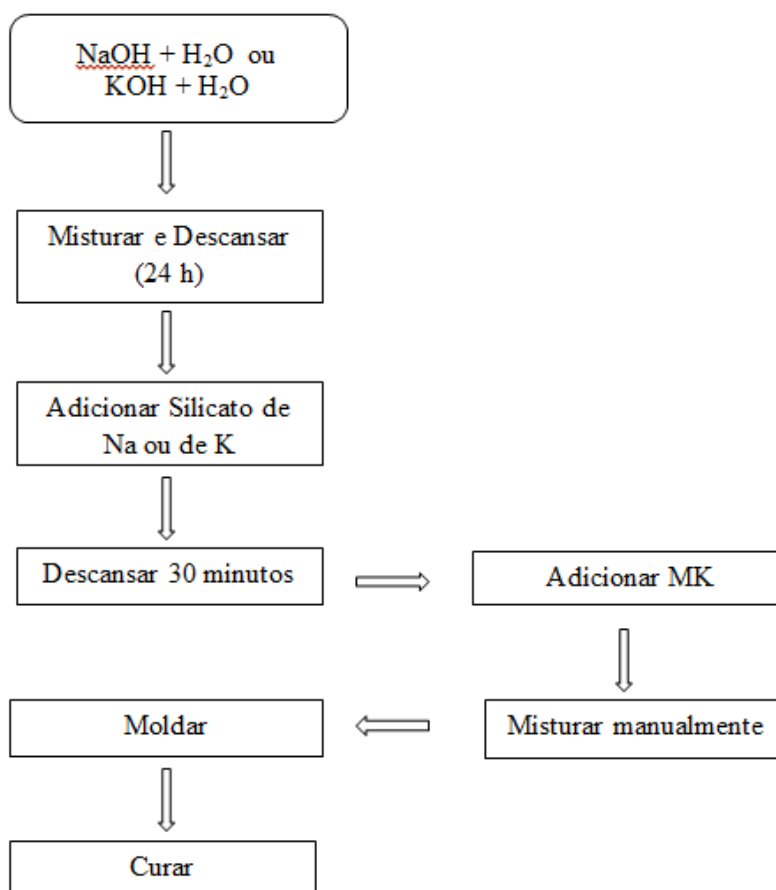


Figura 3.2 - Fluxograma do Esquema da Mistura
Fonte: PINTO (2006) (Adaptado)

3.5 PROPORCIONAMENTOS DOS MATERIAIS

Para o presente experimento, o proporcionamento dos materiais foi estabelecido conforme segue:

- MMA à base de sódio:

3,2 g de NaOH em 10 ml de H_2O + 100g de Na_2SiO_3 + 80 g de MK

- MMA à base de potássio:

4,48 g de KOH em 10 ml de H_2O + 100g de K_2SiO_3 + 80 g de MK

As misturas foram realizadas manualmente objetivando avaliar a viabilidade da síntese de materiais resistentes, não necessitando de processo de produção especializado ou com elevada tecnologia, com isso, viabilizando seu uso em obras de construção civil.

3.6 PRÉ TESTE

Com o material pronto para a mistura da solução com o Metacaulim (MK), optou-se pela realização de um pré-teste.

O traço envolvendo a solução 2A NaOH com o Metacaulim apresentou polimerização eficiente, influenciando na plasticidade e tempo de trabalhabilidade. Já ao se unir a solução 2B KOH com o referido material (MK), observou-se uma tendência em exigir um preparo com um tempo mais exíguo, ou seja, com maior rapidez porque o processo de endurecimento se apresentava bastante acelerado, mesmo em temperatura ambiente.

A explicação para o fenômeno pode ser explicada por Perim (2013, p. 43) ao afirmar que: “ativação térmica ao ar de muitos minerais argilosos leva, por desidratação, a uma quebra total ou parcial das estruturas cristalinas do mineral para formar uma fase de transição com alta reatividade”.

Em seguida, foi realizada nova tentativa com o KOH (Figura 3.3).



Figura 3.3 - Mistura da solução 2 B KOH com o Metacaulim

Desta feita, a polimerização ocorreu adequadamente, proporcionando plasticidade e trabalhabilidade ao material.

Assim, com ambas as misturas (NaOH e KOH) apresentando plasticidade e trabalhabilidade (Figura 3.4 (a)), foram moldados oito corpos de prova – sendo quatro NaOH e outros quatro KOH (Figura 3.4 (b)) e, em seguida, foi feita uma vibração utilizando-se uma vibradora elétrica pelo período de 15 minutos para cada mistura de sódio e potássio com o objetivo de eliminar a porosidade do material, ou seja, a retirada do ar existente nas misturas e, para serem submetidos ao processo de cura, foram levadas à estufa (Figura 3.4 (c)) na temperatura de 50° C pelo período de 24 h.

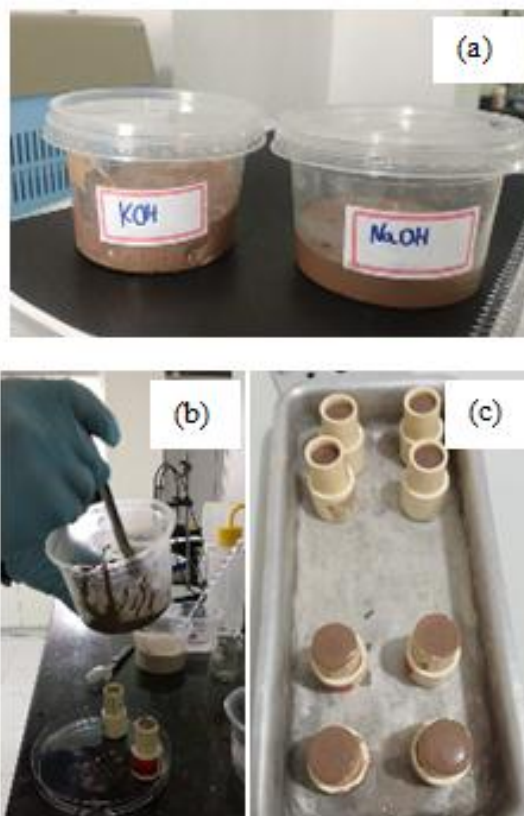


Figura 3.4 - (a) Traços do KOH e NaOH prontos; (b) Moldagem de corpos de prova; (c) Corpos de prova sendo levados à estufa

A Figura 3.5 apresenta os corpos de prova após serem retirados da estufa.

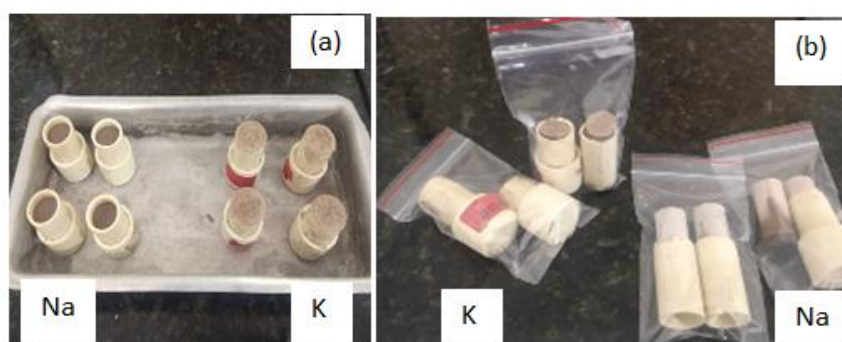


Figura 3.5 - Corpos de prova retirados da estufa à 50° C

Os corpos de prova apresentados à esquerda na Figura 3.5 (a) se referem aos MAA's sintetizados com ativadores a base de Na. Já aqueles que se apresentam a direita na referida figura, se referem aos CP's moldados ativadores à base de K.

A Figura 3.5 (b) mostra a tentativa de desmoldagem. No caso do MAA à base de sódio, localizado à direita da referida Figura, houve facilidade em sua retirada. Já os de potássio, que se encontram à esquerda – ocorreu certa dificuldade de desmoldagem.

Acredita-se que tal fato ocorreu devido à colocação do Cap (material em PVC, conhecido como "tampão") como base para que o molde do corpo de prova se mantivesse na vertical, e/ou possivelmente a temperatura que pode ter provocado uma aceleração no processo de cura do material. Com isso, optou-se em trabalhar efetivamente com procedimento que será mostrado a seguir.

3.6 PREPARAÇÃO DAS PASTAS

Para a realização deste estudo, foram confeccionados um total de 100 corpos de provas objetivando que cinco deles fossem moldados com cada álcali (NaOH e KOH), em duas temperas distintas (38,5 °C e 50 °C) e em tempos de cura de 3, 7, 28, 56 e 91 dias.

As condições de preparação de solução alcalina (NaOH 8M e KOH 8M) seguiram a metodologia de Pinto (2006). Ele enfatizou pontos importantes, tais como: a preparação do ativador deve ser feita com antecedência para evitar as elevadas temperaturas (processo exotérmico) e a mistura deve ser realizada com cuidado, pois a sensibilidade da reação química de geopolimerização à temperatura é tão relevante que o simples fato de realizar a homogeneização da mistura à pasta, pode ocorrer o aumento da temperatura por atrito e acelerar o endurecimento, prejudicando a moldagem e a compactação.

A Figura 3.6 mostra a moldagem dos corpos de prova e a junção da solução alcalina com o Metacaulim (MK).



Figura 3.6 - Adição do álcalis e Metacaulim para a moldagem dos CP's

De acordo com Pinto (2006, p. 51), a reação de ativação alcalina ocorre por um processo de policondensação (síntese polimérica) em que os tetraedros de SiO_4 e AlO_4 se ligam alternadamente entre si, compartilhando todos os oxigênios. Neste dinamismo, os íons alcalinos (K^+ e Na^+) atuam como agentes formadores da estrutura, “compensando o excesso de cargas negativas decorrente da alteração da coordenação do alumínio com o oxigênio, e são os componentes que determinam as propriedades ligantes”.

O metacaulim foi misturado com a solução alcalina na proporção de 80% em peso de sólido em relação à quantidade de líquido utilizada, resultando em uma massa viscosa. A mistura foi levada a uma mesa vibracional, cobertos e deixados em uma estufa, como explicado na seção 3.7.

3.7 CONDIÇÕES DE TEMPERATURA E CURA

A temperatura exerce influência basicamente na cinética da reação afetando as propriedades do material. Assim, aquela utilizada para a elaboração de MAA é uma variável significativa e merece ser estudada, afinal, o processamento de materiais ativados alcalinamente requer um grande controle de parâmetros como temperatura, tempo e umidade durante sua síntese, pois tais fatores têm influência direta nas propriedades químicas e mecânicas do produto final resultante.

Assim, temperatura é fator a ser levado em conta, assim como o tempo de cura, pós-cura e armazenamento que podem ser frequentemente variados.

Este estudo tomou como base a NBR 5738 (2015) - Concreto – Procedimento de moldagem e cura de corpos de prova e definiu os tempos de cura conforme Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Condições de cura

Tipo	Temperaturas				Idade			
	°C				(Dias)			
NaOH	38,5	50	3	7	28	56	91	
KOH	38.5	50	3	7	28	56	91	

Assim, depois de uma mistura manual pelo tempo de 15 minutos, as pastas foram moldadas e levadas à mesa vibratória por mais 15 minutos para, em seguida, serem colocadas em duas estufas nas temperaturas distintas de 38,5° e 50° C.

Na estufa, os CP's foram fixados e cobertos com uma placa cerâmica e filme plástico do tipo polietileno, pois materiais obtidos por ativação alcalina são muito sensíveis às condições de cura, particularmente em se tratando da possível retração que pode vir a aparecer associada à perda da água de hidratação (PINTO, 2006, p. 56).

Além disso, já que os corpos de provas apresentam NaOH e KOH, em sua superfície, e a reação desses elementos, com o ar, pode gerar carbonatos e consequentemente a perda de Na⁺ e K⁺, que deveria reagir com os óxidos de silício e de alumínio, procurou-se evitar a evaporação da água e a carbonatação das amostras. Daí a importância de envolver as amostras de modo a eliminar qualquer possibilidade de trocas de água com o meio envolvente. Assim, tal selagem dos corpos de prova antes da fase de aquecimento pode vir a contribuir para evitar evaporação excessiva.

Vale ressaltar que durante o processo de cura do material em estudo, não se utilizou o contato direto com a água, já que os íons que não sofreram reações podem ser perdidos na presença da água prejudicando a reação com o Si e o Al, e promovendo perda de material cimentício e, consequentemente, afetando na resistência do material.

3.8 METODOLOGIA E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E MICROSCÓPICA

A elucidação de uma ligação entre a estrutura e as propriedades do MAA exige uma metodologia apropriada. Assim, para que informações precisas possam surgir, diferentes técnicas devem ser executadas.

As técnicas de caracterização molecular e microscópica, ou seja, envolvendo a microestrutura do material, são essenciais no desenvolvimento de pesquisas, afinal, o entendimento dos princípios de um material está intrinsecamente ligado à compreensão da sua microestrutura devendo, portanto, se adotar as técnicas necessárias para obtenção de resultados precisos sobre o MAA.

Como mostrado anteriormente (Figura 3.1), neste ponto da pesquisa se apresentam os distintos métodos de caracterização molecular e microscópica adotados na presente tese.

3.8.1 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos químicos ($Z > 10$) presentes em uma amostra (análise qualitativa) assim como estabelecer a proporção (concentração) em que cada elemento se encontra presente nela.

A análise química foi realizada por Fluorescência de Raios X para a determinação quantitativa da composição química em óxidos no Laboratório da Elizabeth Cimentos, localizado no município de Alhandra no estado da Paraíba.

Tais análises de fluorescência foram realizadas em espectrômetro modelo *Axios Max Cement* da marca *Panalytical*, a partir de curvas específicas para o material trabalhado, e constantes na base de dados do software do equipamento.

3.8.2 Difração de Raio-X (DRX)

A Difração de Raio-X tem como principal objetivo determinar ou averiguar a estrutura cristalina em um material. Assim, para esta tese, o equipamento utilizado foi um difratômetro D2 Phaser da Bruker, com cátodo de cobre com emissão $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), potência de 30 kV, corrente de 10 mA e com um detector PSD Linxeye. Este se encontra disponível no Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais (TECNOM/UFPB).

As amostras foram dispostas em porta amostra plano no intervalo de 2θ de 5° - 70° , com passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de varredura por passo de 5 s. Os gráficos foram plotados no software Origin e a identificação das fases foi realizada comparando-se os difratogramas obtidos com arquivos do software X'Pert HighScore 3.0.

3.8.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A FTIR (Infravermelho por Transformada de Fourier) é um tipo de espectroscopia de absorção que utiliza a região do infravermelho. Essa caracterização de materiais permite distinguir alguns compostos e analisar suas características estruturais. A técnica utiliza pouca quantidade de amostra e apresenta rapidez na aquisição dos espectros fornecendo informações essencialmente qualitativas.

As análises de transmissão na região do infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho da IRTracer -100 (Shimadzu) e os dados foram gerados

pelo software WinFIRST - FTIR. O equipamento se encontra no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LABFILM/CEAR) da UFPB.

As amostras foram misturadas com brometo de potássio (KBr) na proporção de 1:100 e, em seguida, prensadas a 10 toneladas em 5 minutos para a obtenção das pastilhas que foram produzidas através de uma prensa manual (Figura 3.7).



Figura 3.7 - Confecção de pastilhas

O sistema de radiação interagindo com a adição da amostra origina mudanças de estados vibracionais e rotacionais nas moléculas do material. No intervalo entre 4000 e 400 cm^{-1} , em que o espectro de infravermelho abrange o KBr, não expõe mudanças de estado das moléculas do composto químico, propiciando examinar somente as mudanças das amostras que se pretende analisar.

3.8.4 Análises Térmicas

As análises de TGA e DSC foram realizadas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LABFILM/CEAR) da UFPB.

O equipamento utilizado para a execução da análise termogravimétrica compõe-se de uma microbalança eletrônica, forno, um programador de temperatura e um instrumento que, conjuntamente, grava os dados encontrados na análise do material. O equipamento é da marca SDT 650 TA Instruments. Foi utilizada varredura de 20° a 1000 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de gás Ar Sintético a uma velocidade de 100 mL/min.

As análises foram realizadas utilizando-se o TRIOS Software da TA Instruments.

As amostras se apresentavam em forma de pó, pois foram passadas na peneira ABNT 200 – 75 μm e, em seguida, foram codificadas e acondicionadas em tubos de Eppendorf (Figura 3.8).



Figura 3.8 - Material acondicionado para análise

A técnica consiste na análise do resultado em formato gráfico, assim como as taxas de variação da curva. O meio para analisar a curva termogravimétrica é “traçar os dados da perda de massa da amostra no eixo das ordenadas pelo aumento da temperatura ou ao longo do tempo no eixo das abscissas” (NITA, 2006, p. 14).

Já a técnica DSC (Differential Scanning Calorimetry), mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo.

O equipamento utilizado para ambas as técnicas foi o mesmo utilizado para a realização da análise termogravimétrica (TGA).

3.8.5 Resistência à Compressão Simples (RCS)

As resistências à compressão foram obtidas de acordo com as prescrições da NBR 5739 (2018).

Foi usada prensa universal da Autograph Shimadzu AG-X aplicando-se um deslocamento constante de 0,60 mm / min.

Não houve necessidade de capeamento ou polimento das amostras porque as superfícies dos corpos de prova se apresentavam planas devido à colocação de porcelanato, envolvido com papel filme, em cima dos CP's no momento em que foram colocados nas estufas.

Foi preparado um total de cem amostras, sendo cinco para cada tipo de MAA sintetizado, em cinco tempos distintos de cura e em duas temperaturas (38,5° C e 50° C).

3.8.5.1 Tratamento estatístico

Utilizou-se a ferramenta gráfica boxplot ou diagrama de caixa que permite visualizar a distribuição e valores discrepantes (outliers) dos dados.

Também se realizou Análises de Variância (ANOVA). Utilizou-se esta ferramenta estatística para determinar se as médias dos grupos desenvolvidos na pesquisa apresentam diferença significativa (DEVORE, 2010).

A Análise de Variância (ANOVA) é uma técnica utilizada com a finalidade de comparar os efeitos de diferentes tratamentos, ou seja, é um método que permite realizar comparações simultâneas entre duas ou mais médias, que através de testes de hipóteses é possível tomar uma decisão sobre a igualdade das médias de distintas populações. Os dados amostrais são separados em grupos seguindo uma característica (fator) em que um fator (ou tratamento) é uma característica que permite distinguir diferentes populações umas das outras e cada fator contém dois ou mais grupos (classificações).

Conforme Hinkelmann e Kempthorne (1994), a ANOVA também pode ser descrita como uma coleção de modelos estatísticos no qual a variância amostral é repartida em diversos componentes devido a diferentes fatores (variáveis), que nas aplicações estão associados a um processo. Dessa forma a análise de variância consiste em decompor a variação total das observações do experimento em partes que podem ser atribuídas a causas conhecidas (tratamentos, etc) e em partes atribuídas a causas não controladas ou não controláveis (erro ou resíduo). Ou seja, a variação é vista de modo que:

$$\text{Variação Total} = \text{Variação Controlada} + \text{Variação não Controlada}$$

Dessa forma ao considerar um fator com ‘a’ grupos de interesse, o que se deseja testar

é:

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_a$$

$$H_1 : \text{pelo menos um } \mu \text{ é distinto dos demais.}$$

O teste é construído comparando-se duas estimativas independentes de σ^2 a partir das ‘a’ subpopulações. A primeira expressa eventuais diferenças entre as subpopulações (ou grupos), mais precisamente sob os desvios entre as estimativas médias das subpopulações ($\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_a$) e a estimativa da média populacional (μ) (SQTr - Soma dos Quadrados entre os Grupos). Já a segunda, está centrada na diferença dentro dos grupos, focada nos desvios entre

as observações e a média amostral de seu respectivo grupo (SQE - Soma dos Quadrados dentro dos Grupos).

Assim, considerando este particionamento da variabilidade total (SQT - Soma dos Quadrados Totais) e seus respectivos graus de liberdade, podem-se calcular duas estimativas não viciadas da variância populacional σ^2 . Uma baseada na razão entre SQE e seus respectivos graus de liberdade ($N - a$) e, outra, dada pela razão entre SQTr e seus graus de liberdade ($a - 1$).

Por fim, o teste se motiva em comparar estas duas medidas da variância populacional não viciada, onde a razão entre elas segue uma distribuição F com $a - 1$ e $N - k$ graus de liberdade (Figura 3.9).

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F ₀
Tratamentos (Entre)	$a - 1$	$SQTr = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a y_{i.}^2 - \frac{y_{..}^2}{N}$	$QMT_r = \frac{SQTr}{a-1}$	$\frac{QMT_r}{QME}$
Erro (Dentro)	$N - a$	$SQE = SQT - SQTr$	$QME = \frac{SQE}{N-a}$	
Total	$N - 1$	$SQT = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n y_{ij}^2 - \frac{y_{..}^2}{N}$		

Figura 3.9 - Esquema de cálculo do teste de hipótese para a ANOVA, onde y_i representa uma observação, y_{ij} representa uma observação do grupo j com $j = 1, \dots, a$, e $y_{..}$ sendo a média amostral de uma mostra de y .

Ao se pensar algebricamente, o que se pode esperar desta razão, caso H_0 fosse verdadeira, é que o valor resultante deste quociente fosse próximo ou igual a 1, assumindo assim que ambas estimações da variância populacional são iguais (HINKELMANN e KEMPTHORNE, 1994).

Se a hipótese de que os grupos são iguais for rejeitada, sabe-se que ao menos um grupo é diferente dos demais. Porém, não se tem a informação de quais são diferentes. Neste sentido, um procedimento de comparações múltiplas nos permite determinar quais grupos são diferentes. O procedimento utilizado neste estudo foi o teste Post-Hoc de Tukey, que determina quais os pares de grupos são diferentes. Todos os pares de grupos são testados para verificar as diferenças entre as médias.

Como a ANOVA não informa quais grupos diferem, somente informa que existe uma diferença, aplicou-se testes Post-Hoc de Tukey que consistem em comparações pareadas, utilizadas para comparar todas as diferentes combinações dos grupos de tratamento.

Comparações aos pares controlam o erro familiar, corrigindo o nível de significância para cada teste, de modo que a taxa de erro geral do tipo I (α) em todas as comparações permaneça em 0,05.

Assim, utilizou-se a ANOVA levando em consideração as variáveis: Tempo de cura e Ativador alcalino (NaOH e KOH), Tempo de cura e Temperatura, Ativador alcalino e Temperatura e, por fim, Ativador alcalino, Tempo de cura e Temperatura. Toda a análise estatística foi feita com intervalo de confiança de 95%.

3.8.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise através da microscopia eletrônica de varredura promove a obtenção de informações estruturais e químicas de distintas amostras, avaliando a microestrutura do material em estudo, correlacionando com propriedades deste e, com isso, detectando uma melhor possibilidade de aplicação para o material que está sendo investigado.

Para este estudo, as análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais (TECNOM/UFPB) e o equipamento utilizado foi da marca FEI Company – modelo Quanta 450 com os parâmetros: *Spot*: 5; *Magnificações*: 100, 250, 500, 1000 e 2000; *Voltagem*: 20 kV; *Distância de trabalho*: 12-14 mm; *Sensor*: BSED (Elétron retroespalhado) e algumas foram feitas no ETD (Elétron secundário).

Todas as amostras foram preparadas com resina e, posteriormente, lixadas com lixas de gramatura entre 200 e 2000 e também polidas com Pasta Diamantada de gramatura 0,25 μm .

CAPÍTULO IV – Resultados e discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo são apresentados e analisados os resultados dos ensaios realizados conforme relatados no capítulo 3.

Primeiramente são apontadas as caracterizações do precursor utilizado – Metacaulinita (MK) e, em seguida, a análise dos resultados obtidos nos produtos a partir de técnicas de caracterização de materiais.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR (MK)

4.1.1 Composição Química do Precursor

Normalmente a maioria dos materiais pozolânicos é utilizada como precursores geopoliméricos devido a sua elevada quantidade de óxidos, pois, de acordo com a norma NBR 12653/15, a soma dos óxidos $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ devem exibir valores superiores a 70%.

Embora o fornecedor tenha informado a composição química do material o qual foi apresentado anteriormente (Tópico 3.2), optou-se em utilizar as informações obtidas em laboratório (Tabela 4.1).

Tabela 4. 1 - Composição química do MK

Id. Amostra	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO_3 (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	TiO_2 (%)
MK	59,34	30,15	2,41	0,44	0,51	0,12	0,29	1,55	1,25

Para este estudo, foram realizadas constatações tais quais: o MK apresenta elevados teores de SiO_2 e Al_2O_3 , possuindo 89,49 % destes dois óxidos, podendo ser considerado como bom precursor na geopolimerização, e com relação à razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (equivalente a 3,34), observa-se que os teores de sílica e alumina do metacaulim conseguem satisfazer às condições estabelecidas como mínimas para precursores com potencial de ativação geopolimérica, evidenciados pela relação molar maior do que 1, pois razões inferiores a esse valor podem resultar em polimerização incompleta (DAVIDOVITS, 1991).

