

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MECÂNICA DE  
GEOPOLÍMERO UTILIZANDO CAULIM DA AMAZÔNIA DESIDROXILIZADO

AMANDA MARQUES AZEVEDO

MANAUS  
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MECÂNICA DE  
GEOPOLÍMERO UTILIZANDO CAULIM DA AMAZÔNIA DESIDROXILIZADO

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia Civil da Faculdade de Tecnologia da Universidade Federal do Amazonas como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Dr. Lizandro Manzato

MANAUS  
2017

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

A994s Azevedo, Amanda Marques  
Síntese e caracterização química, física e mecânica de  
geopolímero utilizando caulim da Amazônia desidroxilizado /  
Amanda Marques Azevedo. 2017  
41 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Lizandro Manzato  
Dissertação (Engenharia Civil) - Universidade Federal do  
Amazonas.

1. geopolímero. 2. caulim. 3. metacaulim. 4. cimento  
geopolimérico. 5. caulim da Amazônia. I. Manzato, Lizandro II.  
Universidade Federal do Amazonas III. Título

**AMANDA MARQUES AZEVEDO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MECÂNICA  
DE GEOPOLÍMERO UTILIZANDO CAULIM DA AMAZÔNIA  
DESIDROXILIZADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Amazonas, como parte do requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, área de concentração Materiais e Componentes de Construção.

Aprovada em 17 de abril de 2017.

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Lizandro Manzato, Presidente.

Instituto Federal do Amazonas

Prof. Dr. João de Almeida Melo Filho, Membro.

Universidade Federal do Amazonas

Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches, Membro Externo.

Universidade Federal do Amazonas

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por me dar saúde e me permitir essa oportunidade.

A minha família por todo suporte, por me incentivar e me ensinarem a importância dos estudos.

Ao Prof. Lizandro Manzato pela orientação, respeito, compreensão e apoio na realização deste trabalho.

Ao Prof. João Almeida pela parceria, apoio e atenção.

A amiga de pesquisa Gleicy Portela que por tantas vezes me auxiliou com dedicação e prontidão.

Aos amigos de laboratório Wanison Pessoa, Renato Júnior e Mitsuo Lopes que muito me auxiliaram nos ensaios.

A amiga Géssica Batista pela troca de experiências em geopolímeros.

A amiga Fabiana Riva pelo apoio na busca de referências.

Ao Danilo Machado pela amizade e por ter acreditado em minha capacidade profissional.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo apoio financeiro.

A Faculdade de Rondônia - FARO por aproximar o aprendizado.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas – IFAM, Campus Manaus Distrito Industrial, por permitirem a utilização de seus laboratórios.

A Universidade Federal do Amazonas – UFAM por oferecer oportunidades de aperfeiçoamento.

E a todos que de alguma forma me auxiliaram na execução deste trabalho, meu muito obrigada!

## RESUMO

Os geopolímeros fazem parte de uma classe de materiais com propriedades cimentícias, materiais que possam ser produzidos através de matérias-primas de baixo custo, com pouco gasto energético e principalmente com baixa emissão de gases tóxicos para a atmosfera. Este estudo obteve características químicas e físicas e propriedades mecânicas do cimento geopolimérico à base de metacaulim oriundo do caulim da Amazônia. Os resultados apresentaram resistência à compressão de até 61,4 MPa após 28 (vinte e oito) dias e levaram a conclusão sobre o tempo necessário de calcinação para se obter o melhor metacaulim que fora de 750°C por 6 h, apesar de sua desidroxilação ocorrer em torno de ~530°C. Outro aspecto importante para se obter uma boa resistência a compressão e aliar a granulometria e a fase amorfa do metacaulim, os melhores resultados foram apresentados por geopolímeros produzidos a partir de metacaulim com menor granulometria. O metacaulim produzido pelo caulim oriundo da Amazônia mostrou-se um aluminossilicato precursor nobre para aplicação para síntese de geopolímeros.

*Palavras Chaves: Geopolímero; caulim; metacaulim*

## ABSTRACT

Geopolymers are part of a class of materials with cementitious properties, materials that can be produced through low cost raw materials, with low energy expenditure and mainly with low emission of toxic gases into the atmosphere. This study obtained chemical and physical characteristics and mechanical properties of the metacaulim geopolymer cement from Amazonian kaolin. The results showed compressive strength of up to 61.4 MPa after 28 (twenty eight) days and concluded the necessary time of calcination to obtain the best metacaulim that was 750°C for 6 hours, despite its dehydroxylation around ~530° C. Another important aspect is to obtain a good compressive strength and to combine the granulometry and the amorphous phase of the metakaolin. The best results were that obtained by geopolymers produced from metakaolin with smaller granulometry. The metakaolin produced by Amazonian kaolin proved to be a noble precursor for geopolymer's applications.

*Keywords: Geopolymer; kaolin; Metakaolin*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Número de publicações sobre geopolímeros nos últimos dez anos.....	10
Figura 2. Estrutura da caulinita. ....	14
Figura 3. O processo de desidroxilação do caulim. ....	15
Figura 4. Esquema típico do processo de geopolimerização. ....	18
Figura 5. Esquema ilustrativo da Lei de Bragg.....	19
Figura 6. Técnicas de análise Térmica. ....	21
Figura 7. Mufla utilizada na calcinação do caulim.....	21
Figura 8. Processo de obtenção do metacaulim.....	22
Figura 9. Processo de obtenção do geopolímero.....	23
Figura 10a. Materiais para preparo do silicato de potássio.....	23
Figura 10 b. Silicato durante o processo de esfriamento a temperatura ambiente.....	23
Figura 11a. Misturador centrífuga planetário utilizado para sintetização do geopolímero.....	24
Figura 11b. Após lançamento do geopolímero nos corpos de prova.....	24
Figura 11c. Corpos de prova fechados durante a cura do geopolímero.....	24
Figura 12. Espectrômetro utilizado para obtenção das composições químicas quantitativas...	25
Figura 13a. Difratorômetro Bruker utilizado na caracterização dos materiais.....	25
Figura 13b. Amostra de geopolímero moída e compactada no porta amostra.....	25
Figura 14a. Máquina universal de ensaios EMIC.....	26
Figura 14b. Corpo de prova durante ensaio de resistência à compressão simples.....	26
Figura 15. Curva da análise STA do caulim.....	28
Figura 16. Difratorograma do Caulim e Metacaulim .....	31
Figura 17. Resultados do ensaio das RCS das amostras calcinadas a 530°C.....	33
Figura 18. Resultados do ensaio das RCS das amostras calcinadas a 750°C.....	33



## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1. Proporção dos precursores, em massa, para a confecção dos geopolímeros. ....	25
Tabela 2. Análise química dos precursores, em teor de óxidos. ....	29
Tabela 3. Resultados da RCS para os corpos de prova calcinados a 530°C. ....	31
Tabela 4. Resultados da RCS para os corpos de prova calcinados a 750°C. ....	33

## SUMÁRIO

1.1. Contextualização .....	10
1.2. Objetivos e Motivação .....	12
1.3. Estrutura da Dissertação .....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1. Metacaulim (Caulim) .....	14
2.2. Desidroxilação do Caulim.....	15
2.3. Geopolímeros .....	16
2.3.1. Mecanismos de Geopolimerização.....	16
2.4. Técnicas de Caracterização .....	18
2.4.1. Difração de Raios X (DRX) .....	18
2.4.2. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF) .....	19
2.4.3. Análise Térmica.....	20
2.4.4. Resistência à Compressão Simples (RCS) .....	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	22
3.1. Descrição dos Materiais.....	22
3.1.1. Metacaulim (MK).....	22
3.1.2. Sílica (SiO <sub>2</sub> ).....	23
3.1.3. Hidróxido de Potássio (KOH) .....	23
3.1.4. Fonte de Cálcio .....	23
3.2. Preparação do Geopolímero .....	23
3.3 EDXRF .....	26
3.4 DRX.....	26
3.5 Resistência à Compressão Simples (RCS) .....	27
3.6 Análise Térmica.....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	29
4.1. Análise Química por EDXRF .....	29
4.2. Análise Térmica (TG, DTG e DSC) .....	30
4.3. Análise DRX.....	30
4.4. Análise da RCS.....	31
5. CONCLUSÕES .....	36
Referências.....	37

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Contextualização

Davidovits, cientista francês, criou e aplicou o termo "geopolímero" em 1979 para representar uma espécie de polímero inorgânico com os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  sendo as unidades estruturais [1]. Em geral, os geopolímeros, como uma classe de polímero inorgânico, são formados por reação entre uma solução alcalina (por exemplo, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e silicato de sódio) e uma fonte de aluminossilicato (por exemplo, metacaulim, pozolana e escórias) [2].

Nos últimos anos, a produção e o estudo dos geopolímeros aumentaram exponencialmente, sendo mais de 1.560 artigos publicados nos últimos dez anos, conforme figura 1 [3]. Esse interesse dar-se-á porque podem ser usados como uma alternativa econômica viável para polímeros orgânicos e cimentos inorgânicos em diversas aplicações, tais como aplicações militares [4], revestimento resistente ao fogo [5-9], isolamento térmico [10-13], painéis de parede [14, 15] entre outras. Este interesse é devido à sua estabilidade térmica, excelente resistência mecânica, e durabilidade a longo prazo. Além disso, os primeiros pesquisadores demonstraram que os geopolímeros são baratos de produzir e podem ser produzidos a partir de um grande número de minerais e subprodutos industriais, incluindo a incluindo a pozolana [16, 17], minerais de aluminossilicato naturais [18], metacaulim [19-23], cinzas volantes [24-26], escória de alto-forno granulada [27, 28]. Além disso, são materiais ecológicos do ponto de vista da redução dos efeitos estufa causados pela emissão de  $\text{CO}_2$  quando comparado a produção de cimento Portland [29, 30].