Para ser considerado material pozzolânico, a composição química dos materiais indica que os mesmos atendem aos limites para uso com esta finalidade, pois a norma NBR 12653/2015 afirma que a soma dos compostos $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ deve ser superior ao mínimo de 70% e, no precursor, tal somatório se apresenta com valor de 91,9 %.

Como analisado, o metacaulim apresentou teores de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ adequados para fabricação de MAA, entretanto, esses óxidos podem estar presentes, na composição dos minerais, na forma cristalina ou amorfa, sendo que essa última tem melhor reatividade para materiais como o analisado nesse estudo (VASSALO, 2013).

4.1.2 Composição Mineralógica do Precursor

A Figura 4.1 aponta o padrão difratométrico do precursor – Metacaulim (MK) cujos minerais foram indexados de acordo com as cartas cristalográficas: PDF 01-070-3755 para Quartzo; PDF 01-075-0948 para Muscovita; e PDF 01-075-0938 para Caulinita.

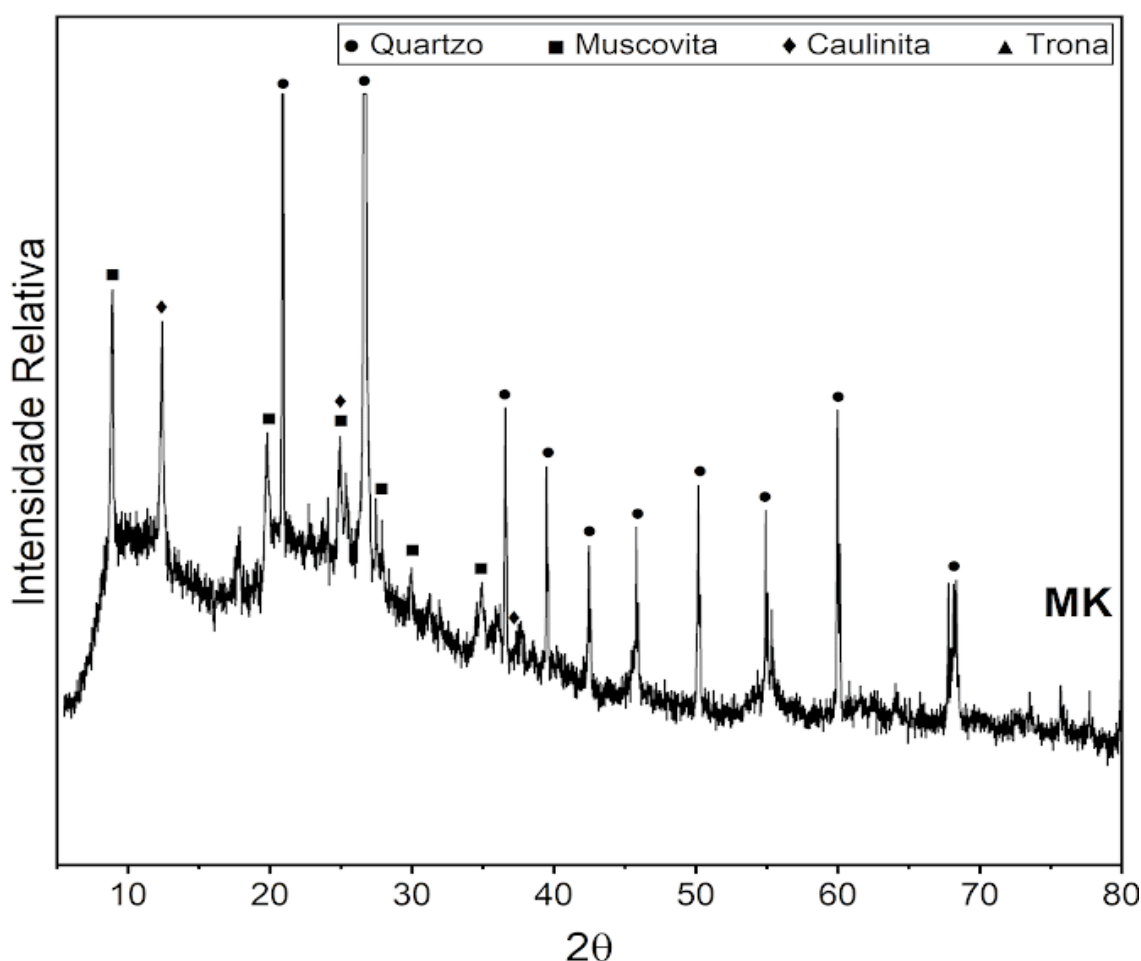


Figura 4.1- Difratograma do precursor MK indexado de acordo com cartas cristalográficas PDF (Powder Diffraction File)

O metacaulim possui em sua composição elementos essenciais para produção de MAA, entre eles SiO_2 e Al_2O_3 em torno de 59,3 % e 30,2 %, respectivamente. Os demais elementos se apresentam fundamentalmente por quartzo e outros filossilicatos como muscovita - que pertence ao subgrupo das micas - verificado no intervalo de 10° a 35° (2θ) do difratograma -, e caulinita que frequentemente ocorre como uma mistura de fases cristalinas com silicatos de alumínio gelatinosos. Observou-se que esta se mantém no intervalo de 13° a 38° (2θ) coexistindo com frações cada vez mais representativas da fase amorfa, contribuindo, assim, para melhor reatividade do MAA.

4.1.3 Caracterização do Precursor (MK) através de TGA/DSC

A Figura 4.2 aponta o resultado da análise de TGA e DSC do Metacaulim (MK).

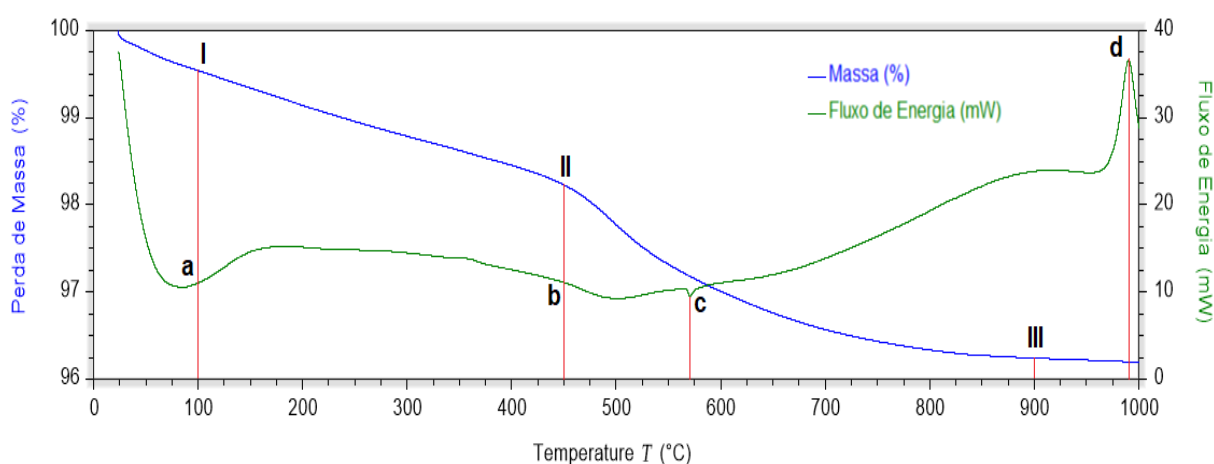


Figura 4.2 - Análise Térmica do Precursor Metacaulim

Observa-se pelo gráfico do ensaio que o processo de degradação térmica do metacaulim é essencialmente exotérmico, com fluxo de energia positivo ao longo do intervalo de análise nos pontos (a), (b), (c) e (d).

Destaca-se que a perda de massa do metacaulim, até 1000 °C, é inferior a 4%, o que pode ser associado à desidratação da água adsorvida na estrutura (PAIVA, 2008) e à desidroxilação da caulinita ainda presente no metacaulim por conta de a calcinação não ter sido perfeita, transformando-se no decorrer do ensaio em metacaulinita reativa.

Contudo, ao observar a linha de evolução da degradação, há uma variação na velocidade de perda de massa a partir de (II) (460 °C), com uma inclinação ligeiramente maior

do que a observada em (I) (100 °C), cuja perda está diretamente ligada a eliminação de umidade retida no metacaulim e possível volume de composto orgânico retido na estrutura.

Um ponto a ser distinguido é a variação no sentido do fluxo de energia em (d), em que se observa um pico exotérmico e indicando a possibilidade de reorganização estrutural para formação de mulita via calcinação dos óxidos componentes (COSTA E GODINHO, 2020).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

4.2.1 Análise dos Resultados

Aqui se apresentam os efeitos do comportamento dos materiais desenvolvidos a partir da concentração de álcalis em tempos de cura diferentes e em temperaturas baixas. Vale salientar que a microestrutura e as propriedades mecânicas dos MAAs são afetadas por diversos parâmetros incluindo a composição química e a reatividade das matérias primas, natureza e concentração da solução ativadora e o procedimento de cura. Por isso, a significância de se obter caracterização específica deles.

4.2.1.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A Identificação dos elementos químicos na composição dos produtos obtidos foi realizada através do FRX e se apresentam nas Tabelas 4.2 (MAA-NaOH) e 4.3 (MAA-KOH).

Tabela 4.2 - Composição química do MAA a partir do NaOH em dias e temperaturas distintas

Amostras	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)
NaOH 3-1 ^(*)	55,39	15,48	1,80	2,50	0,31	0,19	1,55	1,01	0,77
NaOH 3-2 ^(**)	54,02	16,12	1,54	2,30	0,58	0,29	2,32	1,07	0,70
NaOH 7-1	53,58	16,02	1,56	2,81	0,56	0,33	2,31	1,07	0,70
NaOH 7-2	54,72	16,95	1,53	1,03	0,46	0,27	2,75	1,19	0,78
NaOH 28-1	55,57	17,02	1,57	1,04	0,46	0,27	2,65	1,16	0,79
NaOH 28-2	57,44	17,56	1,66	0,31	0,25	0,11	2,21	0,99	0,77
NaOH 56-1	54,44	16,98	1,57	1,19	0,49	0,28	2,69	1,17	0,73
NaOH 56-2	56,77	16,92	1,80	0,93	0,38	0,28	2,15	1,18	0,78
NaOH 91-1	54,59	16,47	1,64	2,90	0,58	0,21	2,31	1,04	0,72
NaOH 91-2	58,73	17,18	1,61	0,30	0,24	0,12	2,37	1,14	0,78

^(*) 3, 7, 28, 56 e 91 dias se referem ao tempo de cura do material.

^(**) 1 e 2 estão associados às temperaturas 38,5 °C e 50 °C respectivamente.

A porcentagem associada aos teores de sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃), para todas as matrizes de MAA-NaOH, apresentam valores significativos, oscilando de 53,58 % (NaOH 7-

1) e 58,73 % (NaOH 91-2) em sílica, e 15,48 % (NaOH 3-1) e 17,56 % (NaOH 28-2) em alumina.

Quanto à razão molar entre a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3), todos os produtos manifestaram razões dentro de faixas típicas utilizadas para produção de material alcalinamente ativado ($1,1 < \text{Si}/\text{Al} < 6,6$), ficando entre 2,93 a 3,58 (Figura 4.3)

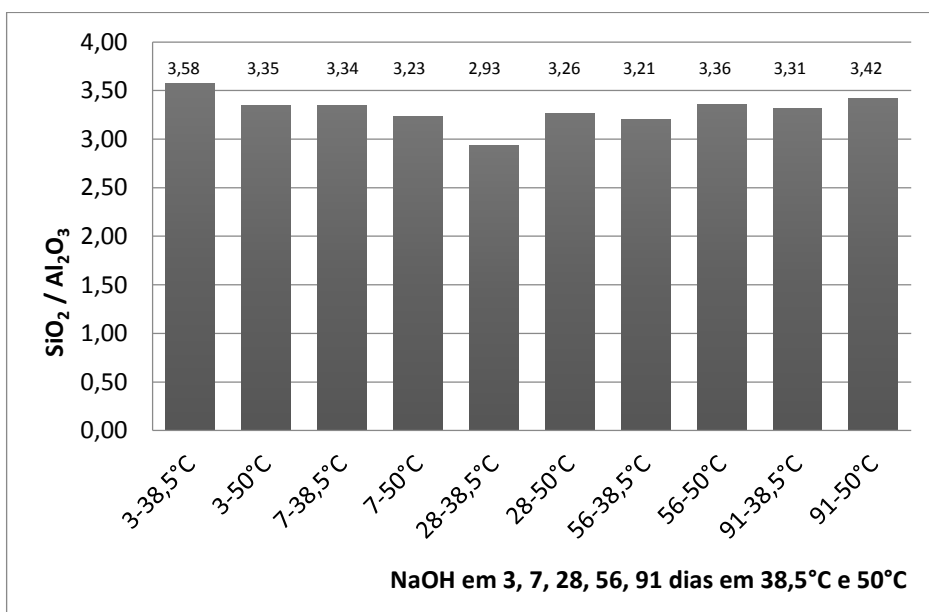


Figura 4.3 - Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de cada amostra de NaOH utilizada na pesquisa

Os produtos obtidos a partir do KOH se apresentam, nesta pesquisa, do tempo de cura de 14 dias em diante, já que as amostras referentes aos 3 e 7 dias não polimerizou, ou seja, se manteve com consistência pastosa e sem endurecer (Figura 4.4).

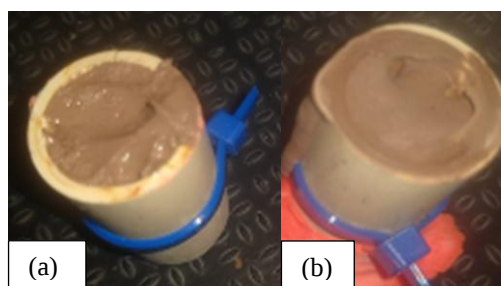


Figura 4.4 - Amostras a partir de KOH 3 dias (a) e 7 dias (b) de cura

Uma possível explicação para o fenômeno da não geopolimerização inicial é que, conforme Shi; Jiménez; Palomo (2011), quando a solução atinge uma saturação de gel de aluminossilicato, o gel de N-A-S-H precipita. Tal gel apresenta-se, inicialmente, abundante em Al. O alumínio reativo dissolve-se mais rapidamente do que o silício devido às ligações Al-O serem mais fracas do que as ligações Si-O. À medida que a reação progride, mais grupos Si-O na fonte original de aluminossilicatos dissolvem-se, aumentando a concentração de silício no meio reacional e sua proporção no gel N-A-S-H.

Esta reorganização estrutural determina a composição final do MAA, bem como a microestrutura e distribuição dos poros no material, que é determinante no desenvolvimento de muitas propriedades físicas e mecânicas do material resultante. Assim, a reação inicial demonstrou ser mais lenta do que a expectativa sobre ela, desfavorecendo a geopolimerização almejada no produto.

A identificação dos elementos químicos encontrados na composição dos produtos obtidos com o KOH se apresenta na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Composição química do MAA a partir do KOH em dias e temperaturas distintas

Amostras	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)
K 14-1^(*)	51,44	16,50	1,31	2,99	0,67	0,24	2,34	10,34	0,58
K 14-2^(**)	52,27	17,82	1,31	1,19	0,44	0,21	2,34	10,67	0,61
K 28-1	52,52	17,28	1,27	0,50	0,37	0,19	2,38	10,96	0,64
K 28-2	52,79	18,02	1,27	0,53	0,39	0,20	2,44	10,79	0,62
K 56-1	52,35	16,63	1,38	1,01	0,34	0,19	3,09	10,41	0,63
K 56-2	53,62	17,66	1,30	0,50	0,38	0,19	2,45	10,82	0,65
K 91-1	53,12	17,26	1,56	0,71	0,31	0,26	2,39	11,41	0,66
K 91-2	53,80	17,00	1,72	0,61	0,29	0,25	2,34	11,39	0,69

^(*) 14, 28, 56 e 91 dias se referem ao tempo de cura do material.

^(**) 1 e 2 estão associados às temperaturas 38,5°C e 50°C respectivamente.

Examinando os teores de sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃) pode-se observar que todos os produtos apresentam teores significativos, oscilando de 53,58 % (NaOH 7-1) e 58,73 % (NaOH 91-2) em sílica, e também 15,48 % (NaOH 3-1) e 17,56 % (NaOH 28-2) em alumina.

Quanto à razão molar entre a sílica (SiO₂) e a alumina (Al₂O₃), assim como ocorreu com as amostras trabalhadas com NaOH, as confeccionadas com KOH também apresentaram razões dentro de faixas representativas para produção de material alcalinamente ativado (1,1<Si/Al<6,6), estabelecendo-se entre 2,93 a 3,27 (Figura 4.5).

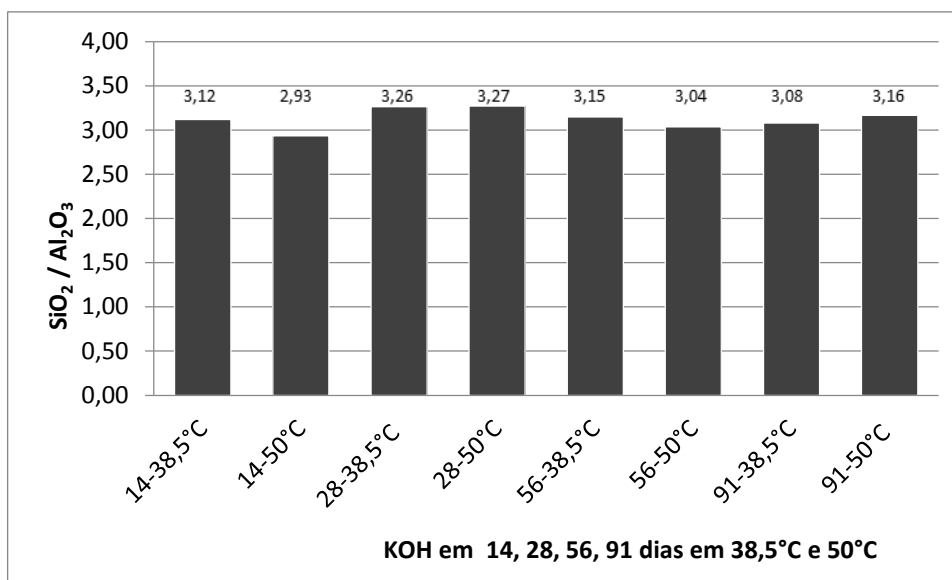


Figura 4.5 - Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de cada amostra de KOH utilizada na pesquisa

De acordo com a composição química dos ligantes alcalinamente ativados, os resultados dos materiais sintetizados são coerentes, pois os óxidos SiO_2 e Al_2O_3 são majoritários em relação aos demais óxidos.

4.2.1.2 Difração de raios X (DRX)

Para a interpretação dos difratogramas foi usado, como base de referência, o banco de dados do software X-Pert Highscore. Com isso, os códigos das fichas se apresentam de acordo com o ICDD (The International Centre for Diffraction Data).

As Figuras 4.5 até 4.8 mostram o padrão de difração de raios X dos minerais que foram indexados de acordo com as cartas cristalográficas: PDF 01-070-3755 para Quartzo; PDF 01-075-0948 para Muscovita; PDF 01-075-0938 para Caulinita; e PDF 01-076-1105 para Trona.

A composição típica do Metacaulim é de 40,5 % de Al_2O_3 e 51,57 % de SiO_2 . No Drx realizado com a Metacaulinita foram identificados o Quartzo (SiO_2), Caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e Muscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$).

Para a obtenção de MAA é desejável que o sólido sílico-aluminoso tenha um caráter amorfo para aumentar sua reatividade com a solução alcalina. Por isso é significativo analisar os difratogramas dos produtos obtidos nas temperaturas e idades estudadas, e verificar o comportamento estrutural do material.

A Figura 4.6 mostra o difratograma dos produtos obtidos com a formulação do NaOH nos tempos de cura de 3, 7, 28, 56 e 91 dias a 35,8 °C.

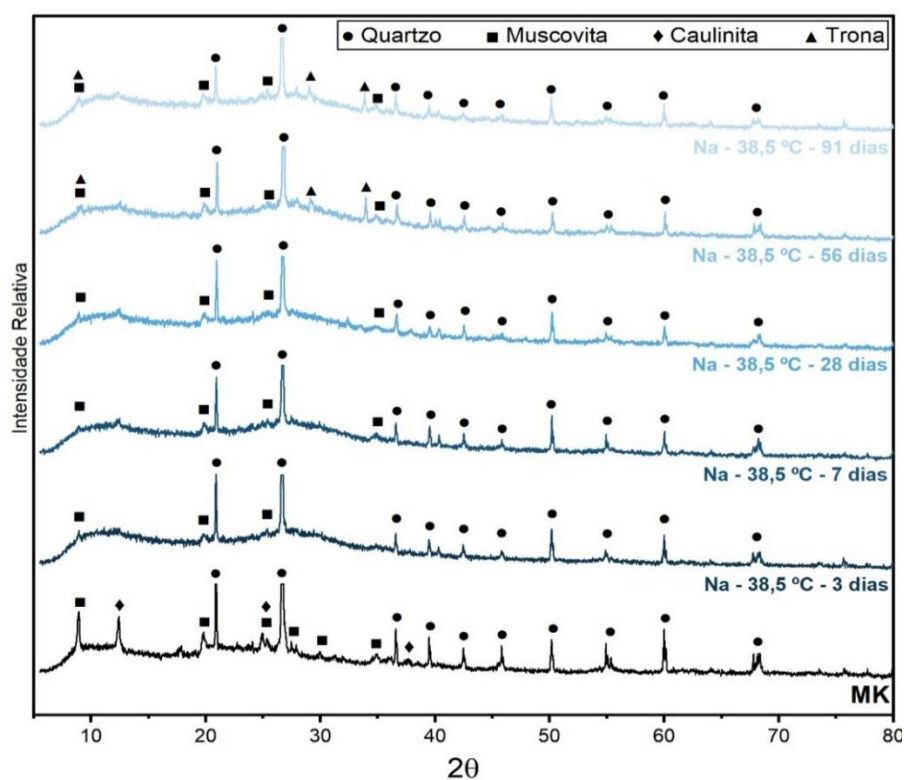


Figura 4.6 - DRX da formulação NaOH para as idades de 3, 7, 28, 56 e 91 dias a 35,8 °C

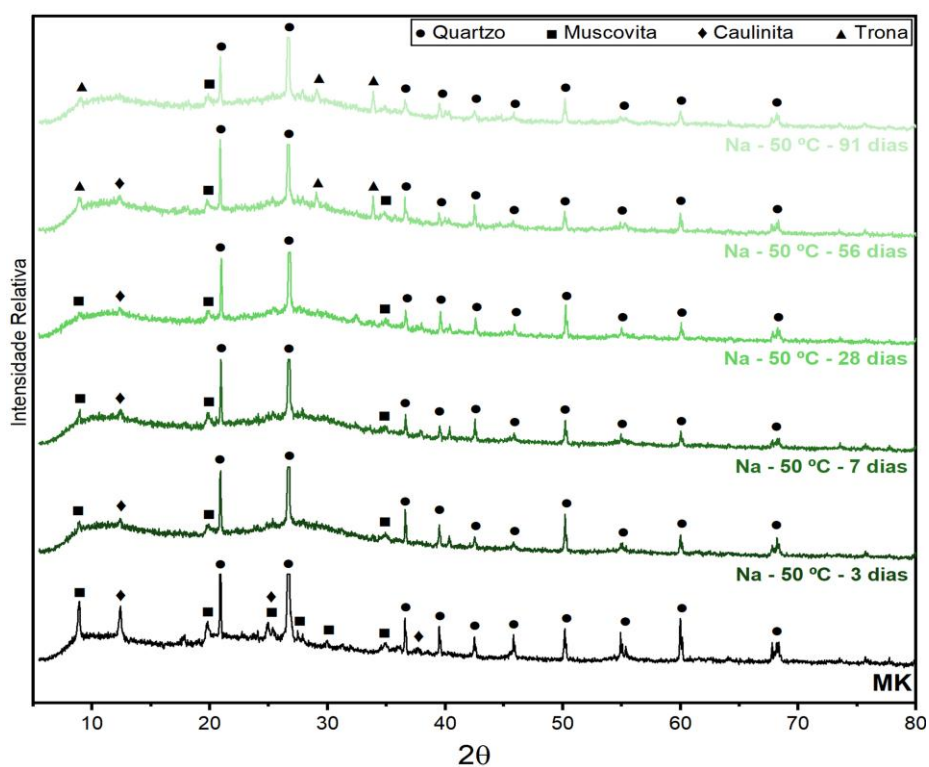


Figura 4.7 - DRX da formulação NaOH para as idades de 3, 7, 28, 56 e 91 dias a 50 °C

Já a Figura 4.7 apresenta formulação e tempo de cura idênticos, diferenciando apenas a temperatura que é de 50 °C.