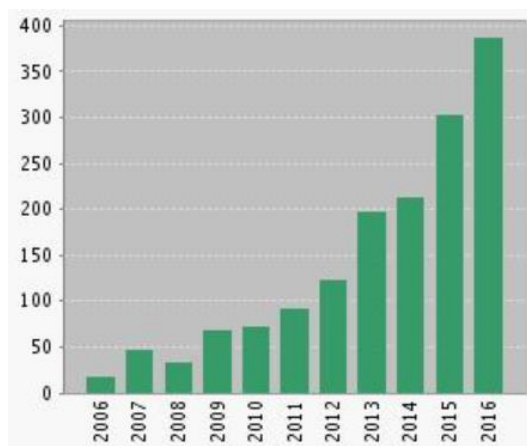


Figura 1. Número de publicações sobre geopolímeros nos últimos dez anos [3].

A composição química do geopolímero é semelhante aos materiais zeolíticos naturais, mas a microestrutura é amorfa em vez de cristalina [18, 31]. Os geopolímeros possuem estruturas silico-aluminato tridimensionais amorfas a semicristalinas consistindo em tetraedros ligados de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  compartilhando todos os átomos de oxigênio, que podem ser designados com [32, 33]:

- i)  $(-\text{Si-O-Al-})$  ( $\text{Si/Al} = 1$ ) que chamamos de sialato, duas moléculas de sialato se condensam para formar o dissialato, e três moléculas se condensam para formar o trissialato de estrutura hexagonal.
- ii)  $(-\text{Si-O-Al-O-Si-O-})$  ( $\text{Si/Al} = 2$ ) temos o sialato-siloxo que pode ser linear, mas mais provavelmente de forma triangular. Duas moléculas se condensam formando o di(sialato-siloxo) ou tri(sialato-siloxo).
- iii)  $(-\text{Si-O-AlO-Si-O-Si-O-})$  ( $\text{Si/Al} = 3$ ) temos o sialato-dissiloxo ou sialatodissiloxo no formato quadrado ou sialato-dissiloxo com formato de triângulo com o grupo lateral Si-O.
- iv) ( $\text{Si/Al} > 3$ ) introduzimos a ligação sialato entre as cadeias de polissiloxo obtendo a ligação Si-O-Al.

Existe também uma fórmula empírica para matriz de geopolímeros [34, 35]:

$$M_n \{-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2-\} \cdot w\text{H}_2\text{O}$$

onde M é um cátion alcalino ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ); n é o grau de polimerização; z é a razão de Si/Al até 300; w é o grau de hidratação.

Vale ressaltar que geopolímeros exibem propriedades diferentes: ( $\text{Si/Al} \leq 3$ ) resultam em redes rígidas tridimensionais reticuladas e propriedades rígidas e frágeis (como cimentos e cerâmicas); ( $\text{Si/Al} > 3$ ) resulta em redes 2-D e estruturas poliméricas ligadas linearmente com propriedades adesivas e de borracha, respectivamente. Em geral, a geopolimerização é um processo multifásico complexo, compreendendo uma série de reações de reorientação-solidificação de dissolução [13, 20, 21]:

- (1) A geração de espécies reativas ou ativação alcalina, que é a dissolução de fases amorfas (por exemplo, aluminossilicato) por álcali para produzir sílica e alumina reativas pequenas;
- (2) Reorientação, que é o transporte ou orientação ou condensação de íons precursores em oligómeros; e

(3) A reação de fixação efetiva, que é o processo de policondensação que conduz à formação de polímeros de aluminossilicato amorfo a semicristalino.

No entanto, estas três etapas podem sobrepor-se uma à outra e ocorrem quase simultaneamente, tornando assim difícil isolar e examinar cada uma delas separadamente [31].

## 1.2. Objetivos e Motivação

Um extenso trabalho sobre a pesquisa de geopolímeros tem sido conduzido até o presente momento. Tal como sugerido por investigadores anteriores, devem ser feitos mais esforços para investigar os geopolímeros utilizando diferentes matérias-primas e síntese a temperatura ambiente. Portanto, esta dissertação focou no desenvolvimento de geopolímero utilizando um minério composto de silicatos hidratados de alumínio, o caulim, abundante na região amazônica. Os seus principais objetivos são:

- i) Realizar caracterizações químicas dos elementos secos do geopolímero através de espectroscopia de fluorescência de raios x por dispersão de energia, físicas e mineralógicas do metacaulim oriundo do caulim da Amazônia através dos ensaios de análise térmica e difração de raios x;
- ii) Avaliar o potencial do metacaulim obtido como matéria prima na fabricação da pasta geopolimérica através de ensaio de resistência à compressão simples; e
- iii) Comparar os resultados obtidos com a pasta geopolimérica com às pasta cimentícia à base do cimento Portland.

A maior parte da crosta terrestre, em torno de 65%, consiste de materiais à base de Si-Al [36]. O caulim, mineral não metálico de cor branca cuja composição química aproxima-se de  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , é um dos mais importantes e provavelmente um dos seis minerais mais abundante do topo da crosta terrestre [37]. As reservas mundiais de caulim são bastante abundantes e de ampla distribuição geográfica. O Brasil detém 28% dessas reservas, onde 63,5% está no Estado do Amazonas [38]. Outro aspecto que motiva o uso desse recurso mineral é que a jazida encontra-se em uma zona desmatada e degradada [39].

A principal característica do caulim amazônico é sua granulometria fina e baixas concentrações de minerais acessórios por se tratarem de caulins secundários (sedimentares) [40]. No entanto, na parte superior da formação argilosa encontram-se caulins primários que se formam *in situ* pela ação do intemperismo favorecido pelo clima amazônico [41]. O

beneficiamento do caulim através de calcinação pode produzir o metacaulim, material este utilizado na produção de geopolímeros.

Assim, a motivação desta dissertação pode ser resumida da seguinte forma:

- i) Valorizar recurso mineral amazônico;
- ii) Apresentar um estudo preliminar da viabilidade do uso do caulim amazônico como material precursor na síntese de geopolímeros.
- iii) Aplicações potenciais dos geopolímeros sintetizados na construção civil.

### **1.3. Estrutura da Dissertação**

A organização do presente trabalho foi feita em 6 (seis) capítulos. No capítulo 1 (um) é apresentada uma introdução, onde é descrito a motivação para a sua realização, objetivos a serem discutidos, delimitação do estudo e estruturação do trabalho.

No segundo capítulo, é apresentada a revisão de bibliografia, mostrando um breve histórico, e também definições interessantes ao tema.

No capítulo 3 (três), é apresentada o método e os materiais utilizados para a elaboração do trabalho.

No capítulo 4 (quatro), são relatados e debatidos os resultados.

No quinto capítulo, é apresentada a conclusão baseada nos resultados esperados, mostrados no capítulo anterior.

No Capítulo 6 (seis), são apresentadas as referências bibliográficas e as normas utilizadas para a elaboração deste trabalho.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Metacaulim (Caulim)

O termo caulim ou “china clay” deriva da palavra chinesa Kauling (colina alta) e se refere a uma colina de Jauchau Fu, ao norte da China, onde o material é obtido, há muito tempo. Entende-se por caulim, o material formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita [42]. A caulinita é um mineral de argila 1:1 (Figura 2) com a composição química  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , o que significa que cada partícula tem uma camada de sílica tetraédrica e uma camada de alumina octaédrica, onde sua composição teórica é 46.54%  $\text{SiO}_2$ , 39.5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 13.96%  $\text{H}_2\text{O}$  [43, 44]. Embora o mineral caulinita seja o principal constituinte do caulim, outros elementos além do alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio acham-se geralmente presentes. A composição química do caulim é usualmente expressa em termos de óxidos dos vários elementos, embora eles possam estar presentes em forma mais complicada e por vezes desconhecida [45].

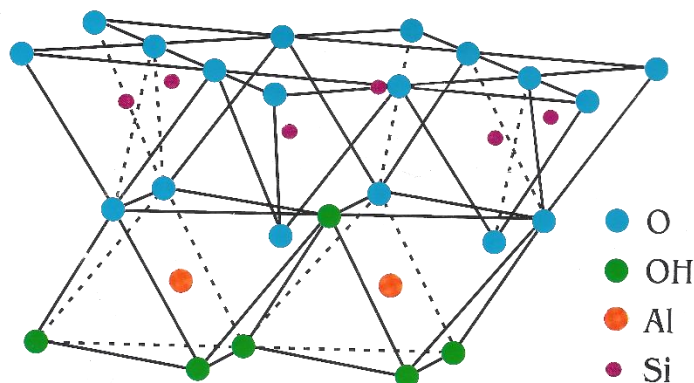


Figura 2. Estrutura da caulinita [46].

O metacaulim é uma forma desidroxilizada da caulinita mineral associada à reação:  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  [47]. Entre 100 - 200°C, as caulinitas perdem a maior parte da sua água absorvida. Na gama de 500 - 800°C, as caulinitas tornam-se calcinadas pela perda de água através da desidroxilação. A desidroxilação do caulim em metacaulim é um processo endotérmico devido à grande quantidade de energia necessária para remover os íons de hidroxila ligados quimicamente, que rompe a estrutura cristalina produzindo uma fase de transição com elevada área superficial. O metacaulim é um material altamente pozolânico e reativo (sílica e alumina amorfa em forma reativa), o que favorece seu uso na síntese de

geopolímeros [48]. A queima a temperatura mais elevada provoca a recristalização em mulita e quartzo [49].

O método para calcinação do caulim, relatado por Davidovits é simples, em seus estudos calcinou o caulim a 750 – 800°C por 6 horas, temperatura que considera ideal. Relata ainda, que, temperaturas entre 550 – 650°C ou maiores que 900°C, provocam um déficit na desidroxilação [50]. Quando calcinadas em temperaturas maiores 1000 – 1100°C, o material resultante ser à composto em grande quantidade de mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SiO}$ ). O processo de desidroxilação do caulim passando pelo metacaulim pode ser descrito na figura 3.

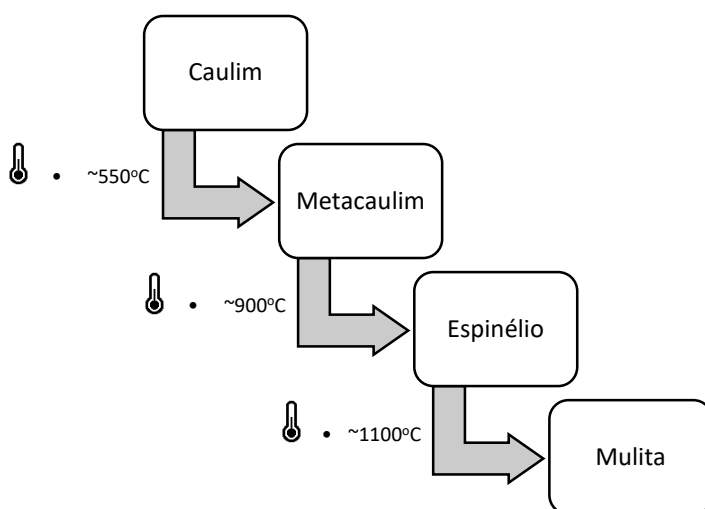


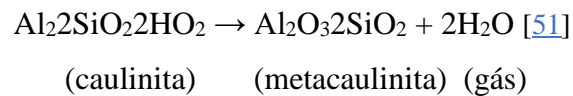
Figura 3. O processo de desidroxilação do caulim, adaptado de [50].

## 2.2. Desidroxilação do Caulim

O processo de desidroxilação do caulim ocorre de forma progressiva convertendo a estrutura de combinação do alumínio com o oxigênio, anteriormente ao processo considerada uma fase estável de geometria octaédrica (com grupos de hidroxilas no centro) em uma fase instável de geometria tetraédrica com átomos de oxigênio nos vértices que irá aumentar a capacidade de combinação ao alumínio, desta forma o caulim transformado em metacaulim poderá ser ativado alcalinamente. A caulinita distingue-se por apresentar duas lâminas justapostas, tetraédricas de silício e octaédricas de alumínio. A lâmina octaédrica, em fase estável, apresenta o alumínio em coordenação com 2 átomos de oxigênio e 4 de hidroxilas e ao ser aquecido e instabilizado obtém-se a desidroxilação e modifica-se a tetraédrica em sua maioria e parcialmente pentaédrica. A desidroxilação da caulinita



ocorre na faixa de temperatura entre 500° C e 850° e em sua fase inicial a 500° C, apresenta a seguinte fórmula:



A caulinita perderá água e originará uma estrutura amorfa, a metacaulinita. Com a elevação da temperatura ocorrerá uma recristalização da fase amorfa da metacaulinita transformando em epitnélio, fase cristalina intermediária, até a transmutar para mulita [51].

### 2.3. Geopolímeros

O cientista francês, Joseph Davidovits, inventou e usou pela primeira vez o termo, geopolímero, a base de compostos constituídos por Al e Si, que são simultaneamente elementos essenciais [20]. Como devemos considerar geopolímeros? Eles são um novo material, um novo cimento para concreto [52]. Embora existam terminologias diferentes o termo, "geopolímero" é o nome geralmente aceito para esta tecnologia.

Faz mais de 35 anos que Davidovits publicou o primeiro artigo sobre um geopolímero [53]. Por outro lado, a ciência do geopolímero tem sido estudada há quase 4 décadas, mas foi pouco investigada nos 20 primeiros anos. Durante o período de 1979 a 1999, existem cerca de 91 publicações, somando artigos em periódicos e patentes, bem como apenas uma conferência (Geopolymer 99) onde foram publicados artigos correlatos a geopolímeros e geopolimerização [33]. Entretanto, houve um crescimento mundial na pesquisa de geopolímeros nos últimos 10 anos [54]. Por exemplo, a China produziu aproximadamente 135 artigos científicos sobre a ciência e tecnologia envolvendo geopolímeros no ano de 2010. Esse crescimento deve-se a variedade de aplicações potenciais envolvendo geopolímeros, que incluem materiais resistentes ao fogo, artefatos de pedra decorativos, isolamento térmico, materiais de construção de baixa tecnologia, ladrilhos, peças refratárias, cimentos e concretos, compósitos para reparação, sistemas de resina de alta tecnologia, contenção de resíduos radioativos e tóxicos, decoração, património cultural, arqueologia e história das ciências [52].

#### 2.3.1. Mecanismos de Geopolimerização

A geopolimerização é um processo exotérmico que é realizado através de oligómeros que são as estruturas unitárias fundamentais para a construção da macromolecular

tridimensional [55]. Para Davidovits a geopolimerização poderia ser considerada análogo a síntese de zeólito. Em outras palavras, a química envolvida na geopolimerização é próxima da síntese de zeólito, embora a microestrutura do geopolímero seja amorfa a semicristalina em vez de cristalina. Em geral, a geopolimerização envolve uma série de processos incluindo a dissolução, a reorientação e a solidificação tal como ilustrado na figura 4 (Davidovits 1991, Buchwald et al., 2004, Duxson et al., 2005, 2007).

Durante o passo de dissolução, as espécies Si e Al são produzidas quando as matérias-primas Si-Al entram em contato com a solução alcalina. A extensão da geração de Si e Al dependia dos seguintes aspectos: concentração da solução alcalina, cátion do material alcalino (por exemplo,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) em solução alcalina, taxa de mistura e tempo e as propriedades intrínsecas (Por exemplo, estrutura e composição) de matérias-primas Si-Al. Acredita-se que, de todos estes fatores declarados, a concentração de soluções alcalinas e as propriedades intrínsecas das matérias-primas de Si-Al são dominantes.

Durante todo o passo de reorientação, as espécies de Si e Al dissolvidas (por exemplo,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ) são difundidas nos oligômeros. Além disso, os oligômeros na fase aquosa formam redes relativamente grandes por condensação, resultando na formação de um gel. Entretanto, a lixiviação adicional de espécies reativas de Al e Si a partir das matérias-primas está a ocorrer quando os  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  são dissolvidos na superfície dos materiais Si-Al de fonte são removidos. O tempo e a intensidade da agitação são os principais fatores para esta etapa. Um período de lixiviação mais prolongado e uma agitação mais intensa podem remover, no máximo, as espécies de Si e Al dissolvidas da superfície das matérias-primas e romper cnicamente a barreira entre a superfície da partícula de Si-Al e a fase de gel de modo a acelerar a reorientação das espécies Al e Si.

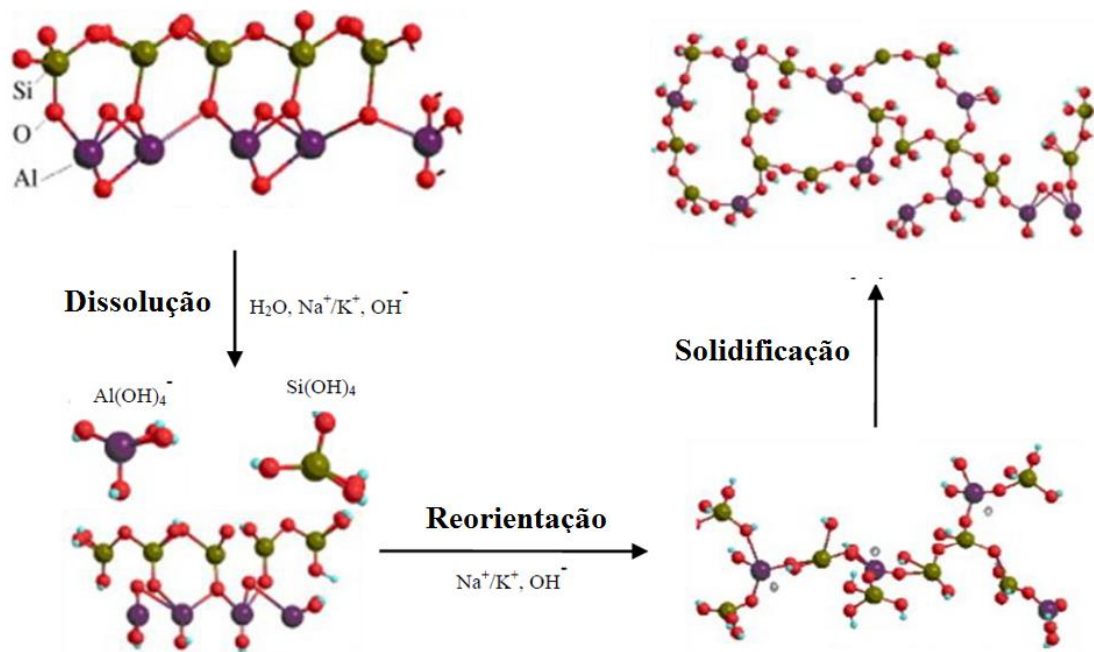


Figura 4. Esquema típico do processo de geopolimerização, adaptado de [56].

No passo de solidificação, o sistema de gelificação continua a rearranjar-se e reorganizar-se, à medida que a conectividade da rede de gel aumenta, resultando na rede de aluminossilicato tridimensional amorfo ou semicristalino comumente atribuída ao geopolímero. Nesta fase, a temperatura e a circulação de ar são dois fatores principais que determinam as propriedades dos produtos geopoliméricos finais [18]. É necessário salientar que não há uma ordem específica para estas três grandes etapas. Em outras palavras, ocorrem simultaneamente [31]. Por exemplo, durante o passo de solidificação, tanto a dissolução como a reorientação estão a acontecer de forma concomitante.

## 2.4. Técnicas de Caracterização

### 2.4.1. Difração de Raios X (DRX)

No estudo dos minerais argilosos, as técnicas instrumentais para a identificação de materiais cristalinos e quase cristalinos de grão fino estão entre as formas mais úteis de se obter uma apreciação da variabilidade mineral argilosa [57]. Métodos de DRX são os mais poderosos e comumente usados como eles fornecem informações sobre as dimensões básicas de cristal,

composição química, tamanhos de cristalito e sequências de empilhamento. As técnicas DRX também são usadas para quantificar a abundância mineral em materiais [58].