Em ambos os difratogramas é possível observar que os picos de moscovita, presentes no DRX do metacaulim, permaneceram e os de caulinita praticamente desapareceram. Os picos de quartzo que se vê em todas as composições, material cristalino presente no metacaulim original, indicam que ele não foi envolvido nas reações ocorridas, como é de se esperar.

Os produtos obtidos apresentaram banda suave de material amorfo nos intervalos de 10° a 18° (2 θ), com leves picos de muscovita. No restante da análise é possível identificar picos do mineral quartzo (22,4° e 27°), os quais continuam aparecendo com uma estrutura mais organizada, com picos sutis do ângulo 26° até 67° (2 θ).

Vale reportar que conforme Fernández-Jiménez; Palomo (2005), quando a fonte de aluminossilicato sofre ativação alcalina, o principal componente resultante da reação é um gel de aluminossilicato com baixa ordem de estrutura cristalina que não os presentes na matéria-prima. Com isso, apenas o Quartzo permanece, pois a geopolimerização não dissolveu completamente os cristais, comprovando que houve uma resistência à ativação alcalina. No entanto, as bandas se apresentam mais baixas e constante nos MAAs. Os demais se apresentam mais como um vestígio.

Além dos elementos citados anteriormente, surgiu nova fase cristalina rica em sódio – Trona (composto de carbonato de sódio) - que foi detectada nas amostras de NaOH em 56 e 91 dias, cuja precipitação pode ser atribuída à interação dos álcalis com o CO₂ atmosférico, pois os corpos de provas apresentam NaOH e KOH em sua superfície, e a reação de NaOH e o KOH, com o ar, pode gerar carbonatos e consequente perda de Na⁺ e K⁺, que deveria reagir com os óxidos de silício e de alumínio.

Assim, mesmo com todo o cuidado que se tomou no processo de produção para evitar o contato com o ar nas distintas idades de cura, afinal, depois de realizada a compactação, os corpos de prova foram revestidos com uma película de plástico para evitar a evaporação da água e a carbonatação das amostras e, após a desmoldagem, seguiu-se procedimento igualmente cuidadoso, o surgimento da fase Trona mostrou que o MAA pode carbonatar e, pelo visto, o tempo de exposição pode ter causado isso.

Com relação aos produtos obtidos a partir da formulação com KOH, a Figura 4.8 mostra os difratogramas deles nos tempos de cura de 14, 28, 56 e 91 dias a 35,8 °C. Ao observar o material obtido, independentemente da idade, verifica-se que ocorreu amorfização em função da síntese alcalina.

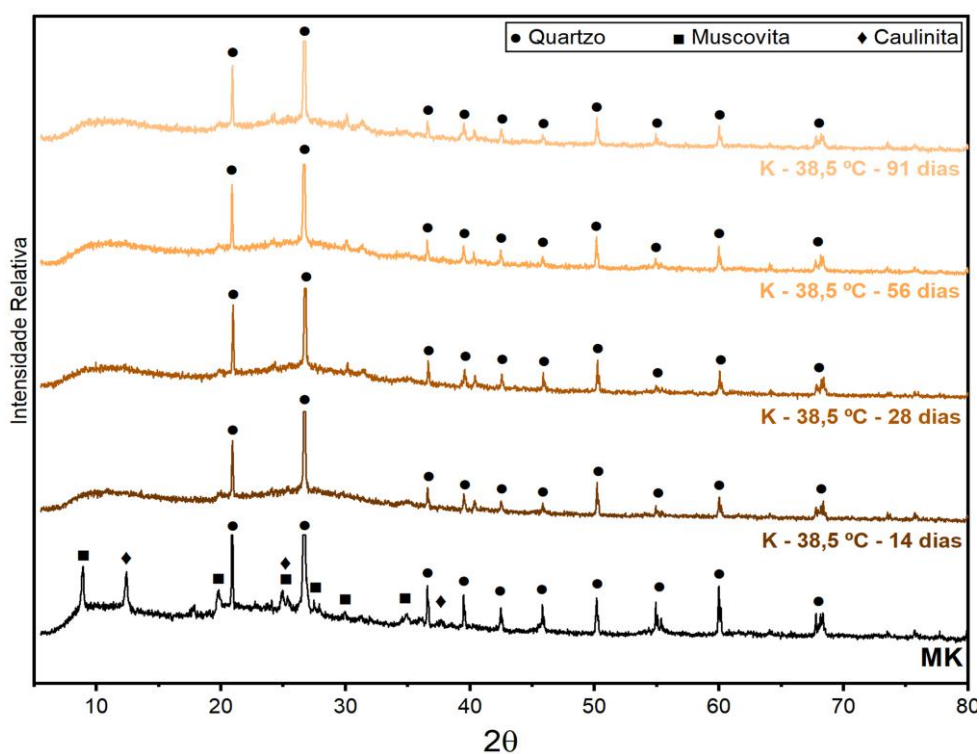


Figura 4.8 - DRX da formulação KOH para as idades de 14, 28, 56 e 91 dias a 35,8 °C

Já a Figura 4.9 apresenta formulação e tempo de cura idênticos, diferenciando somente na temperatura que é de 50 °C e também se destacando a amorfização ocorrida.

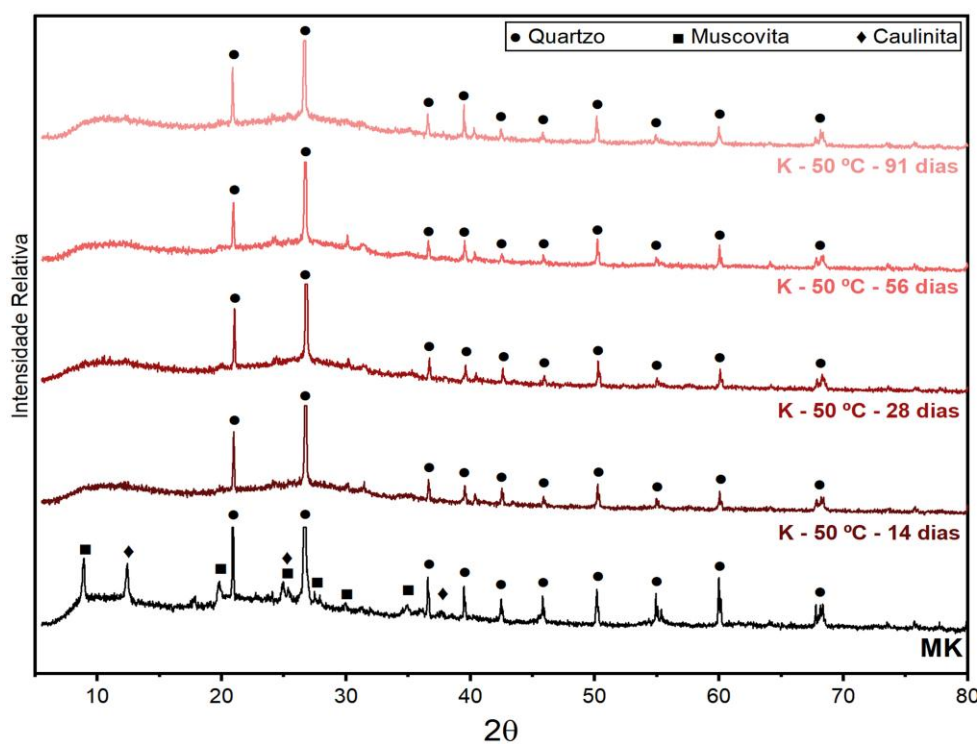


Figura 4.9 - DRX da formulação KOH para as idades de 14, 28, 56 e 91 dias a 50 °C

Ao analisar o DRX envolvendo o KOH, observou-se que não há diferenças significativas entre os difratogramas dos produtos de KOH nas temperaturas de 38,5 °C e 50°C.

Agora, os picos de muscovita e de caulinita desapareceram nos MAA, só restando os picos de quartzo existentes e identificados no DRX do metacaulim original. Isso significa que a solução alcalina à base de potássio envolveu a pequena parcela de muscovita e caulinita nas reações químicas que se processaram.

4.2.1.3 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

O procedimento de espectroscopia na região do infravermelho foi utilizado para identificar elementos e substâncias que constituem o produto final, permitindo avanços no controle de qualidade dele, assim como compreender as propriedades microscópicas responsáveis por características macroscópicas, fator essencial para o desenvolvimento, produção e utilização de novos materiais, além de servir para observar alterações entre o Metacaulim e os MAAs derivados deste precursor, e também identificar condições de carbonatação das amostras estudadas.

Os espectros de infravermelho dos materiais formulados com NaOH podem ser vistos nas Figuras 4.10 e 4.11, respectivamente.

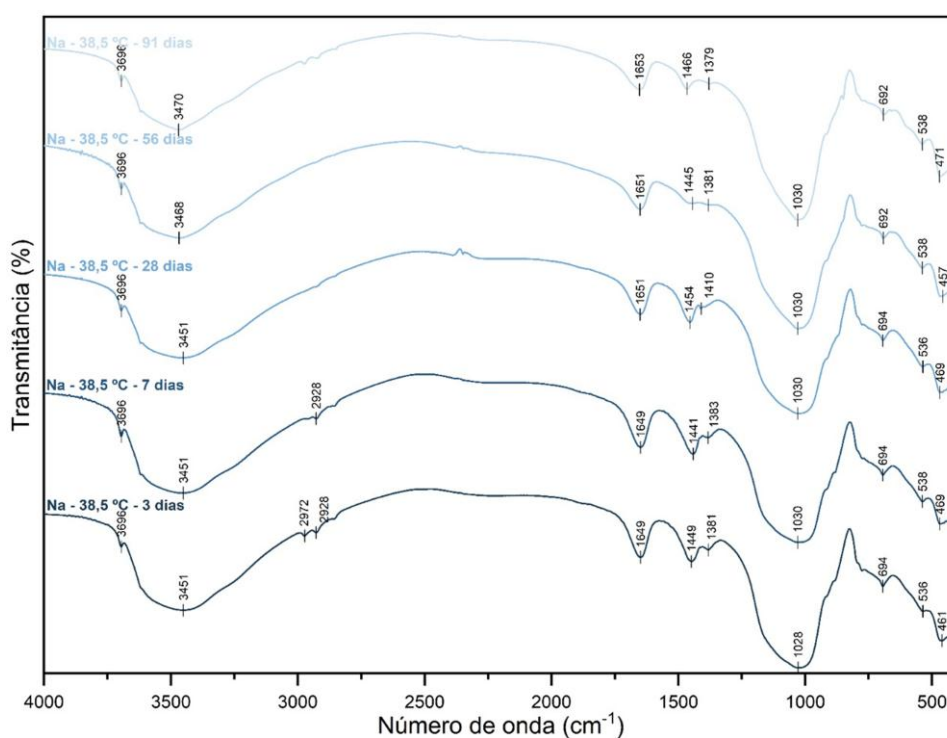


Figura 4.10 - Espectro de transmissão na região do infravermelho da formulação NaOH a 38,5°C

De modo geral todas as amostras apresentaram bandas similares no resultado do FTIR. Com isso procurou-se destacar tais informações adiante.

Nesse ponto, vale salientar que a amostra com formulação de NaOH com o tempo de cura de 3 dias e 50 °C de temperatura, mesmo passando por análise em dois momentos distintos, apresenta-se sem sinal (Figura 4.11).

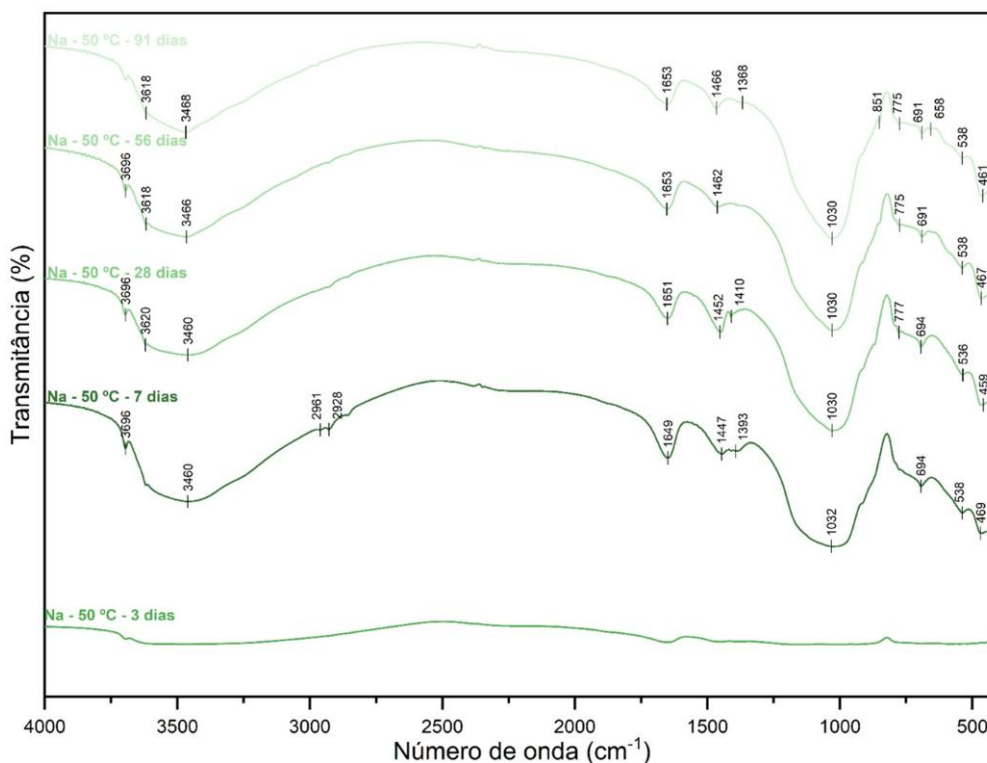


Figura 4.11 - Espectro de transmissão na região do infravermelho da formulação NaOH a 50 °C

Como dito anteriormente, todas as amostras apresentam resultados de bandas semelhantes na região de 3400 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} as quais são relacionadas com a ligação de hidroxilas dentro de moléculas de água. Essa água é proveniente da solução ativadora. A banda de 1650 cm^{-1} também é associada com a presença de água na amostra.

Na região de 1020 cm^{-1} todas as amostras apresentam uma aglomeração de picos que são identificáveis via deconvolução. Essas bandas são assinaladas às ligações Si–O–Si e Si–O–Al em sítios tetraedros e são característicos em materiais alcalinamente ativados. Bandas em 460 e 690 cm^{-1} também são relacionadas a vibrações entre tetraedros de SiO_4 e/ou AlO_4 .

A banda de 1450 cm^{-1} é associada à ligação C–O em grupos carbonatos (CO_3^{2-}) e indica a ocorrência de carbonatação. É significativo notar que apenas as amostras de sódio

apresentaram essa banda, o que sugere que as amostras de potássio não carbonataram ou sua banda relacionada à carbonatação é distinta (Figuras 4.12 e 4.13).

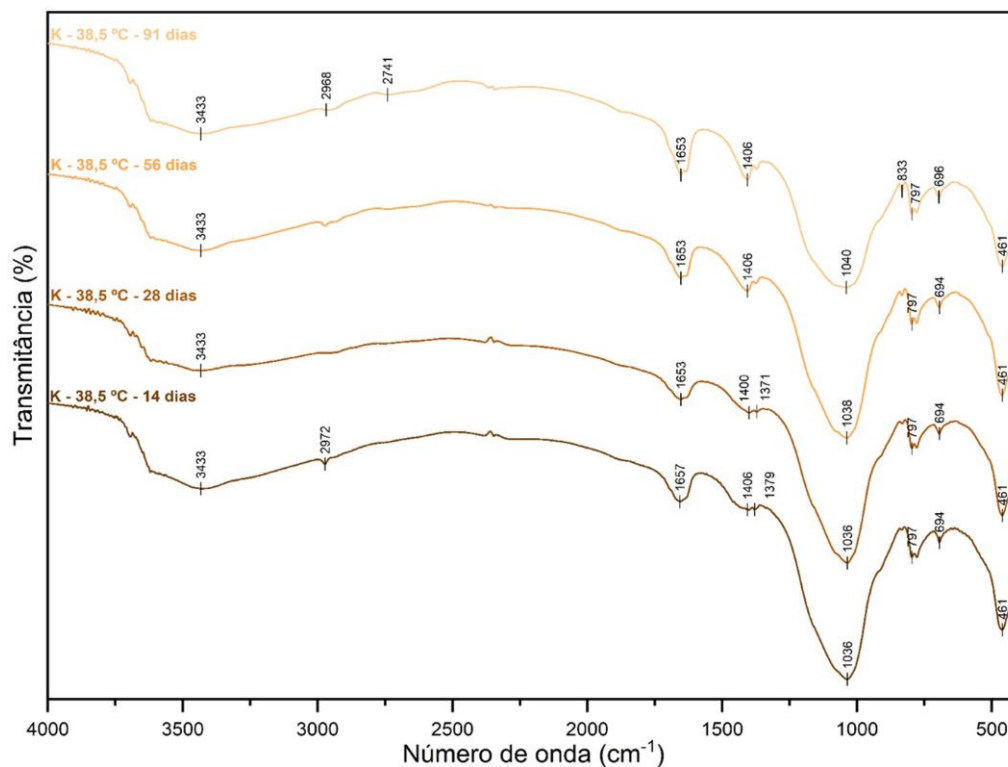


Figura 4.12 - Espectro de transmissão na região do infravermelho da formulação KOH a 38,5°C

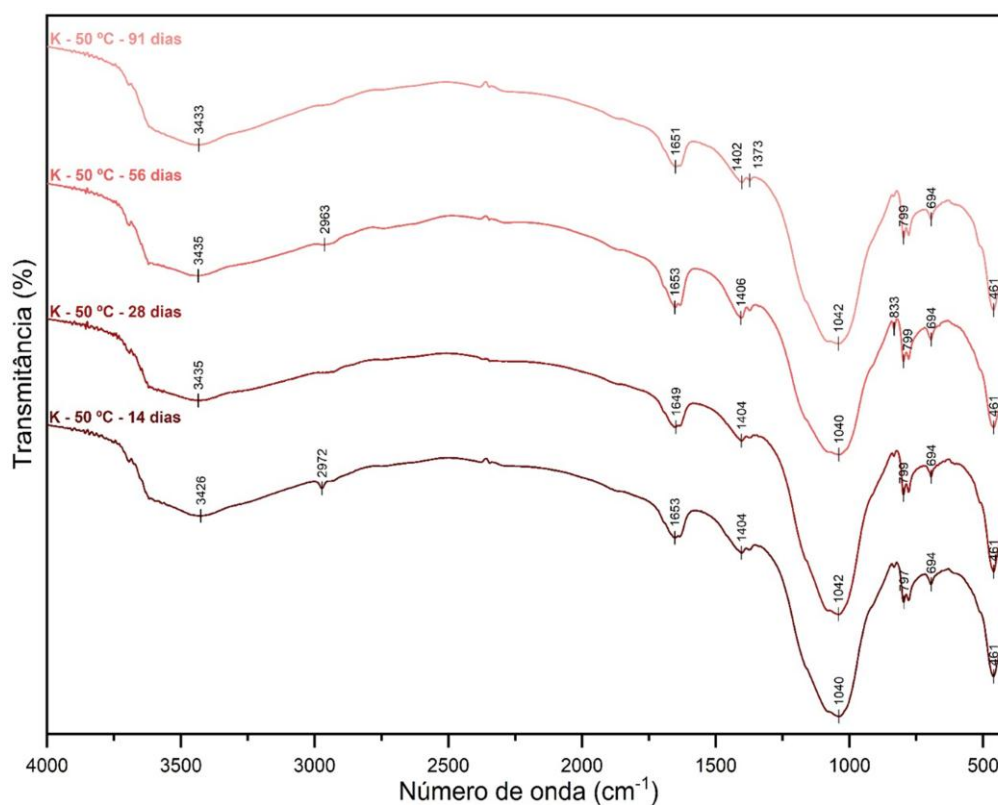


Figura 4.13 - Espectro de transmissão na região do infravermelho da formulação KOH a 50 °C

Como as amostras apresentaram bandas similares na análise FTIR, detecção diferenciada observou-se apenas em pequenas bandas em 840 cm^{-1} a qual se observa apenas nas amostras de potássio e são relacionadas a grupos silanol (Si–OH).

4.2.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Tabela 4.4 apresenta as amostras desenvolvidas com sódio e perda de massa que ocorreu nelas.

Tabela 4.4 - Amostras e perda de massa significativa

Amostras	I	% _m (I)	II	% _m (II)	III	% _m (III)
Metacaulim	100,28	99,540	430,61	98,332	899,43	96,241
Na_3d_38,5 °C	99,37	95,151	209,93	86,841	690,01	82,362
Na_7d_38,5 °C	93,95	94,985	232,38	85,689	687,68	81,692
Na_28d_38,5 °C	97,63	93,711	197,64	87,008	706,48	82,299
Na_56d_38,5 °C	86,18	95,262	208,55	86,564	691,20	81,667
Na_3d_50 °C	80,27	95,454	299,52	84,672	369,12	82,286
Na_7d_50 °C	91,69	95,674	168,15	87,512		
Na_28d_50 °C	91,68	96,950	165,20	90,699		
Na_56d_50 °C	84,92	90,801	203,85	53,795	646,59	33,157

O fluxo de energia das amostras estudadas em função da temperatura se apresentam na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Fluxo de energia das amostras NaOH

Amostras	a (°C)	a (mW)	b (°C)	b (mW)	c (°C)	c (mW)	d (°C)	d (mW)
Metacaulim	84,62	10,553	442,60	11,357	569,82	9,574	990,28	36,571
Na 3d 38,5 °C	121,05	-2,174	383,06	0,333	950,31	2,057		
Na 7d 38,5 °C	109,38	-1,891	296,52	0,369	572,32	-0,070		
Na 28d 38,5 °C	97,69	0,116	262,59	2,970	533,93	2,120	985,41	4,993
Na 56d 38,5 °C	92,99	-1,044	296,50	2,664	598,85	2,018	921,87	3,287
Na 3d 50 °C	94,05	2,540	339,69	7,763	454,80	5,537		
Na 7d 50 °C	123,85	-1,669	292,42	0,426	543,17	0,058	954,27	0,439
Na 28d 50 °C	104,33	0,929	331,48	3,747	572,98	3,174	916,25	4,458
Na 56d 50 °C	104,33	-3,533	375,67	5,965				

Observa-se pelos dados apontados nas Tabelas 4.4 e 4.5, assim como na Figura 4.2 no tópico 4.1.3, que o processo de degradação térmica do metacaulim é essencialmente exotérmico, com fluxo de energia positivo ao longo dos intervalos analisados.

Ao se observar a Figura 4.14, verifica-se que há um intervalo entre 50 e 200 °C, no qual o fluxo de energia é endotérmico e que está ligado à velocidade de perda de massa, onde a inclinação do gráfico é mais elevada em (I), com a T_{onset} (Temperatura de degradação máxima) próxima dos 100 °C, indicando a existência de percentual considerável de umidade retida na estrutura da amostra.

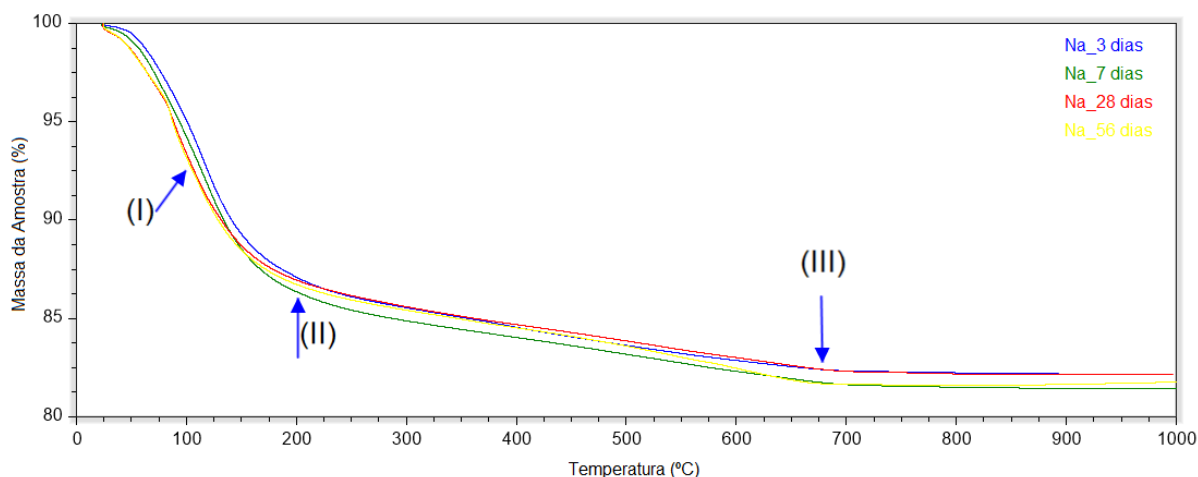


Figura 4.14 - TGA do metacaulim precursor em Na, sob cura a 38,5 °C

Quando a umidade foi removida da amostra, a direção do fluxo de energia mudou e a partir de 205 °C o processo se torna exotérmico. Neste mesmo intervalo (II), há uma suavização na perda de massa da amostra. Em seguida, observa-se a formação de um intervalo de estabilidade no fluxo de energia entre 280 e 600 °C, indicando que esteja ocorrendo um equilíbrio químico entre o metacaulim e o sódio aplicado.