Os raios X são eficazes para a análise de estruturas de cristais porque os seus comprimentos de onda de cerca de 1 Å são da mesma ordem que o espaçamento de planos atômicos em materiais cristalinos [58]. A interpretação mais usada de DRX é a analogia da reflexão de Bragg, figura 5, que descreve a unicidade de DRX em termos de reflexão de raios X por planos de átomos em minerais. A expressão mais comum da Lei de Bragg é mostrada abaixo [59]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X,  $d$  é a distância entre planos atômicos paralelos,  $\theta$  é o ângulo entre raios incidentes e planos atômicos paralelos, e  $n$  é um inteiro. A interferência construtiva ocorre quando as ondas dispersas satisfazem esta equação. Os valores de  $d$  e o número e tipos de átomos em cada plano são únicos para cada mineral [59]. Como cada mineral tem seus espaçamentos específicos de planos interatômicos em três dimensões, os ângulos em que a difração ocorre pode ser usado para identificação.

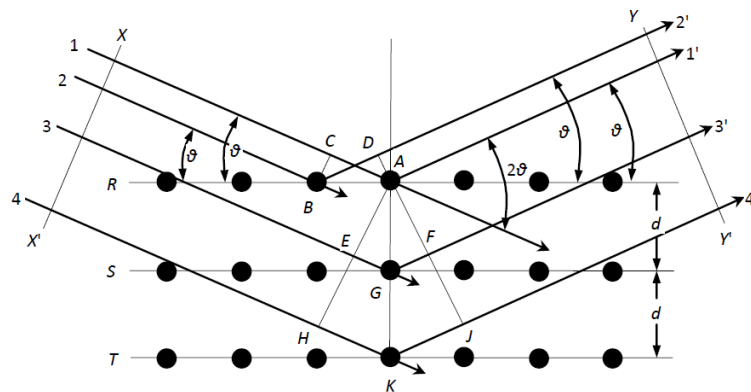


Figura 5. Esquema ilustrativo da Lei de Bragg, adaptado de [59].

#### 2.4.2. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF)

EDXRF é uma técnica analítica que usa a interação de raios X para determinar a composição elementar de um determinado material. Pode ser usada com sólidos e líquidos, e na maior parte dos casos é não-destrutiva. Tipicamente, todos os elementos desde o sódio (Na) até ao urânio (U). As concentrações podem ir desde ppm até percentagens elevadas e os limites de detecção dependem do elemento e da matriz da amostra, mas regra geral, os elementos mais pesados possuem limites mais elevados. Os avanços recentes da tecnologia de raios X têm levado ao desenvolvimento de instrumentos capazes de análises de elevada resolução espacial, os quais são adaptados por investigadores e analistas de áreas muito diversas [60].

A fluorescência de raios X é uma técnica quantitativa a altura do pico para qualquer elemento está diretamente relacionada com a concentração desse elemento na amostra. Assim, a fracção de um certo elemento pode ser determinada conhecendo a respectiva intensidade de fluorescência de raios X. Neste sistema, a análise quantitativa é conduzida usando o método de padrões fundamentais. Sabendo o tipo e propriedades de todos os elementos que constituem a amostra, é possível calcular teoricamente a intensidade dos raios X característicos. Utilizando este método, a composição de uma amostra pode ser extrapolada pela intensidade dos raios-X de fluorescência para cada elemento. O software, consoante os elementos, estabelece as condições de aquisição mais favoráveis, e, faz variar a energia dos fótons incidentes [61].

### **2.4.3. Análise Térmica**

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada [62]. A figura 6 apresenta as técnicas de caracterizações térmicas. Estas técnicas permitem obter informações com respeito à: variação de massa, estabilidade térmica; água livre e; água ligada; pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas, etc. [63].

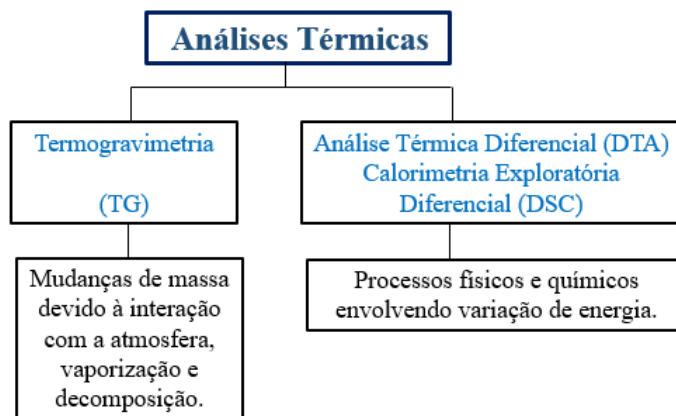


Figura 6. Técnicas de análise Térmica.

#### 2.4.4. Resistência à Compressão Simples (RCS)

O RCS é o método que determina a resistência à compressão de corpos-de-prova elaborados com argamassa de cimento Portland preparada por um misturador mecânico e compactada manualmente em um molde. Após moldados os corpos-de-prova serão mantidos em atmosfera úmida para cura inicial, em seguida desmoldados e submetidos à cura em água saturada de cal até a data de ruptura. Na data prevista realiza-se o rompimento para determinação da resistência à compressão. [64]

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Descrição dos Materiais

##### 3.1.1. Metacaulim (MK)

Neste trabalho utilizou-se o caulim proveniente do km 46 da rodovia BR-174. O caulim, in natura, foi macerado com o auxílio de um bastonete, em um almofariz de porcelana para se obter um pó com maior homogeneidade. Após o procedimento de maceração colocou-se, o caulim, em uma estufa, da marca Cienlab, por um período de 24 horas a uma temperatura de 105°C para retirada da umidade. Após processo de secagem o material foi calcinado num forno mufla, da marca GP Científica, figura 7 a uma temperatura de 530°C e 750°C por um período de 6 horas para obtenção do metacaulim [50].



Figura 7. Mufla utilizada na calcinação do caulim.

Por fim, o metacaulim obtido fora submetido ao processo de moagem, em moinho de bolas, por um período de 4 horas e passado na peneira de 100 mesh, 200 mesh, e 325 mesh. Para elucidar o processo de obtenção do metacaulim tem-se a figura 8.

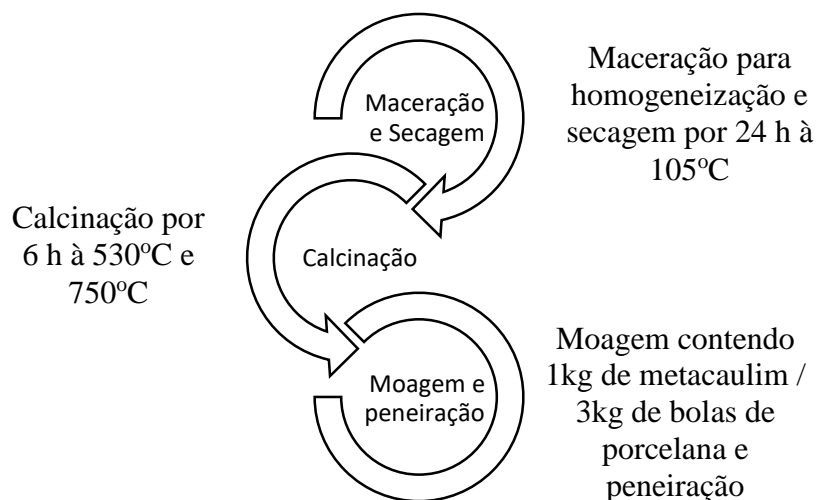


Figura 8. Processo de obtenção do metacaulim.

### 3.1.2. Sílica (SiO<sub>2</sub>)

A sílica utilizada nesta pesquisa fora doada pela empresa Elkem Materials South América Ltda. A microsílca Grade 920 é amorfa e segundo o fabricante seu tamanho de partícula é de 80% < 5 µm com morfologia esférica.

### 3.1.3. Hidróxido de Potássio (KOH)

O hidróxido de potássio (na forma de lentilhas brancas; P.A. 85%), marca Mawin, fora utilizado como ativador alcalino na formulação do geopolímero.

### 3.1.4. Fonte de Cálcio

Foi usado CPIII 40RS fornecido pela empresa Mizu, localizada no polo industrial de Manaus (PIM) como fonte de cálcio para síntese do geopolímero. A escolha do CP tipo III 40RS deu-se pelo alto teor de cálcio em sua composição, em torno de 60%, que acelera a pega do geopolímero [66].

## 3.2. Preparação do Geopolímero

A proporção de mistura de argamassa geopolimérica foi determinada através de tentativas de misturas de forma que, o geopolímero obtivesse trabalhabilidade no momento da



moldagem dos corpos de provas para o ensaio de compressão. A preparação das misturas seguiu, parcialmente, alguns métodos estabelecidos [32, 65-67], na seguinte sequência, conforme figura 9:

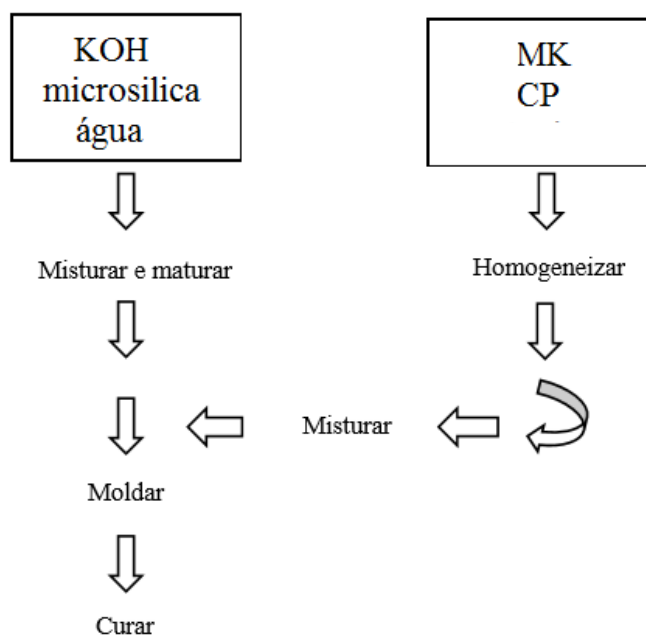


Figura 9. Processo de obtenção do geopolímero.

- i) Preparação do silicato, mistura do KOH, H<sub>2</sub>O e SiO<sub>2</sub> até a obtenção de um líquido escuro homogêneo (figura 10a); Deixou-se descansar por 24 h (figura 10b);



Figura 10. Materiais para preparo do silicato de potássio (a). Silicato durante o processo de esfriamento a temperatura ambiente (b).

- ii) Misturar os pós precursores, MK e CP, por 3 min de forma manual;

- iii) Adicionar aos poucos o silicato, na mistura dos pós precursores, e homogeneizar por cerca de 4 minutos utilizando um misturador mecânico (figura 11 a);
- iv) Moldar os corpos de prova para ensaio de compressão (figuras 11 b).
- v) Manter os corpos de prova em temperatura ambiente (figura 11 c).
- vi) Desmoldar após 24 horas.

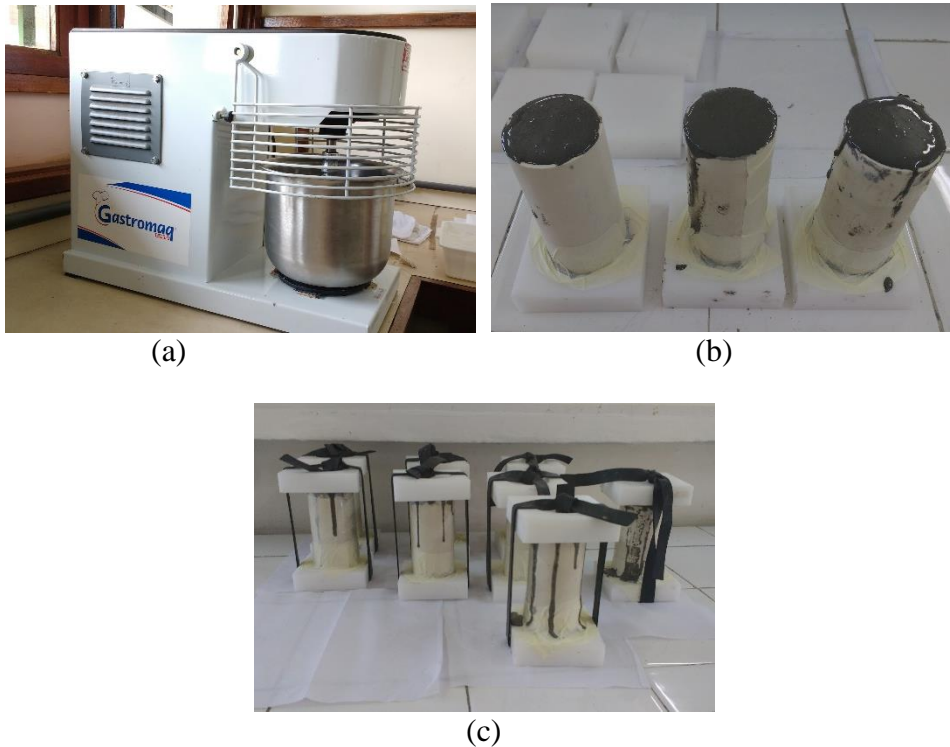


Figura 11. Misturador centrífuga planetário utilizado para síntese do geopolímero (a). Após lançamento do geopolímero nos corpos de prova (b). Corpos de prova fechados durante a cura do geopolímero (c).

A proporção, em massa, de cada componente empregado na preparação do geopolímero (GPXXX-Y, onde XXX = 530 (530°C) ou 750 (750°C) MK; Y peneiras 1 (325 mesh) ou 2 (200 mesh) ou 3 (100 mesh)) encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1. Proporção dos precursores, em massa, para a confecção dos geopolímeros.

Amostra	Precusores		Ativadores		
	MK	CP	KOH	H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>
GP530-1					
GP530-2					
GP530-3					
GP750-1	1,00	0,55	0,82	0,73	0,56
GP750-2					
GP750-3					

### 3.3 EDXRF

Utilizou-se a EDXRF para determinar a composição elementar dos materiais precursoros. Estas análises foram realizadas em um espectrômetro de bancada da marca PANalytical, modelo EPSILON 3<sup>x</sup>, adequado para análises de elementos classificados na tabela periódica entre o flúor ao urânio, pertencente ao Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos – LAMAC, da Universidade Federal do Amazonas (figura 12).



Figura 12. Espectrômetro utilizado para obtenção das composições químicas quantitativas.

### 3.4 DRX

As medias de DRX foram realizadas em um difratômetro de bancada da marca Bruker modelo D2 phaser (figura 13a-b). Foram usadas as seguintes condições de operação: radiação Cu (1,5406 Å) operado a 30 kV e 10 mA; passo ( $2\theta$ ) de 0,02° com tempo de contagem de 0,5 segundos por passo e ângulo de varredura de ( $2\theta$ ) 10 a 100°, com detector sensível à posição LynxEye. As interpretações qualitativas do difratograma fora efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF-02 (ICDD, 2010) em software Bruker DiffracPlus. O ensaio foi realizado no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais do Instituto Federal do Amazonas.

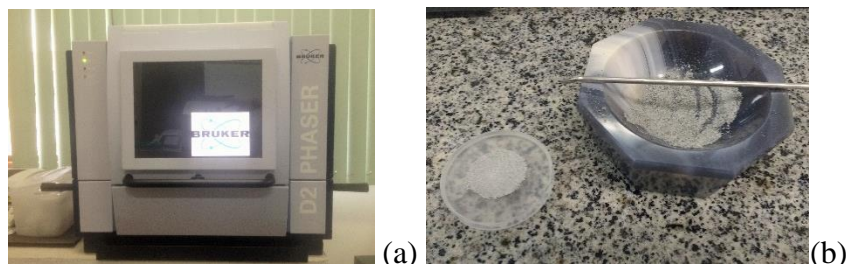


Figura 13. Difratorômetro Bruker utilizado na caracterização dos materiais (a). Amostra de geopolímero moída e compactada no porta amostra (b).

### 3.5 Resistência à Compressão Simples (RCS)

A RCS fora realizada segundo a NBR 7215 [64] com adaptações, pois não existe norma aplicada a geopolímeros [68]. Devido os geopolímeros terem elevada aderência a moldes foram confeccionados com bases de poliacetal e a parte cilíndrica com policloreto de vinila (PVC), após a desmoldagem os corpos de prova foram submetidos a cura por períodos de 1 dia  $\pm$  30 min, 3 dias  $\pm$  1 h, 7 dias  $\pm$  2 h, e 28 dias  $\pm$  4 h em temperatura ambiente. O ensaio fora realizado em uma prensa de ensaios mecânicos da marca EMIC, modelo DL30000N, figura 14a. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, conforme figura 14b.

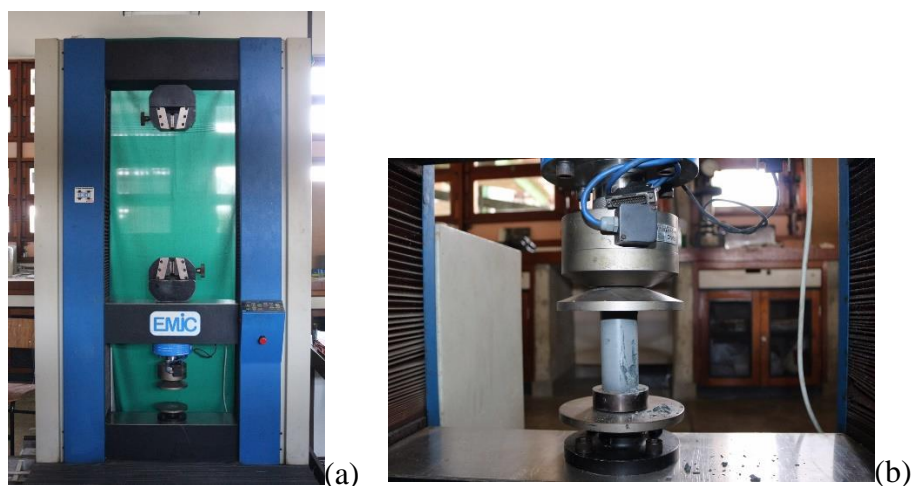


Figura 14. Máquina universal de ensaios EMIC (a); Corpo de prova durante ensaio de resistência à compressão simples (b).

### 3.6 Análise Térmica

O comportamento térmico fora avaliado por meio de Análise Termogravimétrica (TG) e sua respectiva derivada (DTG) seguindo o seguinte procedimento: cerca de 10 mg de material

foram depositadas em um cadinho de alumina, de 90 microlitros, sem tampa. Tal recipiente foi inserido no equipamento que, por sua vez, operou a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, até 1000°C, com fluxo de gás Nitrogênio 5.0, de 30 mililitros por minuto. Estas análises foram realizadas em analisador térmico simultâneo da marca TA Instruments, modelo SDT Q600, do Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos da Universidade Federal do Amazonas.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Análise Química por EDXRF

As composições químicas, em percentual de elementos, do caulim, metacaulim, microsílca e CPIII 40RS são apresentadas na Tabela 2. De acordo com os resultados apresentados pelo caulim, este material trata-se de um composto aluminossilicato, segundo a classificação da NBR 10.006 devido o percentual somado de  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  ser maior que 65% [69].

Tabela 2. Análise química dos precursores, em teor de óxidos.

Elemento	Caulim [70]	Metacaulim	Microsilica	CPIII 40RS
$Al_2O_3$	41,2 %	42,2 %	0,4 %	6,5 %
$SiO_2$	54,4 %	53,9 %	95,3 %	22,3 %
$Fe_2O_3$	1,5 %	1,3 %	0,1 %	3,2 %
$MgO$	0,0 %	0,0 %	0,9 %	3,5 %
$K_2O$	0,4 %	0,3 %	1,7 %	0,9 %
$TiO_2$	1,8 %	1,6 %	0,0 %	0,4 %
$CaO$	0,1 %	0,1 %	0,4 %	59,4 %
$P_2O_5$	0,4 %	0,4 %	0,5 %	0,3 %
$SO_3$	0,0 %	0,0 %	0,6 %	3,0 %
Outros	0,2 %	0,2 %	0,1 %	0,5 %

Considerando os resultados do EDXRF no que tange o metacaulim (Tabela 2) e os comparando com outros países, tais como: França [71], Malásia [72, 73] e China [74] percebemos que a composição difere no teor de  $Al_2O_3$  o que coloca o metacaulim obtido do caulim da Amazônia como um precursor, nobre (~54% de  $SiO_2$  e ~42% de  $Al_2O_3$  (Tabela 2)), com potencial para aplicações em geopolímeros para revestimento resistente ao fogo [5-9] dentre outras aplicações tecnológicas. O CPII 40RS apresentou o óxido de cálcio ( $CaO = 59,4\%$ ) como majoritário, sendo este agente fundente que diminui a refratariedade dos geopolímeros e contribui para acelerar o tempo de pega.