Em faixa próxima aos 680 °C (III), ocorre um aparente processo de estabilidade das amostras, com uma suavização na velocidade de perda de massa, e a variação de massa é não significativa. Percebe-se, portanto, que as variações de massa nas amostras de NaOH não possuem variância significativa em função do tempo e sob cura a 38,5 °C.

A Figura 4.15 exibe o DSC do metacaulim e NaOH, nas distintas idades estudadas e na temperatura de 38,5 °C.

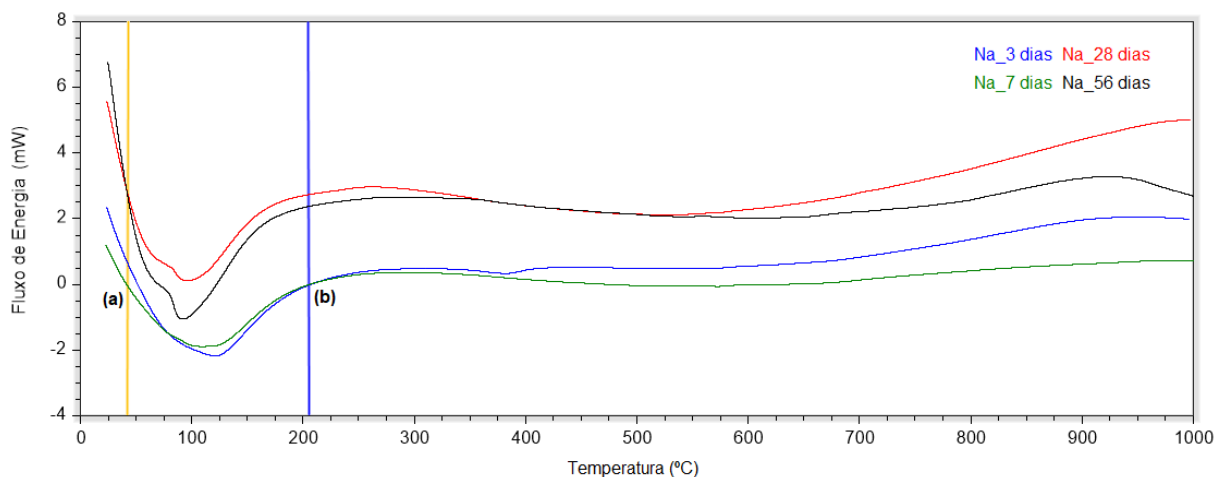


Figura 4.15 - DSC do metacaulim precursor em Na, sob cura a 38,5 °C

Outro ponto a se observar, conforme Figura 4.15, é deduzir que o Na, reagindo com a umidade e o metacaulim, promova um processo endotérmico entre os pontos (a) e (b).

Destaca-se que há 3 picos distintos ao longo da amostra. No primeiro pico, aproximadamente 100 °C, dever-se-ia observar um processo endotérmico referente a eliminação de umidade residual na estrutura, contudo, a reação é exotérmica, indicando que a eliminação de umidade na estrutura é fruto da reação parcial de metacaulim que está liberando calor no sistema. O segundo pico, localizado próximo a 340 °C, aponta características semelhantes ao descrito por Mauri et al (2009), em que eles afirmam que o comportamento deste pico é semelhante a compostos como a gismondina, yugawaralita e a stilbita. E o terceiro pico, localizado a 454 °C, implica que esteja ocorrendo a degradação de alguns compostos químicos residuais que estejam incrustados à amostra em função da estabilização química do sódio com o metacaulim.

Ocorre também a formação de um intervalo de estabilidade no fluxo de energia entre 280 e 570 °C, indicando que esteja ocorrendo um equilíbrio químico entre o metacaulim e o sódio aplicado, e um segundo aumento no fluxo ocorre a partir de 600 °C, com nova tendência de estabilidade no intervalo a partir de 940 °C, o que pode indicar o início da calcinação do metacaulim.

Analizadas as amostras desenvolvidas com NaOH na temperatura de 38,5 °C, neste ponto do trabalho se passa a identificar os resultados das amostras deste mesmo álcali na temperatura de 50 °C (Figura 4.16).

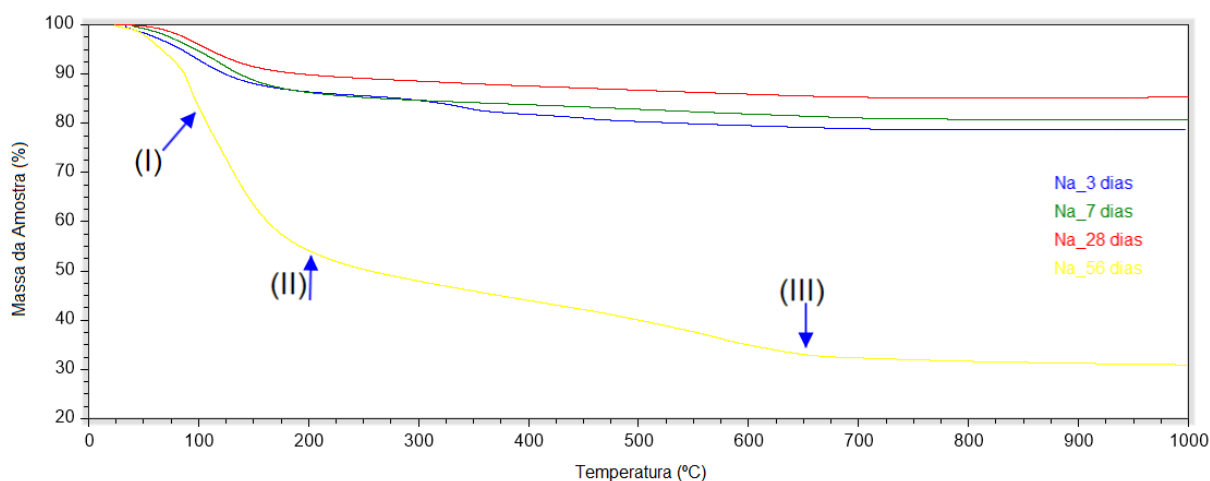


Figura 4.16 - TGA do metacaulim precursor em Na, sob cura a 50 °C

Examinando a amostra com idade de 56 dias, observa-se que ela apresenta uma perda de massa significativa ao longo do intervalo analisado, conforme destacado pelos pontos (I), (II) e (III) (Figura 4.16), a qual apresentou uma perda de massa aproximadamente de 65%, indicando que o tempo prolongado impacta diretamente no processo de degradação da amostra.

Entretanto, é também observado que a função do tempo sobre a perda de massa não é uma relação direta, uma vez que a amostra com idade de 28 dias foi a que apresentou a menor taxa de perda de massa ao longo do intervalo de temperatura estudado, quando comparada com as amostras de 3 e 7 dias, que tiveram uma perda de massa aproximada de 20%.

A Figura 4.17 apresenta o DSC do metacaulim precursor em Na nas distintas idades trabalhadas na temperatura de 50 °C.

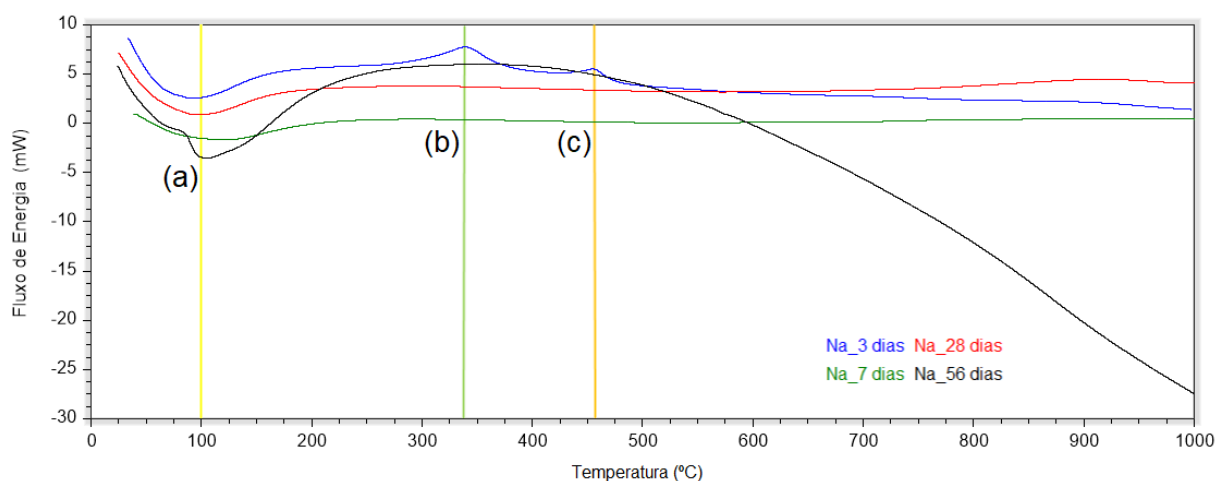


Figura 4.17 - DSC do metacaulim precursor em Na, sob cura a 50 °C

A partir dos dados plotados, é assertivo explicar que as amostras apresentaram comportamentos distintos em função do tempo quanto ao fluxo de energia nas amostras.

No ponto (a), observa-se que as amostras de 3 e 28 dias se mantiveram em um processo exotérmico enquanto as amostras de 7 e 56 dias absorviam energia em função da eliminação de umidade na estrutura da amostra. Entende-se que o Na pode influenciar quanto as variações do fluxo de energia e que o tempo de cura também possui significativo nível de impacto quando a temperatura se encontra a 50 °C.

A amostra com 56 dias possui relevante destaque por liberar uma quantidade considerável de energia no intervalo entre 175 e 600 °C e entrar em processo endotérmico até o ponto limite de análise, onde o metacaulim estava em processo de reação com o Na e liberando quantias de calor.

Destaca-se também a amostra com idade de 3 dias, que apresentou picos de energia em 339,59 °C (b) e 454,80 °C (c) (Figura 4.17), denotando que ocorreram reações referentes ao processo de cinética de degradação térmica do material, o que pode incluir a existência de componentes orgânicos na superfície das amostras e eventual transformação de fase do material.

A amostra de 7 dias apresentou uma característica de estabilidade ao longo do intervalo, com processo endotérmico entre 50 e 225 °C e depois apresentando pequenas variações de energia até o limite do intervalo, demonstrando que o material apresenta condições de suportar variações consideráveis de temperatura e que a transmissão de calor do mesmo tende a zero, o que pode implicar em um uso na área da construção civil quanto à proteção de estrutura por motivos de propagação de chamas.

Optou-se em apresentar as amostras desenvolvidas na idade de 91 dias, em ambas as temperaturas trabalhadas nesta pesquisa, de modo separado das demais devido a elas manifestarem situações atípicas.

A Figura 4.18 apresenta um comportamento anômalo em relação às amostras com Na analisadas, no qual o fluxo de energia durante a análise é, em sua maior parte, endotérmico. Observa-se que há uma fase bem distinta que ocorre até o intervalo de 200°, quando a reação é endotérmica e está diretamente ligada ao processo de eliminação da umidade residual na estrutura.

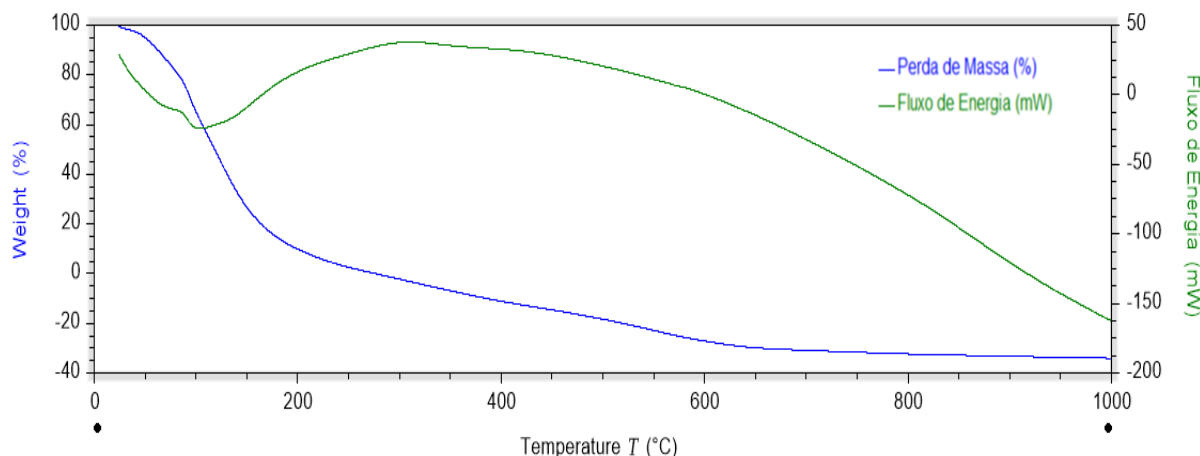


Figura 4.18 - Metacaulim precursor em Na, sob cura de 91 dias a 38,5 °C

Verifica-se também que, a partir de 595 °C, a reação volta a ser endotérmica e a taxa de absorção de energia aumenta em uma constante, somado ao fato de que a perda de massa é de 69,1%, imputando que o Na, aliado ao tempo de cura, influíram diretamente nas características térmicas da amostra.

Contudo, é observado que a perda de massa ultrapassa o limite de 100%, gerando uma região com percentual de massa negativo, o que não é possível. Estima-se que houve algum erro na calibração do equipamento durante o processo de preparo da amostra para análise ou a amostra oxidou a ponto de formar composto com maior massa. Entretanto, tal substância não foi detectada no DRX e, devido à limitação do uso de amostras no equipamento, não foi possível realizar o MEV desse produto.

A Figura 4.19 segue raciocínio distinto às demais amostras analisadas, pois nela houve

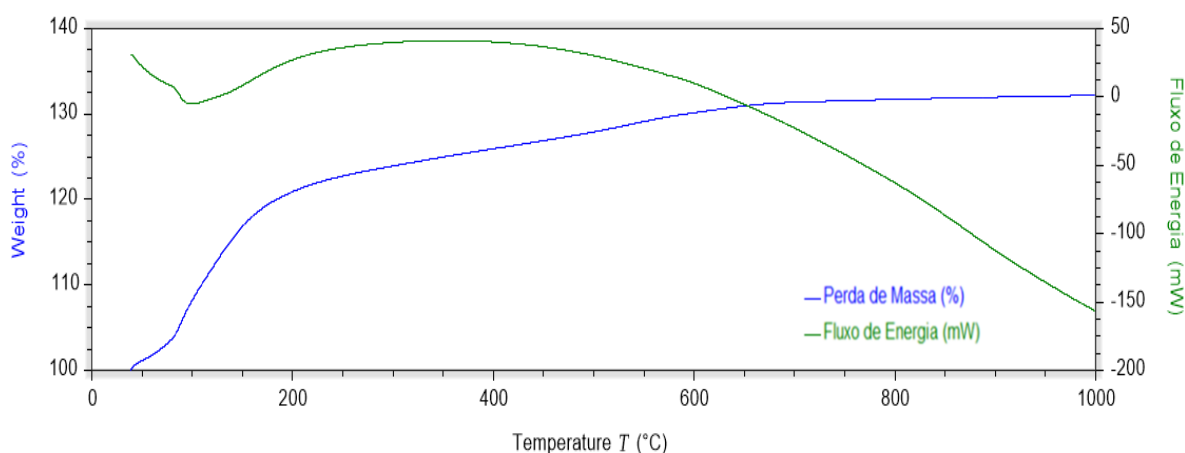


Figura 4.19 - Metacaulim precursor em Na, sob cura de 91 dias a 50 °C

um ganho de massa, ultrapassando o limite de 100%, gerando uma região com percentual de massa negativo, o que não é possível ocorrer com o metacaulim, já que ao atingir uma temperatura próxima de 950 a 980 °C, inicia-se a degradação do metacaulim para produção de mulita.

Com o surgimento dessa situação atípica, estima-se que houve algum erro na calibração do equipamento durante o processo de preparo da amostra para análise ou tenha ficado algum elemento residual no cadinho que tenha causado esta alteração na leitura do material. Não há na literatura pesquisada informação sobre ganho de massa em função da temperatura para o metacaulim.

Com relação às amostras desenvolvidas com potássio, uma delas ficou como representativa no estudo amostral, pois situações adversas impossibilitaram as análises de todas. Assim, observa-se na Figura 4.20 que a amostra apresenta um processo de degradação térmica mais notória, com perda de massa significativa no intervalo até 150 °C, indicando uma concentração considerada de umidade na estrutura.

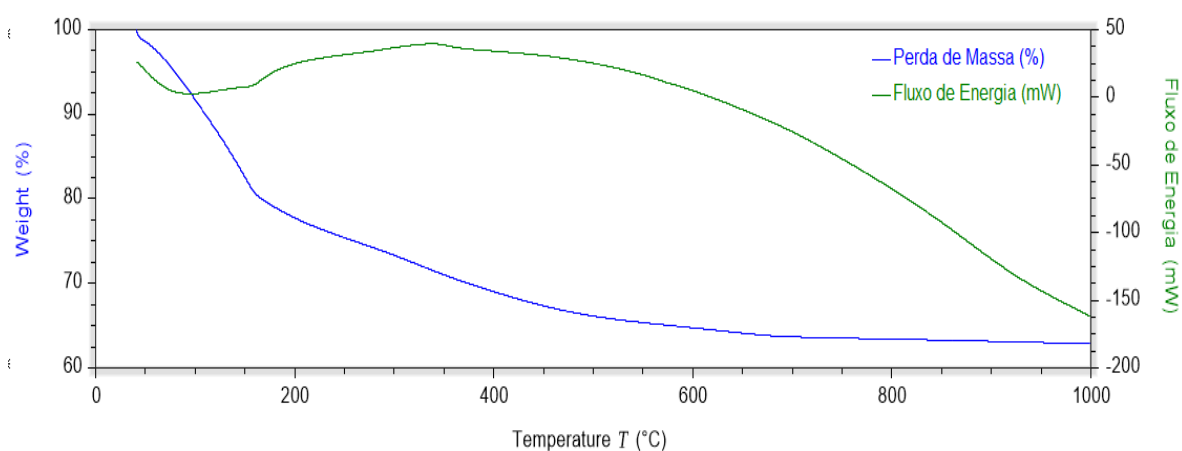


Figura 4.20 - Metacaulim precursor de K, sob cura de 91 dias a 38,5 °C

Nota-se também um processo de mudança do fluxo de energia em função da temperatura no qual, até 600 °C, o fluxo se apresenta como exotérmico devido às reações de transformação que envolvem liberação de energia por parte do potássio existente na composição.

A partir de 600 °C entende-se que o K foi consumido e a amostra inicia o processo de absorção de energia, no qual o fluxo se torna endotérmico e aumenta à medida que avança para temperaturas mais elevadas. Soma-se o fato que a perda de massa também reduz a velocidade a partir de 600 °C, indicando a possibilidade da existência de um possível plateau

de transição de fase para intervalo superior a 1000 °C, assim como a taxa de absorção de energia pode estar aumentando.

4.2.1.5 Resistência à Compressão Simples (RCS)

Como esclarecido anteriormente (Tópico 3.8.5), foi preparado um total de cem amostras sendo cinco para cada tipo de MAA (com NaOH e KOH), mas para definição da resistência, não foi possível realizar ensaios com o KOH em 3 e 7 dias, pois os mesmos se apresentavam com consistência pastosa.

Não existe, ainda, norma para trabalhabilidade de argamassa geopolimérica, então o que foi feito foi apenas uma observação visual sobre a coesão das argamassas preparadas e, em 14 dias, constatou-se que a amostra formulada com KOH, com o tempo, perdeu a viscosidade apresentando consistência com maior rigidez. Por este motivo, no caso específico das amostras com KOH só foi possível o registro das análises de resistências com as idades de 14 dias em diante. Como, a princípio, não se pretende trabalhar com esta data, optou-se em apresentar os resultados das amostras em 28, 56 e 91 dias.

Assim, os resultados das propriedades mecânicas dos corpos de prova se apresentam na Tabela 4.6 e nas Figuras 4.21 e 4.22.

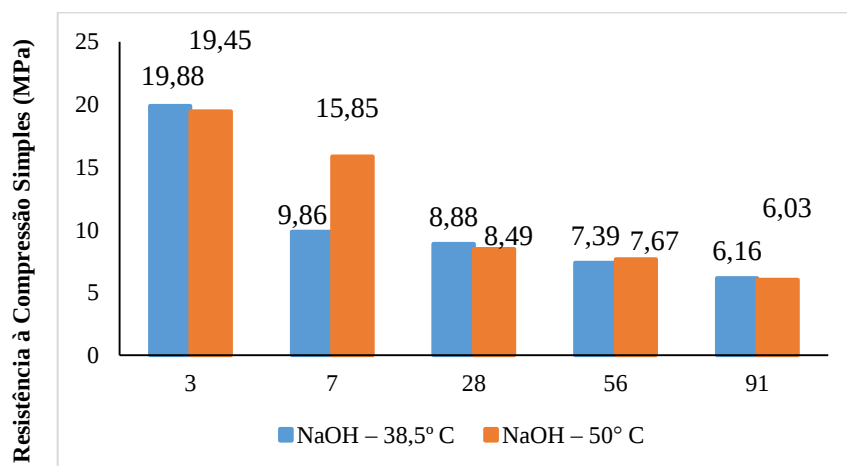
Tabela 4.6 - Tensão média em MPa

Dias	NaOH 38,5 °C	NaOH 50 °C	KOH 38,5 °C	KOH 50 °C
3	19,88	19,45	0	0
7	9,86	15,85	0	0
28	8,88	8,49	12,47	11,88
56	7,39	7,67	2,26	8,87
91	6,16	6,03	6,62	9,05

A princípio o que se observou foi que, semelhantemente ao que foi comprovado por Fernández-Jiménez; Palomo (2009), em que concretos de cinza ativada alcalinamente desenvolveram resistências à compressão em idades iniciais muito altas em comparação com um concreto comercial Portland, valores onde um dia estavam em torno de 45 MPa, os materiais álcali-ativados - tanto com a formulação do NaOH, quanto do KOH - apresentaram

um desempenho mecânico melhor nas primeiras idades e foram gradativamente perdendo essa competência inicial com o decorrer do tempo.

A Figura 4.21 mostra o desempenho mecânico do material com a formulação do NaOH nas duas temperaturas trabalhadas (38,5 ° C e 50 ° C) no decorrer do tempo – 3, 7, 28, 56 e 91 dias de cura do produto.



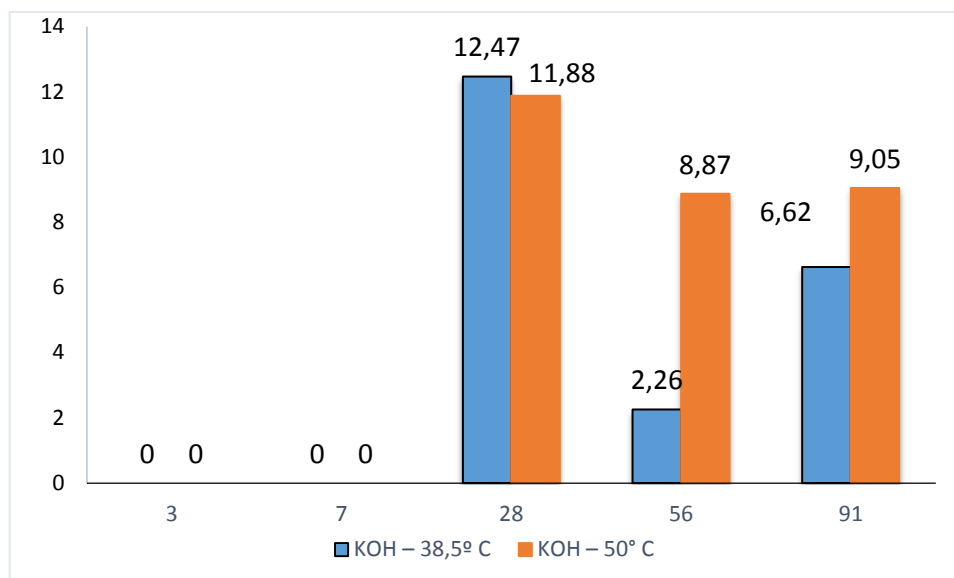
Idades 3, 7, 28, 56 e 91 dias

Figura 4.21 - Resistência à compressão da formulação NaOH a 38,5 ° C e 50 ° C

O produto obtido a partir do NaOH na temperatura de 38,5 ° C apresenta resistência à compressão de 19,88 MPa com idade de 3 dias, perdendo gradativamente essa atuação, chegando a 6,16 MPa no período de cura de 91 dias. Semelhantemente, o que foi confeccionado com o mesmo ativador e em temperatura de 50 ° C também perde a capacidade mecânica no decorrer do tempo, passando de 19,45 MPa para 6,03 MPa (Figura 4.21).