Quanto as outros precursores, a microsilica e é de suma importância ter conhecimento da sua composição, pois utilizamos as informações na formulação do geopolímero.

## 4.2. Análise Térmica (TG, DTG e DSC)

A análise térmica foi realizada para que se pudesse inferir a temperatura de calcinação necessária para a desidroxilação do caulim. A desidroxilação do caulim em metacaulim que ocorre em torno de  $\sim 530^{\circ}\text{C}$  (curva azul) é um processo endotérmico, pois é preciso uma grande quantidade de energia para remover os íons de hidroxila ligados quimicamente, que rompe a estrutura cristalina produzindo uma fase de transição com elevada área superficial. Apesar de ser possível a desidroxilação do caulim em metacaulim em torno de  $\sim 530^{\circ}\text{C}$  optou-se estudar também a recomendação de Davidovits [50] em utilizar a temperatura de  $750^{\circ}\text{C}$  por 6 h para aumentar a fase amorfa da metacaulinita. Outro aspecto é a baixa degradação (curva verde), pois ao atingir  $1300^{\circ}\text{C}$  a perda de massa corresponde a  $\sim 12\%$ , conforme figura 15.

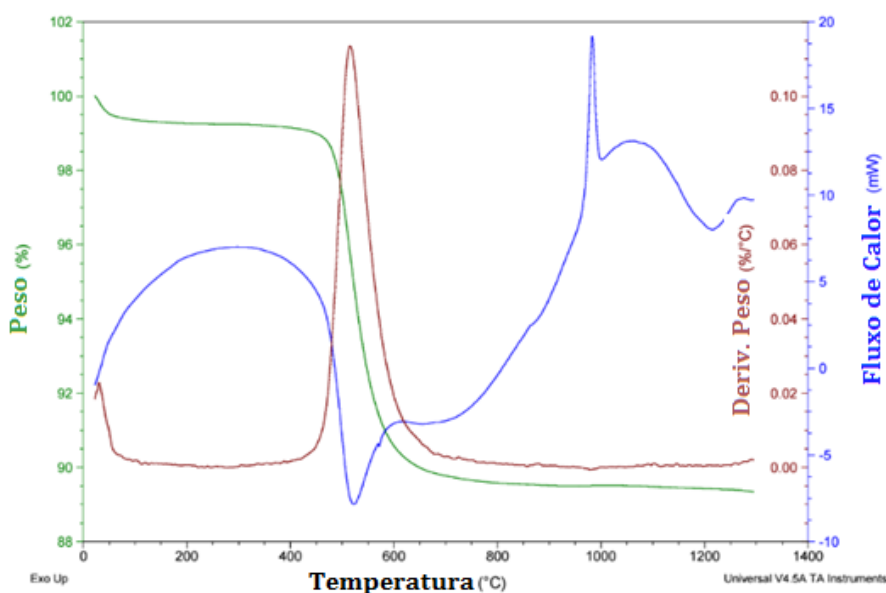


Figura 15. Curva da análise STA do caulim.

## 4.3. Análise DRX

Os resultados desta análise mineralógica (figura 16) mostraram a presença de quartzo ( $\text{SiO}_2$ , *Powder Diffraction File* (PDF) # 46-1045 e caulim ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , (PDF) # 83-0971) além da fase amorfa correspondente ao metacaulim para o caulim calcinado em  $530^{\circ}\text{C}$  e  $750^{\circ}\text{C}$  codificadas por MK-530°C e MK-750°C, respectivamente. O processo utilizado para a

desidroxilação do caulim se mostrou eficaz para ambas calcinações, pois obtém-se metacaulim amorfo, material este necessário para o processo de geopolimerização. Vale ressaltar que o percentual de fase amorfa é maior na MK-750°C.

Para mensurar a fase amorfa utilizou-se o software TOPAS e obteve-se uma diferença de 10% a mais quando calcinada a 750°C.

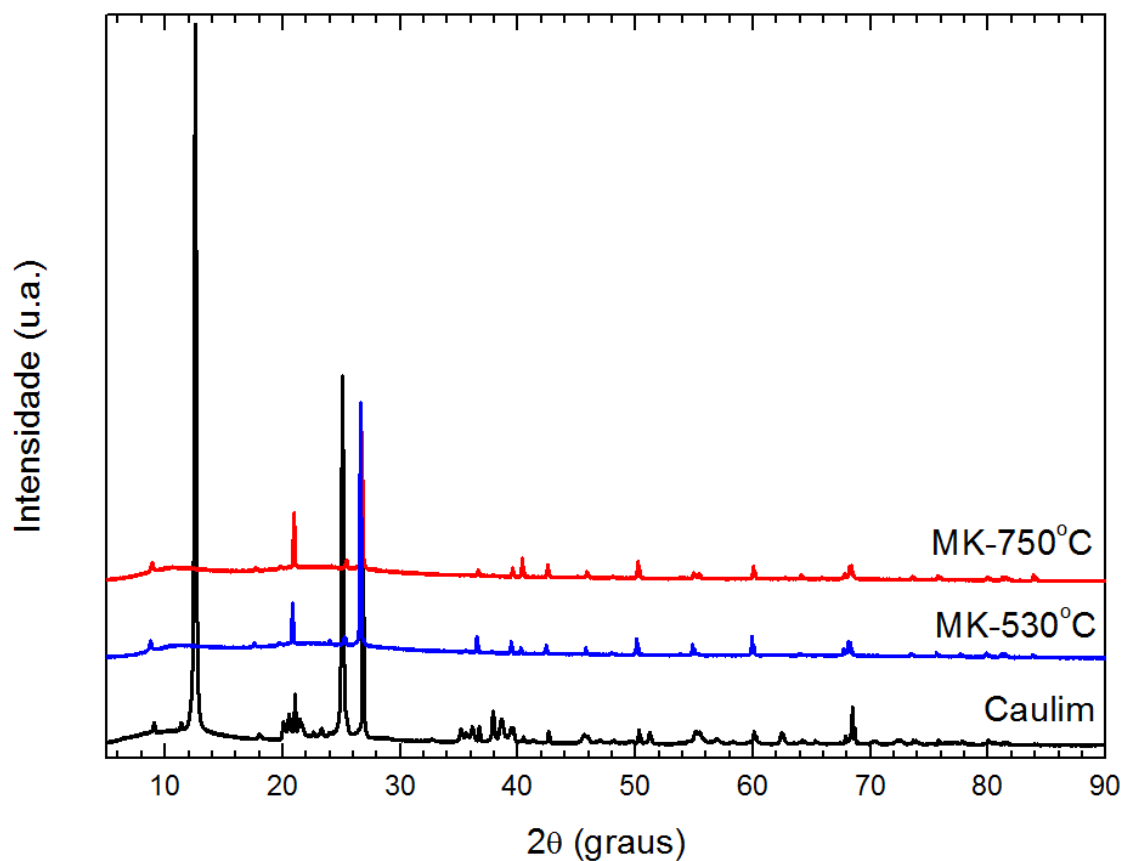


Figura 76. Difratograma do Caulim e Metacaulim

#### 4.4. Análise da RCS

Os valores das resistências à compressão simples dos corpos de prova curados aos 1, 3, 7 e 28 dias da amostra de caulim calcinado em 530°C estão dispostos na Tabela 3 (onde temos os resultados de cada corpo de prova, Cp-1, Cp-2 e Cp-3, e o cálculo da média e desvio padrão) e na figura 17.

Tabela 3. Resultados da RCS para os corpos de prova calcinados a 530°C.



	RSC (em MPa)			Média	Desvio Padrão
	Cp-1	Cp-2	Cp-3		
<b>GP530-1 / 1 dia</b>	20,2	18,4	21,3	20,0	1,2
<b>GP530-1 / 3 dias</b>	26,8	25,4	27,1	26,4	0,7
<b>GP530-1 / 7 dias</b>	33,8	34,5	34,2	34,2	0,3
<b>GP530-1 / 28 dias</b>	38,2	40,7	41,7	40,2	1,5
<b>GP530-2 / 1 dia</b>	16,7	17,2	18,9	17,6	0,9
<b>GP530-2 / 3 dias</b>	20,4	23,4	27,3	23,7	2,8
<b>GP530-2 / 7 dias</b>	25,7	28,3	32,4	28,8	2,8
<b>GP530-2 / 28 dias</b>	31,4	37,5	31,2	33,4	2,9
<b>GP530-3 / 1 dia</b>	11,3	15,4	17,3	14,7	2,5
<b>GP530-3 / 3 dias</b>	23,1	21,3	17,4	20,6	2,4
<b>GP530-3 / 7 dias</b>	25,4	26,3	24,1	25,3	0,9
<b>GP530-2 / 28 dias</b>	30,8	33,2	31,4	31,8	1,0

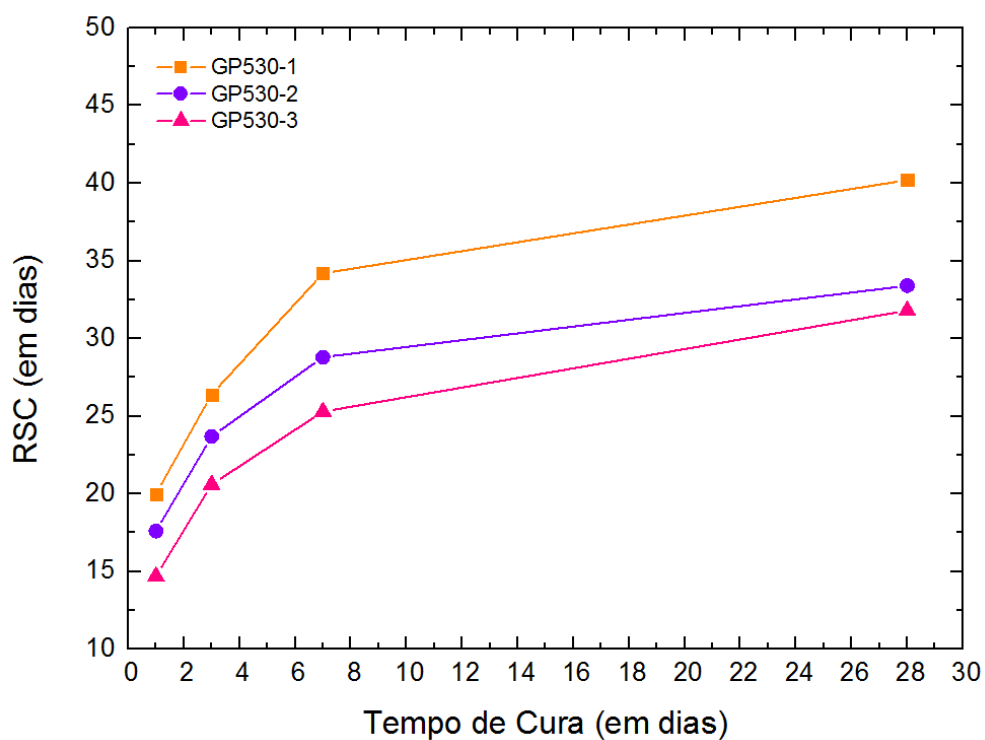


Figura 87. Resultados do ensaio das RCS das amostras calcinadas a 530°C.

Ao avaliar os resultados, nota-se que o melhor resultado da RCS deu-se para a amostra GP530-1, correspondente a MK530°C com menor granulometria, 325 mesh. A redução do tamanho das partículas interfere na cinética reacional, tornando-o mais duro. Partículas menores tem maior área superficial e portanto apresenta maior resistência a compressão, sendo após 28 dias a CP530-1 obteve 40,2 MPa, enquanto o CP530-2 e GP530-3 obtiveram 33,4 MPa e 31,8 MPa.

Os valores das resistências à compressão simples dos corpos de prova curados aos 1, 3, 7 e 28 dias da amostra de caulim calcinado em 750°C estão dispostos na Tabela 4 (onde temos os resultados de cada corpo de prova, Cp-1, Cp-2 e Cp-3, e o cálculo da média e desvio padrão) e na figura 18.

Ao avaliar os resultados, nota-se que o melhor resultado da RCS deu-se para a amostra GP750-1, correspondente a MK750oC com menor granulometria, 325 mesh. A redução do tamanho das partículas interfere na cinética reacional, tornando-o mais duro. Partículas menores tem maior área superficial e portanto apresenta maior resistência a compressão atingindo 61,4 MPa após 28 dias.

Tabela 4. Resultados da RCS para os corpos de prova calcinados a 750°C.

	RSC (em MPa)			Média	Desvio Padrão
	Cp-1	Cp-2	Cp-3		
<b>GP750-1 / 1 dia</b>	28,2	30,1	29,5	29,3	0,8
<b>GP750-1 / 3 dias</b>	43,4	40,2	41,7	41,8	1,3
<b>GP750-1 / 7 dias</b>	44,8	44,7	48,1	45,9	1,6
<b>GP750-1 / 28 dias</b>	65,4	58,2	60,7	61,4	3,0
<b>GP750-2 / 1 dia</b>	27,3	23,5	25,1	25,3	1,6
<b>GP750-2 / 3 dias</b>	35,4	37,8	36,4	36,5	1,0
<b>GP750-2 / 7 dias</b>	44,3	41,2	39,7	41,7	1,9

<b>GP750-2 / 28 dias</b>	51,4	48,3	49,7	49,8	1,3
<b>GP750-3 / 1 dia</b>	21,4	23,2	21,2	21,9	0,9
<b>GP750-3 / 3 dias</b>	30,4	28,7	29,4	29,5	0,7
<b>GP750-3 / 7 dias</b>	34,7	31,5	32,4	32,9	1,3
<b>GP750-2 / 28 dias</b>	49,9	45,3	47,4	47,5	1,9

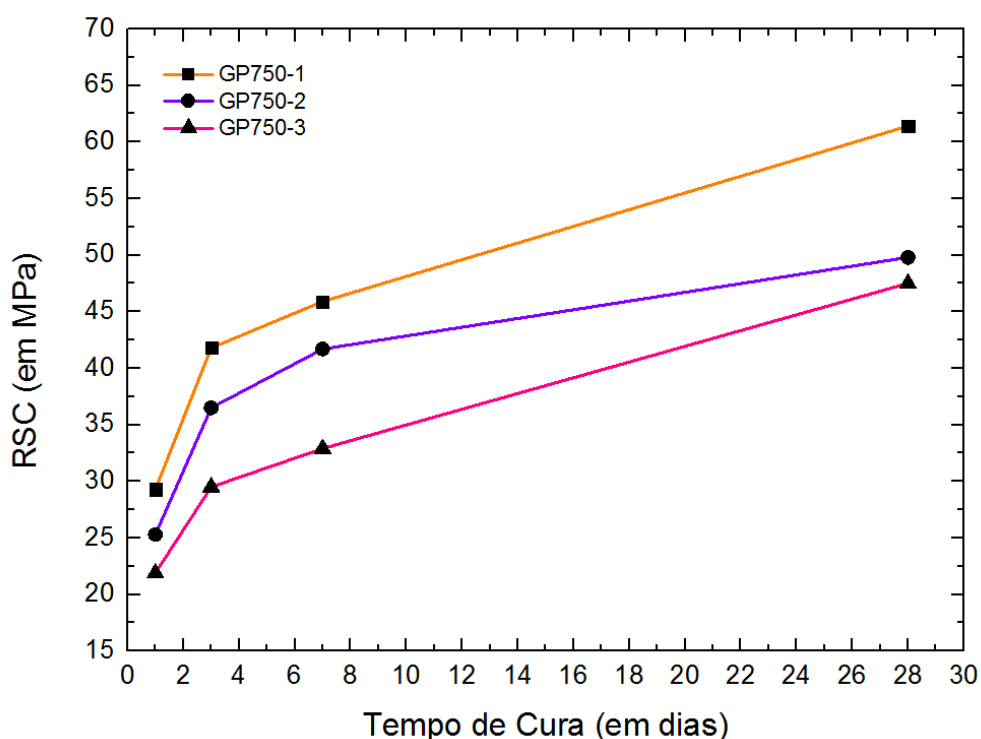


Figura 18. Resultados do ensaio das RCS das amostras calcinadas a 750°C

Quando comparados os melhores resultados em ambos os processos de obtenção do metacaulim versus RCS, temos que a menor granulometria, GP530-1 (40,2 MPa) e GP750-1 (61,4 MPa), em ambos influenciou para maior resistência a compressão. Este resultado vem de encontro com estudos realizados por Torgal que ao estudar o metacaulim como matéria-prima, afirma que a finura leva a um aumento da resistência mecânica do geopolímero formado, pois essa operação coloca à disposição quantidades maiores de alumínio para reagir com o ativador alcalino [XX]

Porém a calcinação a 750°C levou a RCS a superar a de 530°C em aproximadamente 20 MPa. O que indica que a fase amorfa da metacaulinita também tem influência na maior resistência à compressão, fato este deve-se ao processo de geopolimerização ter maior reatividade com fases amorfas [50].

## 5. CONCLUSÕES

Após estudo realizado conclui-se que:

- i) A realização das caracterizações obtidas da desidroxilação do caulim da Amazônia para se obter metacaulim tem melhor reatividade na síntese de geopolímeros ao se usar a calcinação por 6 h a 750°C, apesar da desidroxilação do caulim em metacaulim ocorrer em torno de ~530°C. O metacaulim obtido se enquadra como materiais aluminossilicato, pois a soma dos elementos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  é superior a 65%, na verdade atinge 96,1%, e tem certa sua aplicação para síntese de geopolímeros com aplicações tecnológicas para materiais refratários, resistentes ao fogo.
- ii) Avaliando o potencial do metacaulim obtido como matéria prima na fabricação da pasta geopolimérica pode-se notar que os melhores resultados obtidos temos que a menor granulometria do metacaulim influenciou em maior resistência a compressão. A maior resistência de 61,4 MPa foi apresentada após 28 dias por geopolímeros produzidos a partir de metacaulim calcinados a 750° C e passado na peneira de 325 mesh.
- iii) Comparar os resultados obtidos da pasta geopolimérica com às pasta cimentícia à base do cimento portland não seria correto, pois existem diversas diferenças entre as pastas, porem se pensarmos somente no resultado de compressão, as pastas geopoliméricas, GP530-1 e GP750-1, obtidas neste trabalho superam os resultados obtidos em 28 dias por pastas cimentícias tradicionais.