Nesse sentido, observa-se que o aumento da temperatura de cura aplicado no material, assim como e o tipo de ativador utilizado, no caso o NaOH, não ofereceram diferença significativa no aumento da resistência à compressão das amostras desenvolvidas.

Entendendo isso, convém verificar o desempenho mecânico alcançado, desta feita realizado com a formulação do KOH, nas temperaturas de 38,5 ° C e 50 ° C e nos tempos de cura de 3, 7, 28, 56 e 91 dias. Tal desempenho pode ser identificado na Figura 4.22.



Idades 28, 56 e 91 dias

Figura 4.22 - Resistência à compressão da formulação KOH a 38,5 °C e 50 °C

Os MAAs com a formulação do KOH a 38,5 °C apresentaram resistência de 12,47 MPa em 28 dias de idade e 6,62 MPa com a referida temperatura em 91 dias. Como, a princípio, se esperava um declínio da resistência à compressão menos abrupta, situação atípica ocorreu na idade de 56 dias em que a tensão média obtida foi de 2,26 MPa.

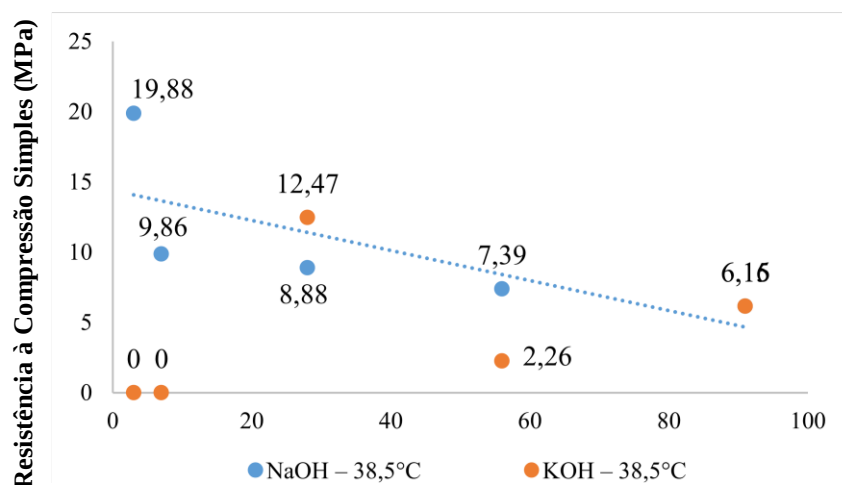
Eduok (2016) aponta uma possibilidade de explicação para a situação singular do desempenho mecânico na idade de 56 dias ao discorrer que a concentração do álcali afeta a geopolimerização e que ao diminuir a concentração do ativador, pode alterar a velocidade de reação, causando a precipitação do gel antecipadamente, gerando um material mais poroso e menos resistente.

Nesse sentido, Longhi et al. (2016) complementam afirmando que os MAAs, usualmente, apresentam uma diminuição significativa na resistência à compressão em idades avançadas devido à pouca cristalinidade do gel formado durante as reações e ao início da cristalização do material, como consequência de uma certa instabilidade termodinâmica dos produtos da reação amorfa.

Entretanto, tais justificativas não se sustentam ao se observar o desempenho mecânico dos demais produtos confeccionados com a mesma concentração carecendo, assim, de análise mais aprofundada para esse comportamento em particular.

Já a resistência à compressão do produto na temperatura de 50 °C oscilou de 11,88 MPa em 28 dias, apresentando leve queda de tensão na idade de 56 dias (8,87 MPa) e chegando a 9,05 no decorrer dos 91 dias.

Realizada a análise individualizada dos ativadores nas duas temperaturas trabalhadas, convém verificar uma comparação entre o NaOH e o KOH obtidos em temperaturas semelhantes, os quais se apresentam nas Figuras 4.23 e 4.24.

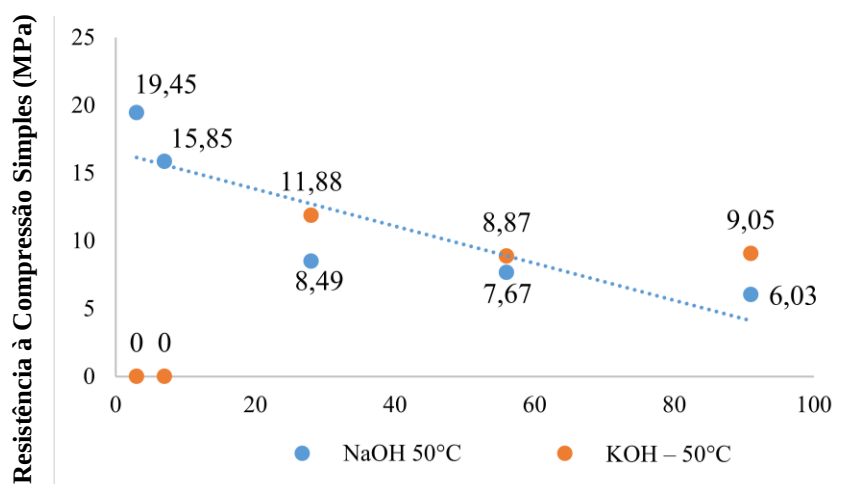


Idades 3, 7, 28, 56 e 91 dias

Figura 4.23 - Desempenho mecânico do NaOH e KOH a 38,5 °C

Ao se comparar o desempenho mecânico entre o NaOH e o KOH obtidos em temperaturas semelhantes pôde-se verificar que os álcalis trabalhados na temperatura de 38,5°C apresentaram um comportamento de elevado desempenho mecânico nas primeiras idades - considerando-se, nesse caso específico, que o tempo de cura inicial seja de 28 dias para o potássio e 3 dias para o sódio - e foram gradativamente diminuindo a resistência à compressão até apresentar na idade de 91 dias valores bastante similares (6,16 para o NaOH e 6,15 para o KOH). Vale recordar que, como relatado anteriormente, houve uma situação singular envolvendo o tempo de cura de 56 dias (Figura 4.23).

Com relação à temperatura de 50 °C (Figura 4.24), ao se comparar o comportamento do desempenho mecânico dos produtos obtidos com os ativadores NaOH e KOH, observa-se que o potássio, como ativador alcalino, apresenta melhor atuação do que o sódio (11,88, 8,85 e 9,05 MPa para o potássio e 8,48, 7,67 e 6,06 MPa para o sódio) nos três últimos tempos de cura.



Idades 3, 7, 28, 56 e 91 dias

Figura 4.24 - Desempenho mecânico do NaOH e KOH a 50 °C

Duxton (2006) propôs que o sódio fornece melhores valores de resistência mecânica comparados com o potássio. Este estudo demonstra que isso nem sempre ocorre. Vale salientar, entretanto, que este foi realizado com temperaturas, tempos de cura e molaridade diferenciada e estes fatores podem ter provocado tal dessemelhança, afinal, Palomo et al. (1999) descrevem que a temperatura e o tempo de cura condicionam o comportamento mecânico.

Corroborando com os resultados obtidos na presente tese, Yun-Ming et al. (2016) afirmam que o tipo de cátion do hidróxido englobado na reação pode afetar o desenvolvimento microestrutural do sistema e a tendência de dissolução é, geralmente, associada com a resistência à compressão dos MAAs. Com isso, embora os aluminossilicatos sejam dissolvidos com mais facilidade em hidróxido de sódio do que em hidróxido de potássio, os MAAs produzidos com potássio apresentam uma resistência à compressão até 42% maior que aqueles produzidos com sódio. Tal comportamento ocorre porque a presença do íon K^+ aumenta a desordem na fase gel (ZHANG et al., 2017).

4.2.1.5.1 Resistência analisada pela ferramenta Box-Plot

As resistências foram obtidas utilizando dois níveis de temperatura 38,5 °C e 50 °C e a cinco Tempos de Cura, 3, 7, 28, 56 e 91 dias. Como relatado anteriormente, para os produtos obtidos com KOH, só foi possível encontrar a resistência quando o tempo de cura foi acima

de 7 dias, e para aqueles compostos por NaOH, a resistência foi medida em todos os tempos de cura planejados.

Na Tabela 4.7 encontram-se os resultados, sendo elas a resistência média das amostras definidas nos ensaios de compressão.

Tabela 4.7 - Dados descritivos da resistência para Teste Anova

Base Ativ. Alc.	Temperatura (°C)	Tempo de Cura (Dias)	Resistência Média (Mpa)
NaOH	38,5	3	19,88
		7	9,86
		28	8,88
		56	7,39
		91	6,16
	50	3	19,45
		7	15,85
		28	8,49
		56	7,67
		91	6,03
KOH	38,5	3	-
		7	-
		28	12,47
		56	2,26
		91	6,62
	50	3	-
		7	-
		28	11,88
		56	8,87
		91	9,05

Com esses dados apontados na Tabela 4.5, pôde-se desenvolver as Figuras 4.29 e 4.30. O primeiro apresenta a média das resistências nos tempos de cura para o NaOH, e o segundo mostra a média das resistências para o KOH.

Para os produtos obtidos com NaOH, a resistência média das diferentes temperaturas - 38,5 °C (equivalente à linha cheia) e 50° (linha tracejada) - oscilou na idade de 7 dias, se mantendo praticamente equivalente nos demais tempos de cura (Figura 4.25).

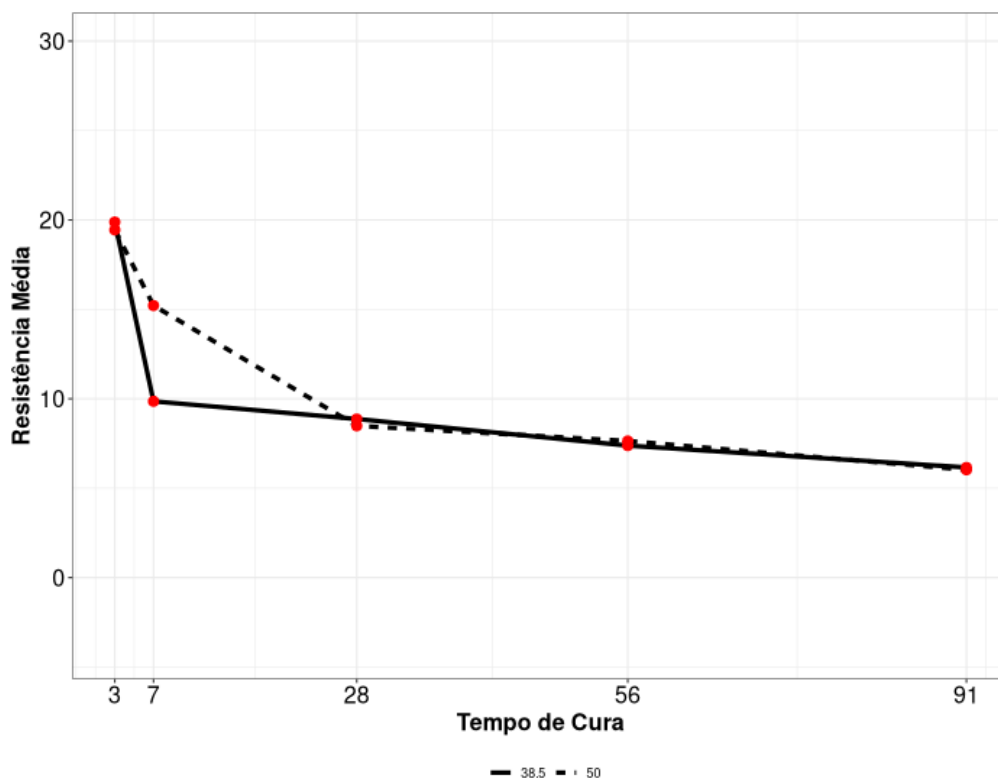


Figura 4.25 - Resistência Média em diferentes tempos de cura e em duas Temperaturas (NaOH)

No tempo de cura de 3 dias, a resistência média da temperatura 38 °C foi levemente maior que a resistência média na temperatura 50 °C, sendo os valores das resistências 19,88 e 19,45 MPa, respectivamente.

A maior diferença entre as resistências média é encontrada no tempo de cura de 7 dias, onde a resistência para a temperatura 38,5 °C foi 9,86 MPa e na temperatura 50 °C foi 15,85. Para o tempo de cura de 91 dias, a resistência na temperatura 38,5 °C foi 6,16 com um desvio padrão de 787,57 e a resistência na temperatura 50 °C foi 6,03 com desvio padrão de 1763,98, o que mostra que a resistência na temperatura 38,5 °C, além de ser maior do que na temperatura 50 °C, obteve uma variação menor em torno da média.

Para o KOH (Figura 4.26) no tempo de cura 28, a resistência média para a temperatura 38,5°C (linha contínua) foi maior que a resistência média no tempo de cura 50 °C (linha tracejada), porém com exceção desse tempo de cura, nos demais, que são os tempos de cura 56 e 91 dias, a resistência média na temperatura de 38,5 °C foi menor que na temperatura de 50°C.

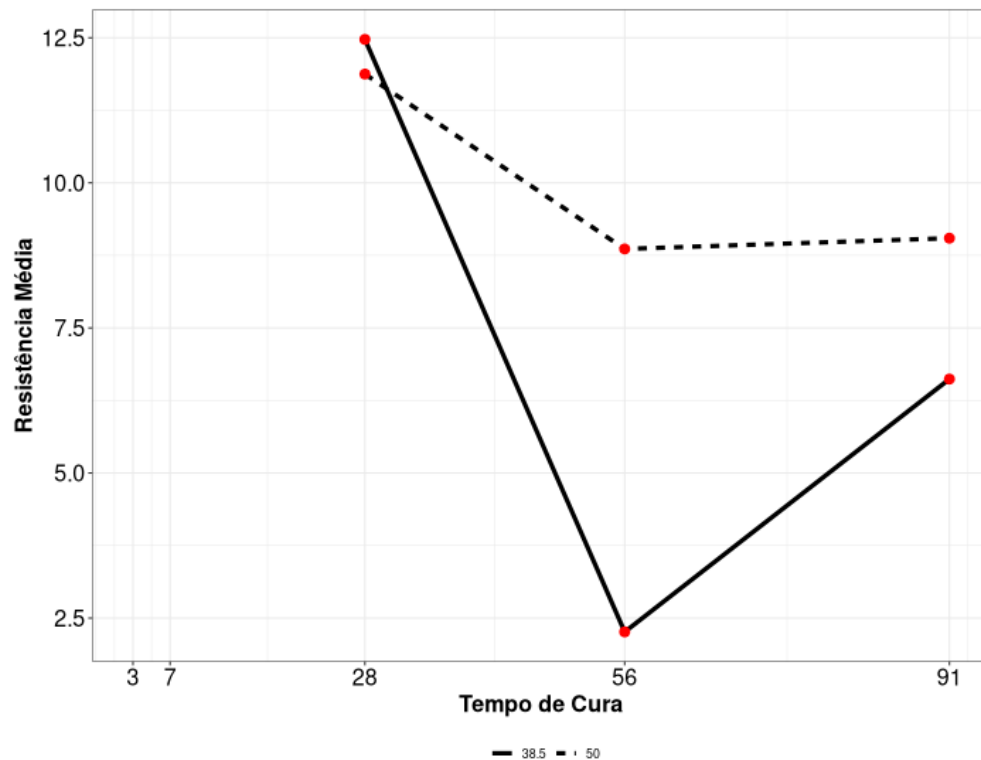


Figura 4.26 - Resistência Média em diferentes tempos de cura e em duas Temperaturas (KOH)

Isto posto, buscou-se avançar no entendimento da resistência dos produtos obtidos e, para isso, desenvolveu-se gráficos de Box-Plot. Estes têm a finalidade de avaliar a distribuição empírica dos dados.

O box-plot é formado pelo primeiro quartil (Q_1 – linha inferior da caixa), mediana (linha interna da caixa) e terceiro quartil (Q_3 – linha superior da caixa). As hastes inferiores e superiores são calculadas como descrito logo a seguir e estende a caixa, tanto superior quanto inferior:

Limite inferior: $\max\{\min(\text{dados}); Q_1 - 1,5(Q_3 - Q_1)\}$;

Limite superior: $\min\{\max(\text{dados}); Q_3 + 1,5(Q_3 - Q_1)\}$.

Na Figura 4.27 é apresentado o Box-Plot das resistências distintas pela Base (ativador alcalino).

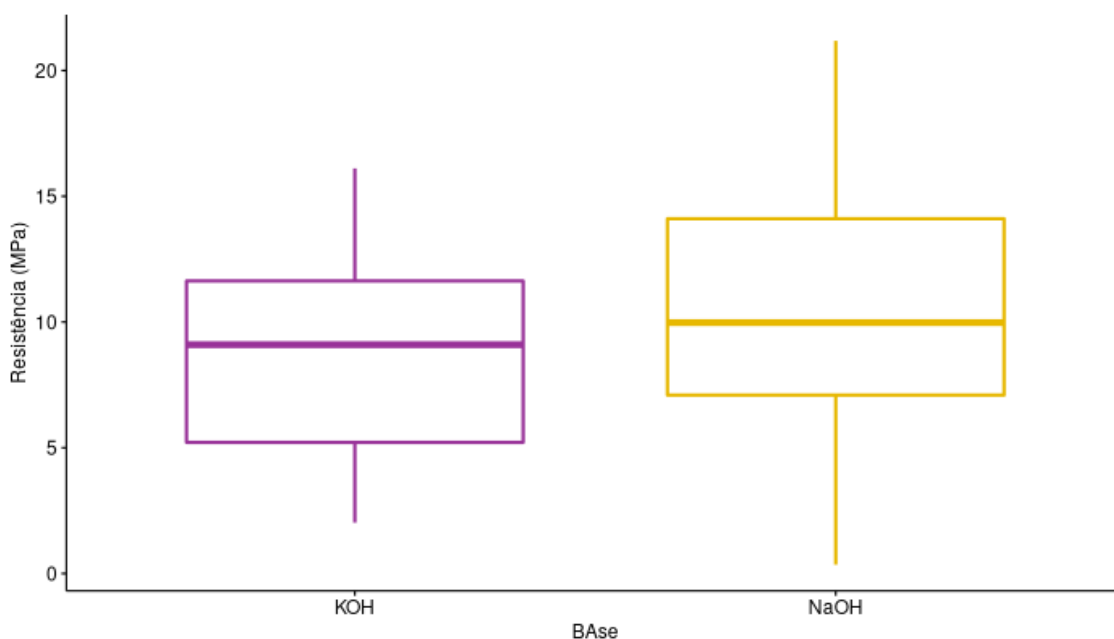


Figura 4.27- Box-Plot da resistência distinto pela Base

É possível perceber que o NaOH (Amarelo) possui o primeiro quartil, a mediana e o terceiro quartil superior ao KOH (Roxo) respectivamente, porém o corpo³ da caixa é maior também, o que significa uma variabilidade maior das resistências. Porém, apesar do NaOH ser superior, a diferença da mediana entre os ativadores alcalinos adotados na pesquisa aparenta ser pequena.

A Figura 4.28 apresenta Box-Plot levando em consideração os tempos de cura e não fazendo distinção dos ativadores alcalinos utilizados.

Neste caso é perceptível que quando o tempo de cura aumenta, a resistência vai diminuindo. No tempo de cura 91 dias, a mediana da resistência foi superior à resistência no tempo de cura de 56 dias, no entanto, é possível perceber que o box-plot é maior no período 56 em relação a idade 91 dias, mostrando uma maior variabilidade dos dados nesse caso.

³ Conjunto de linhas e colunas que contém informações sobre a variável em estudo.

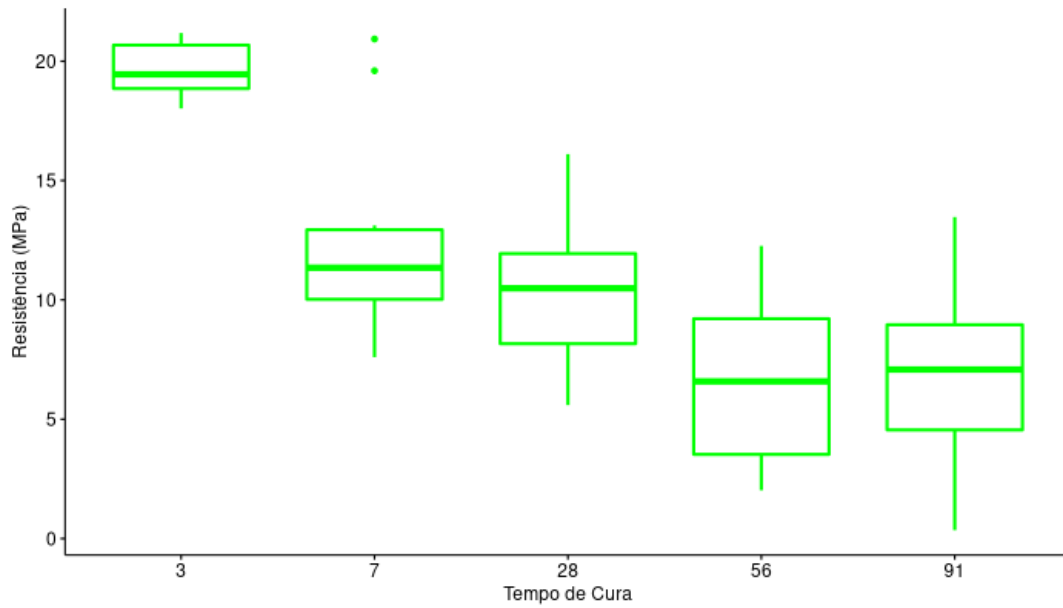


Figura 4.28 - Box-Plot da Resistência, distinto pelo Tempo de Cura

A Figura 4.29 é o Box-Plot da resistência associada à Temperatura.

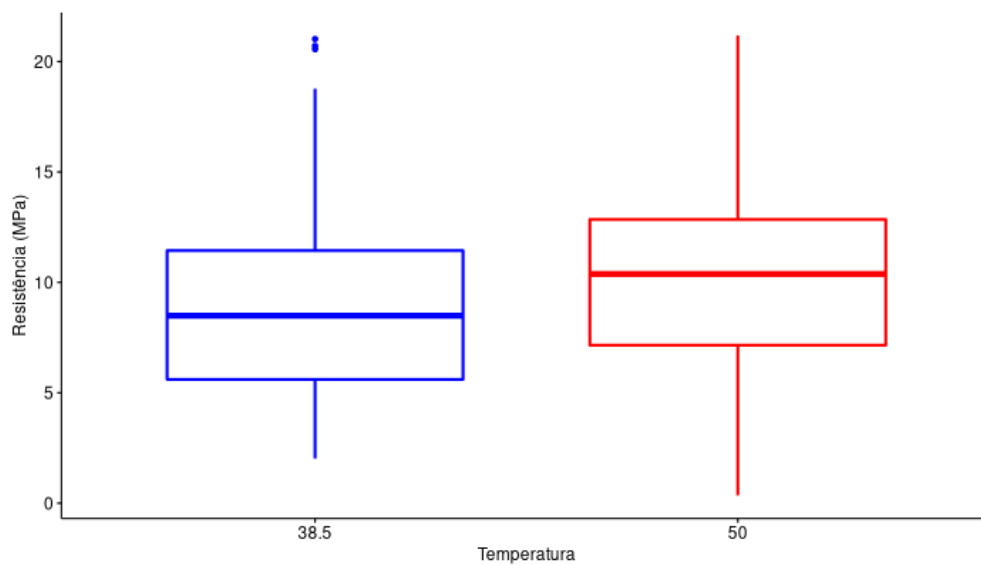


Figura 4.29 - Box-Plot da Resistência associado à Temperatura

Pode-se verificar que os resultados de resistência para a temperatura 50 °C foram superiores a temperatura 38,5 °C. No caso da temperatura 38,5 °C, duas observações aparecem fora da aresta superior indicando ser outliers, ou seja, foram resistências que obtiveram valores considerados distintos do comportamento esperado.

A Figura 4.30 representa o Box-Plot para resistência distinta pela Base (ativadores alcalinos) e Tempo de Cura.

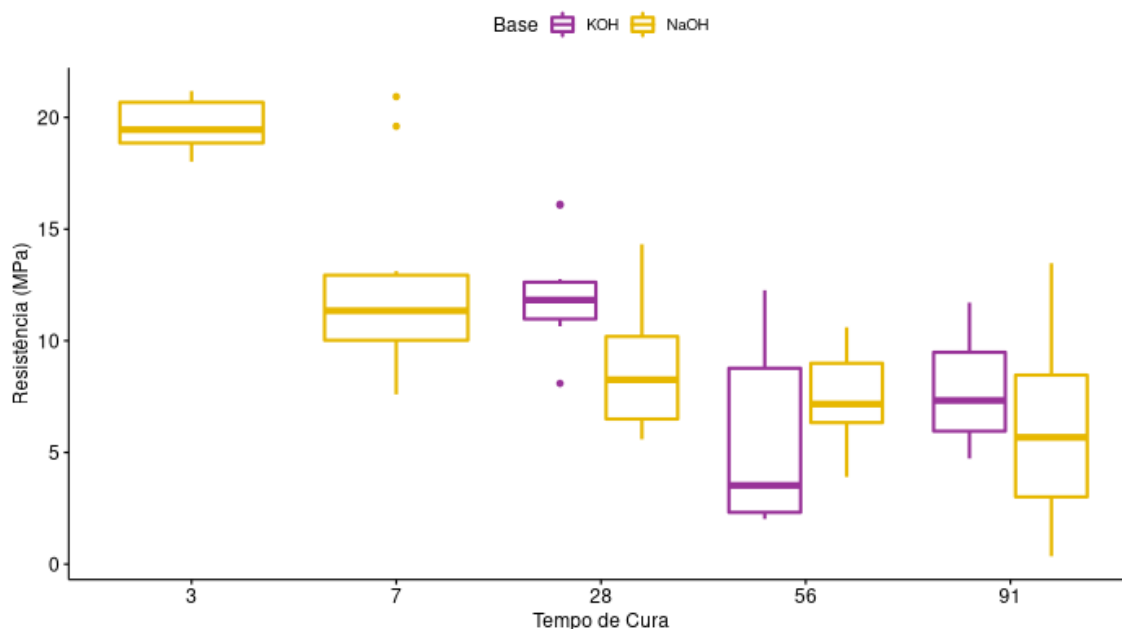


Figura 4.30 - Box-Plot da Resistência distinto pela Base e Tempo de Cura

Neste caso, tem-se que nos tempos de cura 3 e 7 dias, os únicos box-plot presentes são referentes ao NaOH (cor amarela), pois não existem amostras para KOH (identificado na cor roxa) nesses dois tempos de cura.

Ao analisar os Box-Plot para os dois ativadores alcalinos, pode-se perceber que as medianas são bem distintas nos tempos de cura 28 e 56 dias entre as bases de Potássio e Sódio. No primeiro, a mediana do KOH é superior ao NaOH e, no segundo, a mediana do Potássio é inferior ao Sódio. Verificou-se também que no tempo de cura de 91 dias as medianas são próximas. No caso de analisar apenas o NaOH, já que este apresenta resultados em todas as idades trabalhadas, é possível perceber que quando o tempo de cura aumenta, a mediana da resistência tende a diminuir.

Já a Figura 4.31 apresenta os Box-Plot para as resistências distintas por temperatura e tempo de cura (idade). A temperatura 38,5 °C está representada na cor azul e a temperatura 50 °C está representada na cor vermelha.

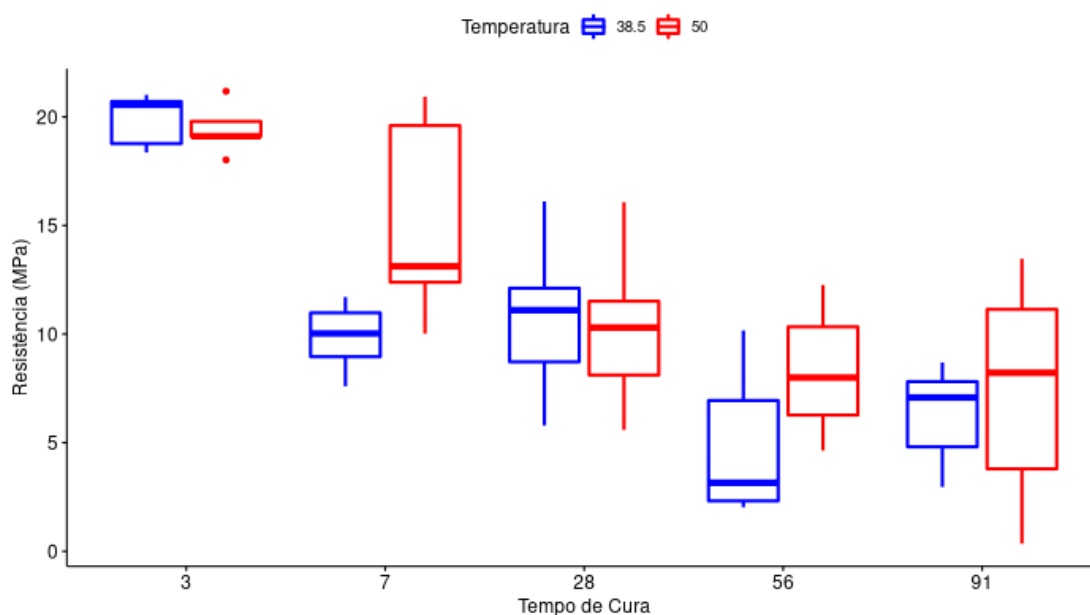


Figura 4.31 - Box-Plot da Resistência distinto pela Temperatura e Tempo de Cura

Ao analisar apenas a temperatura 50 °C percebe-se que a resistência vai decrescendo quando o tempo de cura aumenta. No caso de 38,5 °C a resistência também vai diminuindo, porém não linearmente, ou seja, a mediana no tempo de cura 7 dias é menor que a mediana na idade de 28 dias. Comportamento semelhante acontece nas idades de 56 e 91 dias, apesar das medianas serem menores que nos tempos de cura anteriores. No tempo de cura 56 dias, a mediana é menor que na idade de 91 dias.

Verificando o comportamento das amostras em relação às temperaturas, este é bem variado, pois no tempo de cura 3 dias, a mediana no tempo 38,5 °C é maior que o de 50 °C. No caso do tempo de cura 26 dias, as medianas e os Box-Plots são bem semelhantes. Já na idade de 91 dias, apesar das medianas serem próximas, o box-plot da temperatura 50 °C possui maior corpo que o da temperatura 38,5 °C indicando uma maior variabilidade das resistências.

Por fim, ao examinar a temperatura associada aos ativadores alcalinos NaOH e KOH, tem-se os Box-Plots (Figura 4.32).

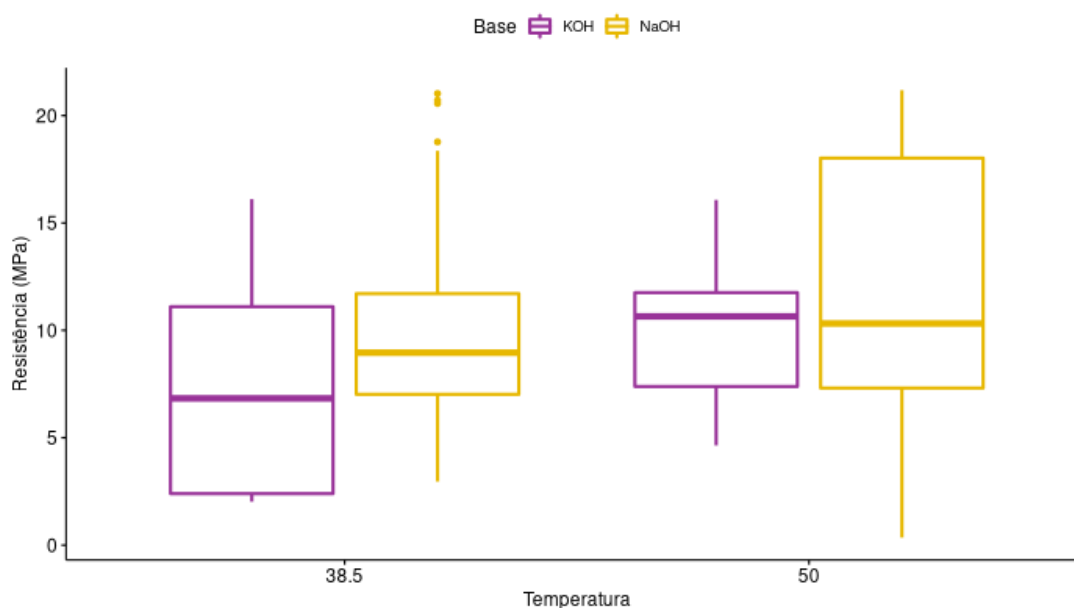


Figura 4.32 - Box-Plot da Resistência distinto pela Temperatura e Base

As medianas aparentam ser próximas nas duas temperaturas, entretanto, na temperatura 38,5 °C, o corpo do Box-Plot do Sódio (amarelo) é menor que o do Potássio (Roxo), indicando uma menor variabilidade nas resistências. Comportamento inverso acontece na temperatura 50 °C, em que o KOH - de acordo com o Box-Plot - apresenta resistência com menos variabilidade do que o NaOH.

4.2.1.5.2 Resistência analisada através do Teste de ANOVA

Em geral, a ANOVA é um teste empregado quando se pretende verificar se existem diferenças entre as médias de uma determinada variável em relação a um tratamento com dois ou mais níveis.

Neste ponto do estudo, apresentam-se as Análises de Variância (ANOVA) levando em consideração as variáveis: Tempo de cura e Ativadores alcalinos; Tempo de cura e Temperatura; Ativadores alcalinos e Temperatura e, por fim, o teste ANOVA para Ativadores alcalinos, Tempo de cura e Temperatura.

Teste Post-Hoc de Tukey também foi realizado, pois este é usado para testar toda e qualquer diferença entre duas médias de tratamento, sendo um dos testes de comparação de média mais utilizado devido a ser bastante rigoroso e de fácil aplicação.

Portanto, trata-se de um teste exato em que, para a família de todas as comparações duas a duas, a taxa de erro da família dos testes é exatamente α (e o intervalo de confiança é exatamente $1-\alpha$) e, em geral, tem por finalidade ser aplicado quando o teste “F” para tratamentos da ANOVA for significativo.

Na Tabela 4.8 encontra-se o resultado da ANOVA para comparar a média da variável resistência distinta por Tempo de Cura e Ativadores alcalinos. O tempo de cura é distinto em cinco categorias que são as idades 3, 7, 28, 56 e 91 dias. E a Base são distintas em duas: Potássio e Sódio.

Tabela 4.8 - Teste ANOVA two-way para Tempo de cura e Ativadores Alcalinos

Variável	Df	Valor F	p-valor
Tempo de cura	4	39,187	$< 2,2 \times 10^{-16}$ ***
Ativadores Alcalinos	1	1,941	0,168
Tempo de cura: Ativadores	2	4,221	0,0185 **

* significativo a 10%; ** significativo a 5%; *** significativo a 1%

Como resultado da ANOVA, tem-se que a variável Tempo de Cura foi significativo a 1% e a interação entre Tempo de Cura e ativadores alcalinos foi significativo a 5%. Quando este efeito de interação é significativo, indica que a relação entre cada fator e a resposta depende do nível do outro fator.

Neste caso, devem-se interpretar os principais efeitos considerando o efeito da interação. Dessa forma, fica evidente que existem diferenças entre os Tempos de Cura levando em consideração também a Base. Para identificar onde existem as diferenças no Tempo de Cura, foi realizado o teste Post-Hoc de Tukey, que verifica os Tempos de Cura 2 a 2 e determina onde existem diferenças significativas.

O Post-Hoc de Tukey encontra resultados que são calculados para as variáveis significativas na ANOVA (Apêndice A – Tabela 1). No caso da verificação 2 a 2 para o Tempo de Cura, em apenas dois casos não existem diferenças significativas, que são no tempo de cura 7 com o de 28 dias cujo p-valor obtido foi de 0,246; e no tempo de cura 56 com 91 dias em que foi encontrado p-valor de 0,993.

Tais resultados podem ser observados no Box-Plot da Figura 4.28 e também na Figura 4.32, em que se confirma o resultado de que as médias e o comportamento dos Box-Plots mencionados anteriormente, nos dois casos são semelhantes. Os resultados para comparação 2

a 2 da iteração entre Tempo de cura e Base (ativadores alcalinos) também podem ser encontrados no Apêndice A – Tabela 1.

Neste segundo caso (Tabela 4.9), aplicou-se a ANOVA para verificar a diferença de médias da resistência em consideração ao Tempo de Cura e Temperatura. Neste caso verificou-se que as duas variáveis, juntamente com a iteração delas, foram significativas a 5%. Dessa forma, pôde-se concluir que existem diferenças significativas das médias das resistências nos diferentes tempos de cura e temperatura.

Tabela 4.9 - Teste ANOVA two-way para Tempo de cura e Temperatura

Variável	Df	Valor F	p-valor
Tempo de cura	4	36,179	$< 2,2 \times 10^{-16}$ ***
Temperatura	1	6,266	0,011 **
Tempo de cura: Temperatura	4	2,863	0,029 **

* significativo a 10%; ** significativo a 5%; *** significativo a 1%

A fim de encontrar onde existem essas diferenças, novamente foi aplicado o teste Post-Hoc de Tukey e os resultados se encontram no Apêndice A - Tabela 2. No caso dos Tempos de cura, como no resultado anterior, não existe diferença estatística entre os tempos de cura 7 e 28 dias e as idades 56 e 91 dias. Entre os demais tempos de cura, o p-valores obtidos foram sempre menos que os níveis de significância, indicando diferença estatística.

Para a temperatura, como dito na ANOVA, existe diferença entre as médias da temperatura 38,5 °C e 50 °C. Os resultados podem ser visualmente confirmados na Figura 4.25, pois ao se observar apenas os tempos de cura, as medianas são próximas nas idades de 7 e 28 dias, e 56 com 91 dias.

Na Tabela 4.10 foi realizada a comparação entre a diferença de média da resistência com relação à Base e a Temperatura.

Tabela 4.10 - Teste ANOVA two-way para Ativ. Alcalinos (Base) e Temperatura

Variável	Df	Valor F	p-valor
Base – Ativadores Alcalinos	1	4,235	0,043 **
Temperatura	1	2,245	0,138
Base: Temperatura	1	0,541	0,464

* significativo a 10%; ** significativo a 5%; *** significativo a 1%

Através dessa comparação, observou-se que existe diferença significativa ao nível de 5% para a Base (ativadores alcalinos), porém não existe diferença entre a Temperatura e também na interação. Resultados estes que podem ser verificados na Tabela 4.8.

Já a Tabela 4.11 mostra o teste Post-Hoc que foi calculado para todas as variáveis, mesmo duas delas não sendo significativas.

Tabela 4.11 - Teste Post-Hoc para a ANOVA da Base e Temperatura

Ativadores Alcalinos - Base				
Variáveis		diff	p-valor	
NaOH	- KOH	766,055	0,0436 **	

* significativo a 10%; ** significativo a 5%; *** significativo a 1%;

No caso da interação, foi detectado um caso 2 a 2, significativo a 5%, que foi NaOH a 50 °C com KOH 38,5 °C. Provavelmente este caso, foi o que acarretou também na diferença significativa para a diferença da Base.

Neste ponto do estudo, optou-se em verificar a diferença entre as médias, levando em consideração todas as variáveis do estudo com suas possíveis interações (Tabela 4.12).

Tabela 4.12 - Teste ANOVA two-way para Base, Tempo de Cura e Temperatura

Variável	Df	Valor F	p-valor
Tempo de Cura	4	50,232	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
Ativadores (Base)	1	2,488	0,119
Temperatura	1	8,244	0,005 **
Tempo de Cura: Base	2	5,411	0,006 **
Tempo de Cura: Temperatura	4	3,422	0,012 **
Base: Temperatura	1	4,363	0,049 **
Tempo de Cura: Base: Temperatura	2	1,920	0,154

* significativo a 10%; ** significativo a 5%; *** significativo a 1%

Como resultado da ANOVA foi obtido que existe diferença em todas as variáveis e nas interações com exceção dos Ativadores Alcalinos (Base), o que significa que existem diferenças nas médias das resistências discriminadas pelas demais variáveis.

No entanto, esse comportamento é semelhante entre os ativadores alcalinos NaOH e KOH. No Apêndice A – Tabela 3 - pode ser encontrada as comparações 2 a 2, no qual é possível encontrar com detalhes, onde e se as diferenças das médias são significativas.

4.2.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para o desenvolvimento desta análise optou-se pelas amostras definidas na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Amostras para MEV

Amostras	
1	Na 28 dias – 38,5 °C
2	Na 28 dias – 50 °C
3	K 28 dias – 38,5 °C
4	K 28 dias – 50 °C
5	Na 3 dias – 38,5 °C
6	Na 3 dias – 50 °C
7	K 91 dias – 38,5 °C
8	K 91 dias – 50 °C

Tais amostras foram determinadas a partir do entendimento de que aquelas de 28 dias deveriam ser testadas todas, afinal, têm-se produtos delas tanto para o sódio quanto para o potássio em ambas as temperaturas estudadas. A de sódio, referente a idade de 3 dias, foi escolhida por demonstrar maior resistência de compressão. Já as de potássio - com tempo de cura de 91 dias - foram definidas por se desejar obter os extremos do que foi possível obter de produto a partir desse tipo de álcali. Logo, 28 dias e 91 dias.

Na caracterização dos produtos utilizou-se os seguintes parâmetros: *Spot*: 5; *Magnificações*: 100, 250, 500, 1000 e 2000; *Voltagem*: 20 kV; *Distância de trabalho*: 12-14 mm e *Sensor*: Principalmente BSED (Elétron retroespalhado), mas algumas amostras foram feitas também no ETD (Elétron secundário).

Vale recordar que o modo de análise elétron retroespalhado forma imagens com contraste de acordo com o peso atômico do material. Com isso, regiões ricas em átomos de grande massa (chumbo, por exemplo) fornecem mais elétrons retroespalhados, o que faz com que essas regiões sejam representadas como cinza claro ou branco. Regiões ricas em átomos mais leves, como o carbono, fornecem menos energia resultando, assim, em cores mais escuras. Dessa forma, esse modo de análise prima pela distinção de fase, e quanto maior a

diferença de peso atômico dos átomos que compõem a fase, maior deverá ser o contraste da imagem.

Por outro lado, o modo elétron secundário ignora a composição química do material e foca primordialmente na topografia da amostra. Assim, trata-se de um modo de análise ideal quando se busca investigar a morfologia dos componentes de uma amostra.

Foco da análise:

- Influência do tipo de álcali e da temperatura na microestrutura (Todas as técnicas);
- Novas fases encontradas e Formação de carbonatos (identificável pelo DRX);
- Porosidade da matriz (MEV).

A Figura 4.33 ilustra as micrografias dos produtos de reação do sistema sódio aos 3 e 28 dias de cura.

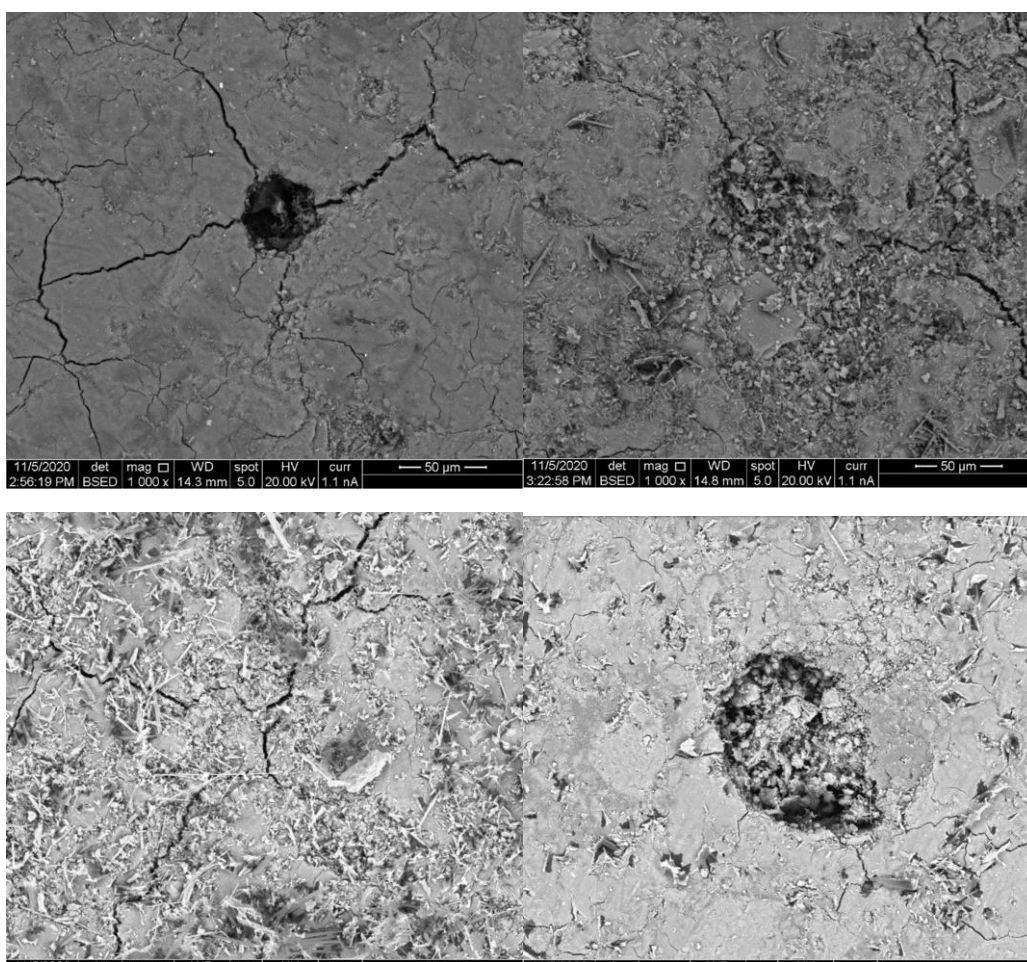


Figura 4.33 - Micrografias no modo elétron retroespalhado dos produtos de reação do sistema Na a 1000x de magnificação

De modo geral, todas as amostras apresentam bom desenvolvimento da microestrutura. No entanto, para melhor análise, não se dispunha do EDS no sentido de

identificar os cristais de quartzo, caulinita e muscovita presentes no material, além das fases amorfas.

A amostra de 3 dias e 38,5 °C chama a atenção por apresentar as mais pronunciadas fissuras, possivelmente porque a reação não estava completamente estabilizada no momento em que foi interrompida. Entretanto, situação atípica ocorre nesse produto, pois, geralmente, o tempo de cura excessivo é que contribui para a perda de água/retração da amostra gerando fissuras e afetando a resistência mecânica do material. No entanto, não foi isso que ocorreu porque a resistência desse produto, com 3 dias, foi maior que a com 28 dias. Neste último caso aparece uma estrutura aparentemente fibrosa que não pôde ser identificada.

No extremo oposto, a amostra de 28 dias e 50 °C apresenta uma matriz praticamente isenta de fissuras e isto se deve a maior quantidade de energia que recebeu durante a síntese. Com isso, pode-se deduzir que o desenvolvimento do produto em tempo de síntese ou temperatura favoreceu a formação de produtos de reação com matriz ligante uniforme e livre de fissuras.

Já as micrografias dos produtos de reação do sistema K em 28 e 91 dias de tempo de cura são apresentadas na Figura 4.34.

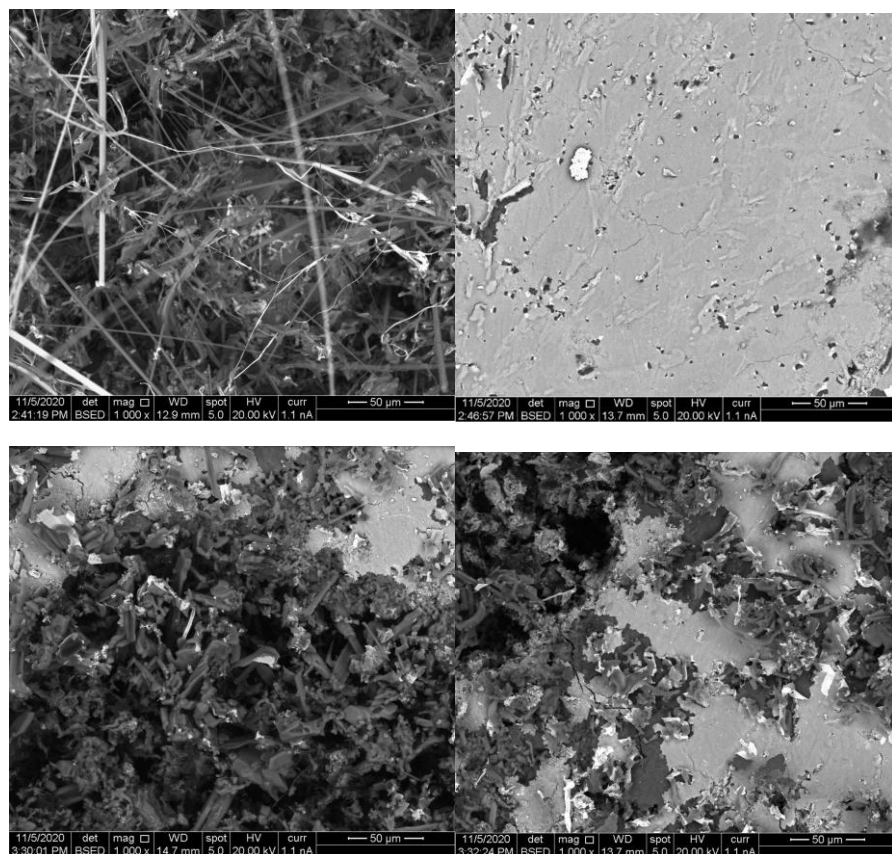


Figura 4.34 - Micrografias no modo elétron retroespalhado dos produtos de reação do sistema K a 1000x de magnificação

A amostra K 28 dias 50 °C apresentou matriz ligante uniforme e sem fissuras, mas com material fibrilar e alta porosidade.