## Referências

1. Davidovits, J., *Geopolymers and geopolymeric materials*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1989. **35**(2): p. 429-441.
2. Duxson, P., et al., *Geopolymer technology: the current state of the art*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(9): p. 2917-2933.
3. Knowledge®, I.f.S.I.I.W.o., *Banco de dados científicos disponível na Internet via WWW*. URL: <http://apps.isiknowledge.com>. 10 de janeiro de 2017: p. Palavras chave usadas: Geopolímeros.
4. Malone, P.G., C.A. Randall Jr, and T. Kirkpatrick, *Potential applications of alkali-activated alumino-silicate binders in military operations*. 1985, DTIC Document.
5. Lyon, R.E., et al., *Fire-resistant aluminosilicate composites*. Fire and materials, 1997. **21**(2): p. 67-73.
6. Temuujin, J., et al., *Fly ash based geopolymer thin coatings on metal substrates and its thermal evaluation*. Journal of hazardous materials, 2010. **180**(1): p. 748-752.
7. Giancaspro, J., P. Balaguru, and R.E. Lyon, *Use of inorganic polymer to improve the fire response of balsa sandwich structures*. Journal of materials in civil engineering, 2006. **18**(3): p. 390-397.
8. Temuujin, J., et al., *Preparation and thermal properties of fire resistant metakaolin-based geopolymer-type coatings*. Journal of non-crystalline solids, 2011. **357**(5): p. 1399-1404.
9. Roviello, G., et al., *Fire resistant melamine based organic-geopolymer hybrid composites*. Cement and Concrete Composites, 2015. **59**: p. 89-99.
10. Zhang, Z., et al., *Mechanical, thermal insulation, thermal resistance and acoustic absorption properties of geopolymer foam concrete*. Cement and Concrete Composites, 2015. **62**: p. 97-105.
11. Henon, J., et al., *Potassium geopolymer foams made with silica fume pore forming agent for thermal insulation*. Journal of Porous Materials, 2013. **20**(1): p. 37-46.
12. Vaou, V. and D. Pantias, *Thermal insulating foamy geopolymers from perlite*. Minerals Engineering, 2010. **23**(14): p. 1146-1151.
13. Buchwald, A., et al. *Stabilised foam clay material with high performance thermal insulation properties*. in *CFI. Ceramic forum international*. 2004. Göller.
14. Ganesan, N., P. Indira, and A. Santhakumar, *Prediction of ultimate strength of reinforced geopolymer concrete wall panels in one-way action*. Construction and building materials, 2013. **48**: p. 91-97.
15. Sukontasukkul, P., et al., *Use of phase change material to improve thermal properties of lightweight geopolymer panel*. Materials and Structures, 2016. **49**(11): p. 4637-4645.

16. Allahverdi, A., K. Mehrpour, and E.N. Kani, *Investigating the possibility of utilizing pumice-type natural pozzolana in production of geopolymer cement*. CERAMICS SILIKATY, 2008. **52**(1): p. 16.
17. Verdolotti, L., et al., *Geopolymerization reaction to consolidate incoherent pozzolanic soil*. Journal of materials science, 2008. **43**(3): p. 865-873.
18. Xu, H. and J. Van Deventer, *The geopolymerisation of alumino-silicate minerals*. International Journal of Mineral Processing, 2000. **59**(3): p. 247-266.
19. Cheng, T., et al., *The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer*. Applied Clay Science, 2012. **56**: p. 90-96.
20. Davidovits, J., *Geopolymers: inorganic polymeric new materials*. Journal of Thermal Analysis and calorimetry, 1991. **37**(8): p. 1633-1656.
21. Duxson, P., et al., *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, 2007. **292**(1): p. 8-20.
22. Sabbatini, A., et al., *Control of shaping and thermal resistance of metakaolin-based geopolymers*. Materials & Design, 2017. **116**: p. 374-385.
23. Stevenson, M. and K. Sagoe-Crentsil, *Relationship between composition, structure and strength of inorganic polymers: part 1—metakaolin-derived inorganic polymers*. J. Mater. Sci, 2005. **40**: p. 2023.
24. Nazari, A., *Experimental study and computer-aided prediction of percentage of water absorption of geopolymers produced by waste fly ash and rice husk bark ash*. International Journal of Mineral Processing, 2012. **110**: p. 74-81.
25. Steveson, M. and K. Sagoe-Crentsil, *Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers*. Journal of materials science, 2005. **40**(16): p. 4247-4259.
26. Rickard, W.D., J. Temuujin, and A. van Riessen, *Thermal analysis of geopolymer pastes synthesised from five fly ashes of variable composition*. Journal of non-crystalline solids, 2012. **358**(15): p. 1830-1839.
27. Cheng, T. and J. Chiu, *Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag*. Minerals Engineering, 2003. **16**(3): p. 205-210.
28. Yunsheng, Z., et al., *Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer*. Journal of hazardous materials, 2007. **143**(1): p. 206-213.
29. Lemougna, P.N., et al., *Recent developments on inorganic polymers synthesis and applications*. Ceramics International, 2016. **42**(14): p. 15142-15159.
30. Davidovits, J., *Global warming impact on the cement and aggregates industries*. World Resource Review, 1994. **6**(2): p. 263-278.

31. Palomo, A., M. Grutzeck, and M. Blanco, *Alkali-activated fly ashes: a cement for the future*. Cement and concrete research, 1999. **29**(8): p. 1323-1329.
32. Davidovits, J., *Geopolymers: man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement*. Journal of Materials education, 1994. **16**: p. 91-91.
33. Davidovits, J. *years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs*. in *Keynote Conference on Geopolymer Conference*. 2002.
34. Yun-Ming, L., et al., *Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A*. Progress in Materials Science, 2016. **83**: p. 595-629.
35. MacKenzie, K.J., et al., *Advances in understanding the synthesis mechanisms of new geopolymeric materials*. Novel Processing of Ceramics and Composites: Ceramic Transactions Series, Volume 195, 2006: p. 185-199.
36. Bigno, I., *Geopolímeros à base de resíduos agrícolas e agro-Industriais*. 2008, Tese (Doutorado)-Rio de Janeiro-RJ-Instituto Militar de Engenharia-IME.
37. Sena, G. and A. Mártires, *Caulim. Sumário Mineral Brasileiro*. 2007, Departamento Nacional de Produção Mineral-DNPM.
38. Luz, A.B.d. and E.C. Damasceno, *Caulim: um mineral industrial importante*, in *CNPq Serie Estudos e Documentos*. 1993, CETEM.
39. Alemanha, A.C.B., *O Polo Mineral do Amazonas*. 2014, GIZ.
40. Sousa, S., *Ciência e tecnologia de argilas*. Edgard Blucher Ltda, São Paulo–SP, v1, 1989.
41. Montes, C.R., et al., *Genesis, mineralogy and geochemistry of kaolin deposits of the Jari River, Amapá State, Brazil*. Clays and Clay Minerals, 2002. **50**(4): p. 494-503.
42. Murray, H.H., *Industrial applications of kaolin*. Clays and Clay Minerals, 1963. **10**: p. 291-293.
43. Mitchell, J.K. and K. Soga, *Fundamentals of soil behavior*. 2005.
44. Murray, H., *Applied clay mineralogy today and tomorrow*. Clay minerals, 1999. **34**(1): p. 39-39.
45. da Silva, S.P., *1. CAULIM*.
46. Grim, R.E., *Applied clay mineralogy*. GFF, 1962. **84**(4): p. 533-533.
47. Salvador, S., *Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: a comparative study with soak-calcined products*. Cement and concrete research, 1995. **25**(1): p. 102-112.
48. Ramasamy, S., et al., *Recent dissertations on kaolin based geopolymer materials*. Rev. Adv. Mater. Sci, 2015. **42**: p. 83-91.
49. Shvarzman, A., et al., *The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite*. Cement and Concrete Research, 2003. **33**(3): p. 405-416.
50. Davidovits, J. *Chemistry of geopolymeric systems, terminology*. in *Geopolymer*. 1999.



51. Mazza, S. *Estudo das propriedades mecânicas e aderência do sistema argamassa de reparo com cimento geopolimérico/substrato de concreto com cimento portland*. Bahia:UFBA, 2010. p. 55-56; 80.
52. Davidovits, J. *Application of Ca-based geopolymer with blast furnace slag, a review*. in *2nd International Slag Valorisation Symposium*. 2011.
53. Davidovits, J., *Synthesis of new high temperature geo-polymers for reinforced plastics/composites*. SPE PACTEC, 1979. **79**: p. 151-154.
54. Davidovits, J., *Geopolymer cement for mitigation of global warming*. Geopolymer Institute, 2010.
55. Alonso, S., et al., *Geopolymer: room-temperature ceramic matrix for composites*. Ceramics 51Engineering Science Process, 1998. **9**: p. 7-8.
56. Yao, X., et al., *Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry*. Thermochemica Acta, 2009. **493**(1): p. 49-54.
57. dos Santos, P. and A.C.S. da Costa, *Difratometria de raios-X e análise térmica das frações granulométricas de caulins*. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, 2013. **34**(1): p. 9-22.
58. Cullity, B.D. and J.W. Weymouth, *Elements of X-ray Diffraction*. American Journal of Physics, 1957. **25**(6): p. 394-395.
59. Moore, D.M. and R.C. Reynolds, *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Vol. 378. 1989: Oxford university press Oxford.
60. Kira, A. and H. Sugishita, *Fluorescent X-ray quantitative analysis apparatus*. 1994, Google Patents.
61. Brouwer, P., *Theory of XRF*. Almelo, Netherlands: PANalytical BV, 2006.
62. Mothé, C.G. and A.D.d. Azevedo, *Análise térmica de materiais*. São Paulo: Editora, 2002: p. 113-115.
63. Ionashiro, M., F. Caires, and D. Gomes, *Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial*. São Paulo: Giz, 2005. **1**: p. 80.
64. Técnicas, N., *NBR 7215-1996*. Rio de Janeiro, 8p.
65. Davidovits, J. and J.L. Sawyer, *Early high-strength mineral polymer*. 1985, Google Patents.
66. Davidovits, J., *Mineral polymers and methods of making them*. 1982, Google Patents.
67. Davidovits, J., *Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions: Proceedings of the World Congress Geopolymer 2005*. 2005: Geopolymer Institute.
68. Santos, G.Z.B.d., *Argamassa geopolimérica à base de lodo de estação de tratamento de água calcinado*. 2016.
69. ISO, N., *10006, 2000*. Gestão da Qualidade–Diretrizes para a Qualidade no Gerenciamento de Projetos, Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.
70. Portela, G.O.d.S., *Compósito geopolimérico reforçado com tecido de juta*. 2016.

71. Hounsi, A.D., et al., *Kaolin-based geopolymers: Effect of mechanical activation and curing process*. Construction and Building Materials, 2013. **42**: p. 105-113.
72. Liew, Y.M., et al., *Optimization of solids-to-liquid and alkali activator ratios of calcined kaolin geopolymeric powder*. Construction and Building Materials, 2012. **37**: p. 440-451.
73. Heah, C., et al., *Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers*. Construction and Building Materials, 2012. **35**: p. 912-922.
74. Zuhua, Z., et al., *Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer*. Applied Clay Science, 2009. **43**(2): p. 218-223.