As amostras de 91 dias exibem uma clara distinção de fases, o material fibrilar já não se vê, porém a porosidade é significativa. Suspeita-se que a fase representada como escura é atribuída a carbonatos de potássio amorfos - já que o DRX detectou carbonatos apenas no sistema Na (sob forma de Trona).

Já a presença da fase clara é assinalada como o gel ligante N(K)-A-S-H característico de geopolímeros. Estima-se que o tempo de síntese prolongado favoreceu a carbonatação e contribuiu para a formação dos carbonatos observados.

Quanto à porosidade, as amostras apresentam regiões circulares escuras que podem ser poros grandes. Essa porosidade afeta a resistência mecânica. Não foram encontradas fissuras no material, porém, um maior número de amostras seria necessário para maiores conclusões.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao se trabalhar com os ativadores hidróxidos de sódio e de potássio na confecção dos MAAs, teve-se a atenção em promover intrínseca relação ao tipo, dosagem e concentração desses ativadores em função do material de partida, o Metacaulim, pois a eficiência da ativação depende da composição química e mineralógica da matéria prima, já que o grau de finura condiciona a reação de ativação.

Em contrapartida, a razão molar utilizada precisava ser testada para se verificar a composição do material e identificar as condições de durabilidade e verificar se a resistência mecânica poderia alcançar uma otimização, pois conforme a química dos minerais zeólitos, vários limites e razões molares entre os componentes dos MAAs podem ser estabelecidos e, no caso específico da molaridade, esta deve ser controlada para aperfeiçoar as propriedades finais, tais como durabilidade e resistência mecânica.

Em geral, a razão molar dos ativadores considerada ideal é de 15 mol/l (PINTO, 2006), e conforme Davidovits (1982) pode ocorrer de 15 a 17,5 mol/l, sendo que em 2011, Davidovits ampliou essa possibilidade para 10 a 25 mol/l. O presente estudo desenvolveu produtos com a molaridade 8 e se comprovou que estes, independente do ativador alcalino utilizado (sódio ou potássio) apresentam resistência estatisticamente favoráveis, quando a cura térmica não é longa.

Para que esse material desenvolvido seja inserido em larga escala e de forma efetiva na construção civil, necessita de um processo de fabricação mais simples. Por isso, teve-se o cuidado de se considerar a síntese dos MAAs e o precursor Metacaulim por se tratar de uma pozolana cuja matéria base – o caulim – é abundante na natureza.

Tendo como foco a aplicabilidade na construção civil do material produzido, considerou-se a origem da fonte de aluminossilicato, a concentração e o tipo de ativador alcalino (Na e K), além da relação sólido/líquido da pasta como fatores que influenciam diretamente a resistência mecânica e a reologia do material. Com isso, buscou-se obter controle das propriedades do material por meio do ajuste e da dosagem necessária à sua preparação.

Com o foco ambiental, além da molaridade, buscou-se desenvolver as matrizes de MAA com temperaturas mais baixas (38,5 e 50 °C) proporcionando economia de energia e menor emissão de gases no meio ambiente, além de procurar modelar material de fácil

comercialização para aplicação na indústria de pré-moldados - blocos para vedação ou blocos intertravados.

5.1 EFEITO DO ÁLCALI

5.1.1 NaOH

- Resistência mecânica

Com base nos resultados alcançados no presente trabalho de pesquisa, foi possível concluir que o produto obtido a partir do NaOH na temperatura de 38,5 °C apresenta resistência mecânica de 19,88 MPa com idade de 3 dias. Quando permanece em cura por mais tempo, vai perdendo gradativamente desempenho, chegando a 6,16 MPa no período de cura de 91 dias.

Semelhantemente, o que foi confeccionado com o mesmo ativador e em temperatura de 50 °C também perde a capacidade mecânica no decorrer do tempo, passando de 19,45 MPa para 6,03 MPa.

A explicação para essa perda de capacidade mecânica dos MAAs em idades avançadas se dá devido à pouca cristalinidade do gel formado durante as reações e ao início da cristalização do material, como consequência de uma certa instabilidade termodinâmica dos produtos da reação amorfa.

Observou-se também que para o Sódio, a resistência média das diferentes temperaturas oscilou acima e abaixo nos diferentes tempos de cura. Entretanto, pôde-se verificar que a resistência na temperatura 50 °C, além de ser maior do que na temperatura 38,5 °C, levou a uma variação menor em torno da média comprovada pela ANOVA.

- Análise Térmica

Devido a formulações distintas associadas ao tempo de cura (3, 7, 28, 56 e 91 dias) e temperaturas (38,5 °C e 50 °C), cada produto obtido com o precursor MK e o ativador à base de sódio é único. Por isso, natural é que cada amostra apresente sua especificidade.

Generalizando, observou-se que existem intervalos de temperatura em que os materiais apresentam comportamento exotérmico (processo de cristalização), liberando calor proveniente do metacaulim que está ainda reagindo. Para esta situação, o metacaulim sofre influência do tempo de cura com o sódio e também das temperaturas envolvidas para a

confeção dos produtos, uma vez que o comportamento do material varia bastante entre os intervalos de tempo verificados na análise térmica.

Algumas situações se destacam, a exemplo dos produtos obtidos com o ativador sódio na idade de 7 dias e temperatura a 38,5 °C, em que o fluxo endotérmico de energia foi maior do que o observado na cura por 3 dias, assim como o fluxo de energia da amostra é menor quando comparado com o fluxo da amostra com 3 dias, pois o valor do fluxo de energia no final do intervalo da temperatura analisada é até 42% menor, indicando que o tempo de cura pode influenciar na capacidade de absorção de energia.

Além disso, nas temperaturas entre 466 e 628 °C o fluxo se apresenta endotérmico, o que pode ser explicado pelo equilíbrio químico entre o metacaulim e o sódio. Já a 950 °C se inicia o processo de degradação do metacaulim para a formação de mulita.

Com relação à amostra submetida a um tempo de cura de 56 dias e com temperatura de 38,5 °C, quando comparada com as amostras de 3, 7 e 28 dias, apresenta o pico endotérmico deslocado para 92 °C, diferenciando-se das amostras com menos tempo de cura.

Em materiais de construção, a propriedade de condutibilidade térmica é comumente observada para averiguar a capacidade de resistência ao calor e respectiva transmissibilidade de calor em situações como incêndios. Nesse sentido, a amplitude entre o fluxo de energia no ponto inicial e no ponto final, cuja diferença, na referida amostra, está em 19,35 mW, enquanto na amostra com 3 dias de cura a amplitude se apresenta em 4,96 mW, indicando uma capacidade menor de transmitir calor em função do tempo de cura do material.

Situações atípicas ocorreram com o produto Na sob cura de 91 dias a 38,5 °C e 50 °C. No primeiro, foi observado que a perda de massa ultrapassa o limite de 100%, gerando uma região com percentual negativo de massa. Estima-se que houve algum erro na calibração do equipamento durante o processo de preparo da amostra para análise ou a amostra oxidou a ponto de formar composto com maior massa. Entretanto, tal substância não foi detectada no DRX e, devido à limitação do uso de amostras no equipamento, não foi possível realizar o MEV desse produto.

Já no Metacaulim precursor em Na, sob cura de 91 dias a 50 °C, houve um ganho de massa, ultrapassando o limite de 100% e gerando uma região com percentual de massa negativo, o que não é possível ocorrer com o metacaulim, já que ao atingir uma temperatura próxima de 950 a 980 °C, inicia-se a degradação do metacaulim para produção de mulita.

Verificou-se, por fim, que a perda de massa associada aos produtos à base metacaulim com ativador de Na, aliado ao tempo de cura, influenciaram diretamente nas características térmicas das amostras.

- Microestrutura

As amostras desenvolvidas com o ativador sódio apresentaram bom desenvolvimento da microestrutura.

Situação atípica ocorreu com a amostra de 3 dias e 38,5 °C por apresentar fissuras, possivelmente porque a reação não estava completamente estabilizada no momento em que foi interrompida, entretanto, a resistência apresentada por ela foi significativa quando comparada aos demais produtos.

Já a amostra de 28 dias a 50 °C, devido à maior quantidade de energia que recebeu durante a síntese, apresenta uma matriz praticamente isenta de fissuras.

Assim, pode-se deduzir que o desenvolvimento das matrizes de MAA, com ativador a base de sódio, em tempo de síntese e/ou temperatura de reação favoreceram a formação de produtos de reação com matriz ligante uniforme e livre de fissuras.

5.1.2 – KOH

- Resistência mecânica

Aos 3 e 7 dias de cura as misturas com o ativador potássio não puderam ser trabalhadas porque o material não endureceu e se apresentava viscoso.

A produção obtida com a formulação do KOH a 38,5 °C apresentou desempenho mecânico de 12,47 MPa em 28 dias de idade e 6,62 MPa com a referida temperatura em 91 dias. Situação aparentemente incomum ocorreu na idade de 56 dias em que a tensão média obtida foi de 2,26 MPa. Pode-se inferir que tal situação ocorreu devido à velocidade da reação que afetou a geopolimerização, causando a precipitação do gel antecipadamente e, com isso, gerando um material mais poroso e menos resistente.

Já a resistência à compressão do produto na temperatura de 50 °C oscilou de 11,88 MPa em 28 dias, apresentando leve queda de tensão na idade de 56 dias (8,85 MPa) e chegando a 9,05 no decorrer dos 91 dias.

- Análise Térmica

A amostra analisada com a formulação de KOH, sob cura de 91 dias a 38,5 °C aponta que a partir de 600 °C, o potássio foi consumido e a amostra inicia o processo de absorção de energia, no qual o fluxo se torna endotérmico e aumenta à medida que avança para temperaturas mais elevadas. Essa perda de massa também reduz a velocidade a partir de 600

°C, indicando a possibilidade da existência de um possível plateau de transição de fase para intervalo superior a 1000 °C.

- Microestrutura

A amostra de potássio com idade de 28 dias a 50 °C apresentou matriz ligante uniforme e sem fissuras. Já o produto obtido com a idade de 91 dias exibe mudanças de fases em suas matrizes. Suspeita-se que a fase representada como escura é atribuída a carbonatos de potássio amorfos - já que o DRX detectou carbonatos apenas no sistema Na (sob forma de Trona).

Todas as amostras são assinaladas com a presença do gel ligante N(K)-A-S-H característico de geopolímeros.

5.2 EFEITO COMPARATIVO ASSOCIADO À RESISTÊNCIA DAS MATRIZES DE MAA

A conclusão que se chegou com relação as matrizes de MAA produzidas associadas ao tempo de cura, temperatura e uso da base como ativador alcalino foi:

- Tempo de cura

Levando em consideração os tempos de cura e não fazendo distinção dos ativadores alcalinos utilizados, observou-se que, em ambos, quando o tempo de cura aumenta, a resistência tende a diminuir. Isso é significativo quando se relaciona à questão ambiental porque o fator energético pode ser beneficiador.

Além disso, não existe diferença estatística entre os tempos de cura de 7 dias para NaOH e 28 dias para KOH (melhor resultado mecânico nesse tempo de cura) e 56 dias para o potássio e 91 dias para o sódio (idade que apresentaram menor resistência à compressão).

- Temperatura

Ao se comparar o desempenho mecânico entre os álcalis a base de sódio e de potássio obtidos em temperaturas semelhantes pôde-se verificar que as matrizes curadas na temperatura de 38,5°C apresentaram um comportamento de elevado desempenho mecânico nas primeiras idades - considerando-se, nesse caso específico, que o tempo de cura inicial seja de 28 dias para o potássio e 3 dias para o sódio - e foram gradativamente diminuindo a

resistência à compressão até apresentar, na idade de 91 dias, valores um tanto quanto similares (6,16 para o NaOH e 6,62 para o KOH).

Em contrapartida, ao se analisar a resistência associada apenas às duas temperaturas adotadas na pesquisa, percebe-se que os resultados para a temperatura 50 °C foram superiores à temperatura 38,5 °C. Apesar do maior consumo energético, o uso de temperatura mais alta (50 °C) maior ativação das reações químicas, o que gera um impacto positivo no desempenho dos MAAs.

No entanto, a análise realizada pela ANOVA indica que as matrizes geradas na temperatura de 50 °C possuem maior corpo do que as da temperatura 38,5°C, indicando que ocorreu uma maior variabilidade das resistências, o que, estatisticamente, favorece o uso de qualquer das duas temperaturas.

- Alkali

Com relação ao uso dos ativadores alcalinos, embora produtos com base sódio possam ser considerados ideais devido à sua disponibilidade, baixo custo e alta reatividade, observou-se que as matrizes de hidróxidos de potássio podem ser mais recomendadas para aplicações quando desenvolvidos numa temperatura maior, no caso, 50° C.

Nessa temperatura, ao se comparar o comportamento do desempenho mecânico dos produtos obtidos com os ativadores NaOH e KOH, observa-se que o potássio, como ativador alcalino, apresenta melhor atuação do que o sódio (11,88, 8,87 e 9,05 MPa para o potássio e 8,49, 7,67 e 6,03 MPa para o sódio) nos três últimos tempos de cura (28, 56 e 91 dias).

Tal comportamento ocorre porque a presença do íon K⁺ aumenta a desordem na fase gel. Com isso, o tipo de cátion do hidróxido englobado na reação pode afetar o desenvolvimento microestrutural do sistema e a tendência de dissolução é, geralmente, associada com a resistência à compressão dos MAAs.

Portanto, embora os aluminossilicatos sejam dissolvidos com mais facilidade em hidróxido de sódio do que em hidróxido de potássio, os MAAs produzidos com potássio apresentaram uma resistência à compressão mais significativa do que aqueles produzidos com sódio.

Vale ressaltar que Duxton (2006) analisou que o sódio fornece melhores valores de resistência mecânica comparados com o potássio. Este estudo demonstra que ocorreu o contrário. Entretanto, este foi realizado com temperaturas, tempos de cura e molaridade diferenciada e estes fatores podem ter provocado tal dessemelhança.

No geral, o que se observou foi que tanto a formulação com NaOH, quanto com KOH mostraram maior desempenho mecânico nas primeiras idades e foram perdendo essa competência inicial com o decorrer do tempo.

A análise estatística comprovou que, apesar das matrizes desenvolvidas com sódio apresentarem resistências superiores, a diferença da mediana entre as Bases (sódio e potássio) - encontrado na ANOVA - aparenta ser pequena o que favorece o desenvolvimento de ambos os produtos para finalidade comercial como pré-moldado.

5.3 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Típico de um trabalho pioneiro e exploratório, existem inúmeros itens que necessitam ser aprimorados e/ou mesmo estudados:

- Desenvolver retrabalho usando a formulação do KOH para entender a viscosidade apresentada nas idades de cura de 3 e 7 dias. Verificar a viscosidade plástica do material, realizar análise dos tempos de pega utilizando o método da agulha de Vicat e verificar a melhor correlação encontrada entre o tempo de pega e a razão H_2O/K_2O .

- Fixar as temperaturas adotadas neste estudo e, com elas, realizar ensaios utilizando a molaridade considerada a ideal (15 mols) para checagem de resistência do material desenvolvido.

- Rever o produto desenvolvido com a base de potássio e tempo de cura a 56 dias para entender mais efetivamente a baixa resistência à compressão nessa idade e em ambas as temperaturas (38,5 °C e 50 °C).

- Verificar situação atípica ocorrida com a análise de TGA dos produtos à base de sódio sob cura de 91 dias a 38,5 °C e também 50° C em que um perdeu massa e o outro ganhou, pois não há na literatura pesquisada informação sobre perda ou ganho de massa em função da temperatura para o metacaulim.

- Realizar estudo da reologia do material, analisando a viscosidade e tensão de escoamento da mistura, verificando o comportamento e desempenho dos produtos desenvolvidos objetivando, assim, examinar a utilização dos MAAs para uso comercial no

formato de distribuição como material ensacado, evitando o manuseio da solução alcalina, que é erosiva.

- Avaliar valores econômicos para produção em grande escala e otimizar o processo industrial.

- Por fim, sugere-se a inclusão de especialistas em química no estudo das composições químicas dos ligantes e dos ativadores, e de todos estes fenómenos de cariz químico, um tanto ou quanto desconhecidos dos especialistas em Arquitetura/Engenharia civil. Esta parceria poderá ajudar a resolver alguns problemas e limitações que este material (MAA) apresenta no momento.

REFERÊNCIAS

ABNT - Assoc. Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13279** - Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos — Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005.

ABNT - Assoc. Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15894** - Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Especifica os requisitos e os métodos de ensaios para o metacaulim destinado ao uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Rio de Janeiro, 2010.

ABNT - Assoc. Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 5738** - Concreto – Procedimento de moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas . **NBR 12653** - Materiais pozolânicos. Rio de Janeiro, 2015.

ABNT - Assoc. Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 5739** - Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2018.

AGUILAR, M. T. P.; GUMIERI, A.G.; VASSALO, E. A. S.; Caracterização Microestrutural do Geopolímero Obtido de Metacaulim Rico em Ferro. In: 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 21, 2014, Cuiabá. **Anais [...]** Cuiabá, MT, 2014. p. 598-605.

ALLEM, P. M. **Avaliação do desempenho mecânico de concreto geopolimérico com o uso de fibra de aço**. Dissertação - Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2016.

ALONSO, S.; PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin-calcium hydroxide solid mixtures: Influence of temperature, activator concentration and metakaolin /Ca(OH)₂ ratio. **Materials Letters**. 47, 55–62, (2014). Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00212-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00212-3). Acesso em: 29 set.2019.

APOLONIO, P.H. **Produção de geopolímeros usando cinza de casca de arroz como fonte complementar de sílica**. Dissertação de Mestrado Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da UFPE – Centro Acadêmico do Agreste, 2017.

ARAÚJO, Lucas et al. Desenvolvimento de geopolímeros a partir de resíduo de construção como agregado. **Anais 8º Fórum Internacional de Resíduos sólidos**. 12 -14 jun. 2017. Curitiba- PR. Disponível em: <<http://www.institutoventuri.org.br/ojs/index.php/firs/article/viewFile/371/273>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

ASTM C618-19 - Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2019. Disponível em: <<http://www.astm.org>>. Acesso em: 15 fev. 2020.

BARBOSA, V. F. F., MACKENZIE, K. J. D. AND THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. **International Journal of Inorganic Materials** 2(4): 309-317, 2000.

BARBOSA, V. F. F., MACKENZIE, K. J. D. Thermal behavior of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate **Materials Research Bulletin**, V. 38, No. 2, 2003, p. 319- 331.

BARROSO, M.D.B. **Desenvolvimento de compósitos com matriz de geopolímeros reforçados com partículas de quasicristais AlCuFe**. Tese de Doutorado pelo Programa de pós-graduação em engenharia Mecânica - Univ. Fed. Paraíba, 2009.

BENCARDINO, F.; CONDELLO, A. Innovative solution to retrofit RC members: Inhibiting-Repairing-Strengthening (IRS). **Construction And Building Materials**, Italy, v. 117, n. 1, p.171-181, 11 maio 2016.

BERNAL, S. A., MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R., PROVIS, J. L. Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends. **Construction and Building Materials**, v. 33, p. 99 – 108, 2012.

BIGNO, Izabella Castro. **Geopolímeros à base de resíduos agrícolas e agroindustriais**. Rio de Janeiro: IME, 2008. Disponível em: < <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp050916.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

BROUGH; A. R.; ATKINSON, A. Sodium silicate-based alkali-activated slag mortars. Part I. Strength, hydration and microstructure. **Cement and Concrete research**, v. 32, p.865-879, 2002.

BRUYNE, P. de. **Dinâmica da pesquisa em ciências sociais: os polos da prática metodológica**. Rio de Janeiro: Francisco Alves ed., 1991.

BURCIAGA-DÍAZ, O.; ESCALANTE-GARCÍA, J. I. Strength and durability in acid media of alkali silicate-activated metakaolin geopolymers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 7, p. 2307–2313, 2012.

BURCIAGA-DIAZ, O.; ESCALANTE-GARCIA, J. I.; MAGALLANES-RIVERA, R. X.. Resistencia a la compresión y evolución microestructural de geopolímeros base metacaolín expuestos a alta temperatura. **Rev. ALCONPAT**, Mérida, v. 5, n. 1, p. 58-73, Apr. 2015.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução**. Tradução: Sérgio Murilo Stamile Soares. 7ª edição. LTC: Rio de Janeiro, 2008.

CANEVALORO, S. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004.

CHANG, J. A study on the setting characteristics of sodium silicate-activated slag pastes. **Cement and Concrete Research**. N. 33, p. 1005-1011, 2003.

COSTA, R. M. **Estudo da durabilidade das estruturas de concreto armado**. Dissertação, Mestrado em Engenharia de Estruturas. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG 1999.

COSTA, F. C.; GODINHO D. S. S. **Estudo do efeito da temperatura em concreto álcali-ativado à base de metacaulim com adição de óxido de alumínio**. Monografia. Bacharelado em Engenharia Civil. Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC). Disponível em <http://repositorio.unesc.net/bitstream/1/5888/1/FilipeCancellierDaCosta.pdf> Acesso em 12 nov. 2020.

CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. **Fuel**, v.84, p. 2048–2054, 2005.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Effect of sodium sulfate on the alkali activation of fly ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 8, p. 589–594, 2010.

DAVIDOVITS, J. Synthesis of new high-temperature geo-polymers for reinforced plastics/composites. **Annual Pacific Technology Conference Thecnical Displays**, 4: 151-154, 1979.

DAVIDOVITS, J. Mineral polymers and methods of making them. **US Patent 4.349.386** (1982). 14 Set 1982.

DAVIDOVITS, J. Ancient and modern concretes: what is the real difference. **Concrete International**, v. 9, N. 12, p. 23-35, 1987.

DAVIDOVITS, J., Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, p. 1633–1656, 1991.

DAVIDOVITS, J. **Properties of Geopolymer Cements**. Geopolymer Institute, Alkaline Cements and Concretes, Kiev Ukraine, 1994.

DAVIDOVITS, J. **Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology**. Proceedings of the Second International Conference Geopolymère “99”, p. 9-40, Saint-Quentin, France, 1999.

DAVIDOVITS, J. **Green chemistry and sustainable development solutions**, 1, Inst. Géopolymère Saint-Quentin França, 2005.

DAVIDOVITS, J. Polymers and Geopolymers. In: DAVIDOVITS, Joseph. **Geopolymer Chemistry and Applications**. [S.I.]: Institut Géopolymère, p. 632., 2011.

DEVORE, J. L. **Probabilidade e Estatística para Engenharia e Ciências**. São Paulo: Cengage Learning Edições Ltda, 2010.

DUXTON, P. **The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers**. Thesis of Doctor of Philosophy in Engineering of Department of Chemical and Biomolecular Engineering, the University of Melbourne, 2006.

DUXSON, P et al. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal Material Science**, v. 42, n. 9, p. 2917–2933, 2007.

DUXSON, P., PROVIS, J., LUCKEY, G., VAN DEVENTER, J. The role of inorganic polymer technology in the development of “Green Concrete”. **Cement Concrete Research**, v. 37, p. 1590 – 1597, 2007.

DUXSON, P. S. W. M.; MALLICOAT, S. W.; LUKEY, G. C.; KRIVEN, W. M.; VAN DEVENTER, J. S. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 292, n. 1, p. 8–20, 2007.

EDUOK, E. I. **Thermal properties of geopolymer materials**. 2016. Dissertação de mestrado em Matemática e Física. Institutt for matematikk og naturvitskap - Universitet i Stavanger, Norway, Stavanger, 2016.

FAVIER, A.; HABERT G.; J.B. D'ESPINOSE DE LACAILLERIE; N. ROUSSEL. Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 48, p. 9-16, 2013.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, J.; PUERTAS, F. (1999) Alkali activated slag mortars. Mechanical strength behaviour. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1313-1321, 1999.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A., 2009. Propiedades y aplicaciones de los cementos alcalinos. **Rev. Ing. Construcción** 24, 213–232, 2009.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: effect of the activator. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 10, p. 1984–1992, 2005.

FOSCARINI, L. F. **Resistência ao ataque ácido de pastas geopoliméricas baseadas em metacaulim**. Dissertação. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia Civil, IMED – Complexo de Ensino Superior Meridional, Passo Fundo – RS, 2019.

GOLDONI, A. G. **Resistência à flexão e compressão em geopolímero com incorporação de nanotubos de carbono**. Dissertação Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Florianópolis, 2014.

GONÇALVES, D.K. **Síntese e caracterização de cimentos geopoliméricos comerciais**. 2016. 96 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

GRANIZO, N.; PALOMO, A.; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, A. Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, part A, p. 8975–8985, 2014.

GREUTER, F; STRUMPLER, R. **Microvaristors**: Functional Fillers for Novel Electroceramic Composites, 1999.

HARDJITO et al. Fly Ash- Based Geopolymer Concrete. Construction Material for Sustainable Development, Invited Paper, **Concrete World: Engineering & Materials**, India, p.9-12, 2004.

HINKELMANN, K.; KEMPTHORNE, O. (1994). Design and Analysis of Experiments: Introduction to Experimental Design. New York. Wiley, v. 1, 1994.

ISTUQUE, D.B. **Estudo da influência da cinza de lodo de esgoto como material não-convencional na produção de geopolímeros à base de metacaulim**. Dissertação - Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira – UNESP, 2017.

KANI, E., ALLAHVERDI, A., PROVIS, J. Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan. **Cement Concrete Composites**, v. 34, p. 25 – 33, 2011.

KHALIL, M.; MERZ, E. Immobilisation of intermediate-level waste in geopolymers. **Journal of Nuclear Materials** 2, p. 141-148, 1994.

KIRSCHNER, A.; HARMUTH, H. Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials. **Ceramics – Silicaty**, v. 48, p. 117 – 120, 2004.

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. **Minerals Engineering, Kidlington**, v. 20, n. 14, p. 1261–1277, nov. 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884214018847>. Acesso em: 18 out. 2019.

KRIVENKO, P. Alkaline Cements. In: **First International Conference on Alkaline Cements and Concretes**, K.S.T.U., p. 12-45, 1994.

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

LAURENT, V.; PAILLET, D. **Coating composition for carbon-containing products and said coating**. U.S. Patent 5.851.677 (1998). 22 Dez 1998.

LEE, N. K.; KHALID, H. R.; LEE, H. K. Synthesis of mesoporous geopolymers containing zeolite phases by a hydrothermal treatment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 229, p. 22–30, jul. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181116301081>. Acesso em: 18 out. 2019.

LI, C. ; SUN, H.; LI, L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. **Cem. Conc. Res.**, v. 40, p.1341–1349, 2010.

LIZCANO, M.; GONZALEZ, A.; BASU, S.; LOZANO, K.; RADOVIC, M.. Effects of Water Content and Chemical Composition on Structural Properties of Alkaline Activated Metakaolin-Based Geopolymers. **Journal Am. Ceram. Soc.**, v. 95, p.2169–2177, 2012.

LLOYD, R. R.; PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Acid resistance of inorganic polymer binders. 1. Corrosion rate. **Materials and Structures**, v. 45, n. 1–2, p. 1–14, 2012.

LOT A. V.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A O. Influência das Características de Metacaulins no Desempenho de Geopolímeros. **Cerâmica Industrial**, vol.20, n3, Maio/Junho, 2015, p. 35-41.

LONGHI, M. A. **Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e sílicato de sódio alternativo**. (Dissertação). Mestrado em Engenharia Civil. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

MAURI, J.; DIAS, D.P.; CORDEIRO, G.C.; DIAS, A.A. Argamassa geopolimérica: estudo da degradação por sulfato de sódio e ácido sulfúrico. **Revista Matéria**, v. 14, n.3, pp. 1039 – 1046, 2009.

MEDINA, E. A. **Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo, 2011.

MINAYO, M. C. S. **O desafio do conhecimento**. São Paulo: Hucitec, 1993.

MOHD SALAHUDDIN, M. B.; NORKHAIRUNNISA, M.; MUSTAPHA, F. A review on thermophysical evaluation of alkali-activated geopolymers. **Ceramics International**, **Kidlington**, v. 41, n. 3, p. 4273–4281, abr. 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884214018847>. Acesso em: 15 out. 2019.

MURTA, F. L. **Produção de argamassas a partir da ativação alcalina de metacaulim e de resíduo de tijolo moído por cales virgem e hidratada**. Dissertação - Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), Campos Dos Goytacazes – RJ, 2008.

NITA, C. **Utilização de pozolanas em compósitos de cimento reforçados com fibras de celulose e PVA**. Dissertação Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

PACHECO-TORGAL, F., ABDOLLAHNEJAD, Z., CAMÕES, A. F., JAMSHIDI, M., DING, Y. Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue? **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 400 – 405, 2012.

PACHECO-TORGAL, F. LABRINCHA, J. A. LEONELLI, C. PALOMO, A. CHINDAPARASIRT, P. **Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes**. Sawston, Cambridge UK: Woodhead Publishing, p. 487-518, 2015.

PAIVA, M. D. M. **Otimização e análise mecânica de pastas geopoliméricas para uso em poços sujeitos à injeção cíclica de vapor**. 2008. 173 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

PALOMO, A., GLASSER, F.P. Chemically-bonded Cementitious Materials Based on Metakaolin, **Br. Ceram. Trans. Journal**, 91, p. 107-112, 1992.

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

PALOMO, A.; KRIVENKO, P.; GARCÍA-LODEIRO, E.; MALTSEVA, O.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. **Materiales de Construcción**, v. 64, Issue 315, p. 24, 2014.

PEREIRA, D.S.T. **Concreto de cimento geopolimérico reforçado com fibras de aço para pavimentação**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro – RJ, 2006.

PERIM, J. R. **Influência do metacaulim na durabilidade de concretos usuais de mercado sujeitos à carbonatação acelerada**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil da Universidade Federal de Goiás (UFG), Goiânia – GO, 2013.

PINTO, A. T. **Introdução ao Estudo dos Geopolímeros**. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro Vila Real, 2006.

PROVIS, J. L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? **Materials and Structures**, Dordrecht, v. 47, n. 1-2, p. 11–25, Springer Nature, 5 jan. 2014.

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

PROVIS, J. L., VAN DEVENTER, J. S. J. **Alkali-Activated Materials. State-of-the-Art Report**, RILEM TC224-AAM. Springer Dordrecht Heidelberg New York London, p. 388, 2014.

PROVIS, J. L. Alkali-activated material. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 40-48, 2018.

PROVIS, J., VAN DEVENTER, J. **Geopolymers: structure, processing properties and industrial applications**. Sawston, Cambridge UK: Woodhead Publishing Ltd., 2009.

RASHAD, A. M. Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 41, p. 303–318, abr. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061812009543>. Acesso em: 24 out. 2019.

ROCHA, T. S. **Argamassas geopoliméricas com diferentes ativadores e seus comportamentos frente à elevação da temperatura**. Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), Campos dos Goytacazes – RJ, 2017.

ROVNANÍK, P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 7, p. 1176–1183, 2010.

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

SCOPEL, M. **Valorização de cinza de fundo por meio da síntese de ligantes geopoliméricos: otimização de traços em pasta e avaliação dos sistemas em argamassas**. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

SEVERO, C. G. S.; COSTA, D. L.; BEZERRA, I. M. T.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8.2, p. 55 –67, 2013a.

SEVERO, C. G. S.; LIRA, B. S.; COSTA, D. L.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. Ativação alcalina de resíduos minerais com NaOH. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8.2, p. 106-109, 2013b

SHA, W.; PEREIRA, G. B. Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement paste containing metakaolin and theoretical approach of metakaolin activity. **Cement & Concrete Composites**, v. 23, p. 455-461, 2001.

SHI, C.; JIMÉNEZ, A. F.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 41, n. 7, p. 750–763, jul. 2011.

SILVA, K. C. G. **Potencial de Ativação Alcalina de Materiais Residuais Aluminosilicosos no Desenvolvimento de Matrizes Cimentícias**. Dissertação do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica- UFPB, 2008.

SINGH, B.; ISHWARYA, G.; GUPTA, M.; BHATTACHARYYA, S. K. Geopolymer concrete: A review of some recent developments. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 85, p. 78–90, jun. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061815002834> . Acesso em: 31 out. 2019.

TORGAL, F.P.; CASTRO-GOMES, J.P.; JALALI, S. **Cimento Portland Normal Versus Ligantes Geopoliméricos: Considerações Econômicas Sobre as Implicações do Mercado do Carbono no Custo dos Betões**. Instituto Politécnico de Castelo Branco, Portugal, 2005.

TORGAL, F. P.; JALALI, S. **Ligantes obtidos por Activação Alcalina**. Edição TecMinho: Guimarães, Portugal, 2009.

TORRES-CARRASCO, M. **Reutilización de residuos vítreos urbanos e industriales en la fabricación de cementos alcalinos. Activación, comportamiento y durabilidad**. Tese (Doutorado). Madrid: Universidad Autónoma De Madrid, 2015.

VASSALO, É. A. S. **Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, 2013.

VILJOEM, H. J.; JOOSTER, B.R. **Piezoelectric sensors/actuators for use in refractory environments**. U.S. Patent 6.057.628 (2000). 02 Mai 2000.

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

XU, HUA; DEVENTER, J.S.J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. **International Journal of Mineral Processing**, v. 59, p. 247-266, 2000.

YIP, C. K. AND VAN DEVENTER, J. S. J. Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. **Journal of Materials Science** 38(18): 3851-3860, 2003.

YUAN, J., HE, P., JIA, D., YANG, C. ZHANG, Y., YAN, S., YANG Z., DUAN, X, WANG, S, ZHOU, Y. Effect of curing temperature and $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ molar ratio on the performance of metakaolin-based geopolymers. **Ceramics International** 42:16184–16190, 2016.

YUN-MING, L.; CHENG-YONG, H.; AL BAKRI, M. M.; HUSSIN, K. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. **Progress in Materials Science**, n. 83, p. 595-629, 2016.

YUNSHENG, et al. Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement. **Applied Clay Science**, v. 47, p. 271-275, 2010.

ZHANG, Hai Yan et al. Thermal behavior and mechanical properties of geopolymer mortar after exposure to elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, S. I., n. 109, p.17-24, 2016.

ZHANG, F.; ZHANG, L.; LIU, M.; MU, C.; LIANG, Y. N.; HU, X. Role of alkali cation in compressive strength of metakaolin based geopolymers. **Ceramics International**, v. 43, p. 3811-3817, 2017.

APÊNDICE A

Tabela 1 – Teste Post-Hoc para a ANOVA do Tempo de cura e Base

Tempo de cura				
Variáveis			diff	p-valor
7	-	3	-2138,05	$3,51 \times 10^{-5}$ ***
28	-	3	-2900,51	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
56	-	3	-4119,62	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
91	-	3	-3987,87	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
28	-	7	-762,45	0,246
56	-	7	-1981,56	$8,91 \times 10^{-6}$ ***
91	-	7	-1849,81	$3,56 \times 10^{-5}$ ***
56	-	28	-1219,11	0,001 ***
91	-	28	-1087,36	0,005 ***
91	-	56	131,75	0,993
Tempo de cura : Base				
7:KOH	-	3:KOH	-	-
28:KOH	-	3:KOH	-	-
56:KOH	-	3:KOH	-	-
91:KOH	-	3:KOH	-	-
3:NaOH	-	3:KOH	-	-
7:NaOH	-	3:KOH	-	-
28:NaOH	-	3:KOH	-	-
56:NaOH	-	3:KOH	-	-
91:NaOH	-	3:KOH	-	-
28:KOH	-	7:KOH	-	-
56:KOH	-	7:KOH	-	-
91:KOH	-	7:KOH	-	-
3:NaOH	-	7:KOH	-	-
7:NaOH	-	7:KOH	-	-
28:NaOH	-	7:KOH	-	-
56:NaOH	-	7:KOH	-	-
91:NaOH	-	7:KOH	-	-
56:KOH	-	28:KOH	-2076,11	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
91:KOH	-	28:KOH	-1362,37	0,06 *
3:NaOH	-	28:KOH	2351,88	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
7:NaOH	-	28:KOH	213,83	1
28:NaOH	-	28:KOH	-1097,25	0,25
56:NaOH	-	28:KOH	-1459,38	0,03 **
91:NaOH	-	28:KOH	-1909,61	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
91:KOH	-	56:KOH	713,73	0,81

3:NaOH	-	56:KOH	4427,99	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
7:NaOH	-	56:KOH	2289,93	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
28:NaOH	-	56:KOH	978,86	0,4
56:NaOH	-	56:KOH	616,73	0,91
91:NaOH	-	56:KOH	166,5	1
3:NaOH	-	91:KOH	3714,25	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
7:NaOH	-	91:KOH	1576,2	0,01 ***
28:NaOH	-	91:KOH	265,13	1
56:NaOH	-	91:KOH	-97	1
91:NaOH	-	91:KOH	-547,23	0,95
7:NaOH	-	3:NaOH	-2138,05	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
28:NaOH	-	3:NaOH	-3449,13	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
56:NaOH	-	3:NaOH	-3811,26	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
91:NaOH	-	3:NaOH	-4261,49	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
28:NaOH	-	7:NaOH	-1311,07	0,08 *
56:NaOH	-	7:NaOH	-1673,2	0,01 ***
91:NaOH	-	7:NaOH	-2123,43	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
56:NaOH	-	28:NaOH	-362,13	1
91:NaOH	-	28:NaOH	-812,36	0,66
91:NaOH	-	56:NaOH	-450,23	0,99

* significativo a 10%; ** significativo a 5%; *** significativo a 1%;

Tabela 2 – Teste Post-Hoc para a ANOVA do Tempo de cura e Temperatura.

Tempo de cura				
Variáveis			diff	p-valor
7	-	3	-2138,05	$1,85 \times 10^{-5}$ ***
28	-	3	-2900,5	$2,20 \times 10^{-16}$ ***
56	-	3	-4119,62	$2,20 \times 10^{-16}$ ***
91	-	3	-3987,87	$2,20 \times 10^{-16}$ ***
28	-	7	-762,45	0,215
56	-	7	-1981,57	$4,41 \times 10^{-6}$ ***
91	-	7	-1849,82	$1,88 \times 10^{-5}$ ***
56	-	28	-1219,12	$7,39 \times 10^{-4}$ ***
91	-	28	-1087,37	0,003 ***
91	-	56	131,75	0,992
Temperatura				
50	-	38,5	540,0815	0,011 **
Tempo de cura : Temperatura				
7:38.5	-	3:38.5	-3147,87	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
28:38.5	-	3:38.5	-2892,48	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***

56:38.5	-	3:38.5	-4729,61	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
91:38.5	-	3:38.5	-4237,63	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
3:50	-	3:38.5	-138,23	1
7:50	-	3:38.5	-1266,47	0,48
28:50	-	3:38.5	-3046,76	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
56:50	-	3:38.5	-3647,87	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
91:50	-	3:38.5	-3876,34	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
28:38.5	-	7:38.5	255,39	1
56:38.5	-	7:38.5	-1581,74	0,07 *
91:38.5	-	7:38.5	-1089,76	0,49
3:50	-	7:38.5	3009,63	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
7:50	-	7:38.5	1881,39	0,06 *
28:50	-	7:38.5	101,11	1
56:50	-	7:38.5	-500	0,99
91:50	-	7:38.5	-728,48	0,91
56:38.5	-	28:38.5	-1837,13	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
91:38.5	-	28:38.5	-1345,15	0,05 **
3:50	-	28:38.5	2754,25	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
7:50	-	28:38.5	1626	0,06
28:50	-	28:38.5	-154,28	1
56:50	-	28:38.5	-755,39	0,71
91:50	-	28:38.5	-983,87	0,35
91:38.5	-	56:38.5	491,98	0,97
3:50	-	56:38.5	4591,38	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
7:50	-	56:38.5	3463,14	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
28:50	-	56:38.5	1682,85	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
56:50	-	56:38.5	1081,74	0,22
91:50	-	56:38.5	853,27	0,55
3:50	-	91:38.5	4099,4	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
7:50	-	91:38.5	2971,16	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
28:50	-	91:38.5	1190,87	0,13
56:50	-	91:38.5	589,76	0,91
91:50	-	91:38.5	361,29	1
7:50	-	3:50	-1128,24	0,64
28:50	-	3:50	-2908,53	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
56:50	-	3:50	-3509,63	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
91:50	-	3:50	-3738,11	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
28:50	-	7:50	-1780,29	0,02 **
56:50	-	7:50	-2381,39	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
91:50	-	7:50	-2609,87	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
56:50	-	28:50	-601,11	0,9

91:50	-	28:50	-829,58	0,59
91:50	-	56:50	-228,48	1

* significativo a 10%; ** significativo a 5%; *** significativo a 1%;

Tabela 3 – Teste Post-Hoc para a ANOVA da Base e Temperatura

Tempo de cura				
Variáveis			diff	p-valor
7	-	3	-2138,05	$3,21 \times 10^{-6}$ ***
28	-	3	-2900,5	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
56	-	3	-4119,62	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
91	-	3	-3987,87	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
28	-	7	-762,45	0,145
56	-	7	-1981,57	$7,01 \times 10^{-7}$ ***
91	-	7	-1849,82	$3,21 \times 10^{-6}$ ***
56	-	28	-1219,12	$1,98 \times 10^{-4}$ ***
91	-	28	-1087,37	$1,01 \times 10^{-3}$ ***
91	-	56	131,75	0,987
Temperatura				
50	-	38,5	540,08	0,005 **
Tempo de cura : Base				
7:KOH	-	3:KOH	-	-
28:KOH	-	3:KOH	-	-
56:KOH	-	3:KOH	-	-
91:KOH	-	3:KOH	-	-
3:NaOH	-	3:KOH	-	-
7:NaOH	-	3:KOH	-	-
28:NaOH	-	3:KOH	-	-
56:NaOH	-	3:KOH	-	-
91:NaOH	-	3:KOH	-	-
28:KOH	-	7:KOH	-	-
56:KOH	-	7:KOH	-	-
91:KOH	-	7:KOH	-	-
3:NaOH	-	7:KOH	-	-
7:NaOH	-	7:KOH	-	-
28:NaOH	-	7:KOH	-	-
56:NaOH	-	7:KOH	-	-
91:NaOH	-	7:KOH	-	-
56:KOH	-	28:KOH	-2076,11	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
91:KOH	-	28:KOH	-1362,37	0,02 **
3:NaOH	-	28:KOH	2351,88	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***

7:NaOH	-	28:KOH	213,83	1
28:NaOH	-	28:KOH	-1097,25	0,11
56:NaOH	-	28:KOH	-1459,38	0,01 ***
91:NaOH	-	28:KOH	-1909,61	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
91:KOH	-	56:KOH	713,73	0,65
3:NaOH	-	56:KOH	4427,99	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
7:NaOH	-	56:KOH	2289,93	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
28:NaOH	-	56:KOH	978,86	0,22
56:NaOH	-	56:KOH	616,73	0,81
91:NaOH	-	56:KOH	166,5	1
3:NaOH	-	91:KOH	3714,25	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
7:NaOH	-	91:KOH	1576,2	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
28:NaOH	-	91:KOH	265,13	1
56:NaOH	-	91:KOH	-97	1
91:NaOH	-	91:KOH	-547,23	0,9
7:NaOH	-	3:NaOH	-2138,05	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
28:NaOH	-	3:NaOH	-3449,13	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
56:NaOH	-	3:NaOH	-3811,26	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
91:NaOH	-	3:NaOH	-4261,49	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
28:NaOH	-	7:NaOH	-1311,07	0,03 **
56:NaOH	-	7:NaOH	-1673,2	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
91:NaOH	-	7:NaOH	-2123,43	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
56:NaOH	-	28:NaOH	-362,13	0,99
91:NaOH	-	28:NaOH	-812,36	0,48
91:NaOH	-	56:NaOH	-450,23	0,97
Tempo de cura : Temperatura				
7:38.5	-	3:38.5	-3147,87	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
28:38.5	-	3:38.5	-2892,48	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
56:38.5	-	3:38.5	-4729,61	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
91:38.5	-	3:38.5	-4237,63	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
3:50	-	3:38.5	-138,23	1
7:50	-	3:38.5	-1266,47	0,34
28:50	-	3:38.5	-3046,76	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
56:50	-	3:38.5	-3647,87	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
91:50	-	3:38.5	-3876,34	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
28:38.5	-	7:38.5	255,39	1
56:38.5	-	7:38.5	-1581,74	0,03 **
91:38.5	-	7:38.5	-1089,76	0,34
3:50	-	7:38.5	3009,63	$< 2,20 \times 10^{-16}$ ***
7:50	-	7:38.5	1881,39	0,02 **
28:50	-	7:38.5	101,11	1

56:50	-	7:38.5	-500	0,98
91:50	-	7:38.5	-728,48	0,84
56:38.5	-	28:38.5	-1837,13	< 2,20x10 ⁻¹⁶ ***
91:38.5	-	28:38.5	-1345,15	0,02 **
3:50	-	28:38.5	2754,25	< 2,20x10 ⁻¹⁶ ***
7:50	-	28:38.5	1626	0,02 **
28:50	-	28:38.5	-154,28	1
56:50	-	28:38.5	-755,39	0,58
91:50	-	28:38.5	-983,87	0,22
91:38.5	-	56:38.5	491,98	0,94
3:50	-	56:38.5	4591,38	< 2,20x10 ⁻¹⁶ ***
7:50	-	56:38.5	3463,14	< 2,20x10 ⁻¹⁶ ***
28:50	-	56:38.5	1682,85	< 2,20x10 ⁻¹⁶ ***
56:50	-	56:38.5	1081,74	0,12
91:50	-	56:38.5	853,27	0,4
3:50	-	91:38.5	4099,4	< 2,20x10 ⁻¹⁶ ***
7:50	-	91:38.5	2971,16	< 2,20x10 ⁻¹⁶ ***
28:50	-	91:38.5	1190,87	0,06 *
56:50	-	91:38.5	589,76	0,85
91:50	-	91:38.5	361,29	0,99
7:50	-	3:50	-1128,24	0,5
28:50	-	3:50	-2908,53	< 2,20x10 ⁻¹⁶ ***
56:50	-	3:50	-3509,63	< 2,20x10 ⁻¹⁶ ***
91:50	-	3:50	-3738,11	< 2,20x10 ⁻¹⁶ ***
28:50	-	7:50	-1780,29	0,01 ***
56:50	-	7:50	-2381,39	< 2,20x10 ⁻¹⁶ ***
91:50	-	7:50	-2609,87	< 2,20x10 ⁻¹⁶ ***
56:50	-	28:50	-601,11	0,83
91:50	-	28:50	-829,58	0,44
91:50	-	56:50	-228,48	1

Base : Temperatura

NaOH:38.5	-	KOH:38.5	88,89	0,99
KOH:50	-	KOH:38.5	993,78	0,01 ***
NaOH:50	-	KOH:38.5	356,76	0,56
KOH:50	-	NaOH:38.5	904,89	0,01 ***
NaOH:50	-	NaOH:38.5	267,86	0,67
NaOH:50	-	KOH:50	-637,03	0,1

* significativo a 10%; ** significativo a 5%; *** significativo a 1%;

POSFÁCIO/EPÍLOGO

Chegar ao estágio do conhecimento chamado Doutorado foi realização do destino. Meu filho Dean me trouxe até ele e, conjuntamente, o tempo me trouxe aqui, pois, na adolescência ouvi de um senhor, a quem denomino patriarca, que “deverás levar deste mundo, com grande esforço ao final dos teus dias, todos os conhecimentos que aqui obtiveres” e para dá a entender que seria um contínuum, complementou: “deverás a cada dia de tua vida aumentar o teu conhecimento, estudando, desenvolvendo...”.

Esta etapa final não foi fácil: equipamentos em eterna manutenção; parcerias desacertadas e, conseqüentemente, sem colaboração; espinhos no caminho como o ouvir “cadê seu orientador?” (Que, inclusive, sempre esteve muito presente – Gratidão eterna) ou o bater forte na mesa que ficou repercutindo no meu ouvido acompanhado, simultaneamente de um outro som que parecia soar mais alto “– você não vai conseguir!”. Com tudo isso e outras demandas, a única saída foi levantar, erguer a cabeça e ponderar que mesmo sem ter bolsa, ocupada em dois trabalhos – os quais amo devotadamente -, que me ocupam os três turnos e tenho que me envolver neles por quase 90 horas na semana, poderia sim chegar aonde cheguei.

O percurso não foi somente de desapontamentos. Nele encontrei pessoas em forma de anjos. Estes, de diferentes formas (os quais cito nos agradecimentos) como os de palavras positivas, braços amigos, técnicos dedicados, de boas gargalhadas (o sofrimento também é divertido), o de sorriso cativante com o qual todos os dias passava por mim e dizia: “ainda está peneirando??” e, principalmente, os das orientações informais que me faziam sair do nevoeiro, do caminho tortuoso e retornar à trilha segura.

Sei que cresci nesse período, mas ainda tenho muito que desenvolver e nunca, jamais posso fazer isso sozinha. Sempre precisarei de pessoas, seres humanos no mais fiel sentido da palavra, e a estes não posso deixar de enaltecer, honrar e ser grata eternamente.