



DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS UTILIZANDO
REJEITO DE ALUMÍNIO E MICROSSÍLICA

Autor: Eduardo César Vieira e Silveira

Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado

Belo Horizonte

2022

Eduardo César Vieira e Silveira

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS UTILIZANDO
REJEITO DE ALUMÍNIO E MICROSSÍLICA

Dissertação apresentada ao departamento de Engenharia de Metais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado

Belo Horizonte
2022



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS - NS



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº 218/2022 - POSMAT (11.52.07)

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS UTILIZANDO
REJEITO DE ALUMÍNIO E MICROSSÍLICA”.

Autor: Eduardo César Vieira e Silveira

Orientador: Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou em 08 de julho de 2022 esta Dissertação:

Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado (ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva (EXAMINADOR INTERNO)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia (EXAMINADOR EXTERNO)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG

CLAUDINEI REZENDE CALADO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQUI (11.55.09)
Matrícula: ###304#3

CLEVERSON FERNANDO GARCIA
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DEQUI (11.55.09)
Matrícula: ###504#8

SIDNEY NICODEMOS DA SILVA
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DEQUI(11.56.10)
Matrícula: ###199#7

Dedico a minha esposa, Jussara e a meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade a mim concedida, a minha esposa Jussara meu porto seguro. Aos meus pais, César e Claudete pelo incentivo e aos meus irmãos Leonardo e Viviane.

Agradeço ao meu orientador, Claudinei, pela paciência e por me mostrar a direção da minha pesquisa.

Agradeço a empresa Metalúrgica Luciana e a Minas Ligas por terem cedido os materiais, que são os objetos desta pesquisa.

Agradeço aos professores e toda a equipe do CEFET MG, pela disponibilidade em compartilhar seus conhecimentos.

RESUMO

Esta pesquisa tem como objetivo, estudar a viabilidade da aplicação de rejeitos gerados no processo industrial, como a borra de alumínio e a microssílica como materiais precursores na produção de materiais geopoliméricos porosos. O rejeito de alumínio é provindo de uma empresa que produz utensílios fundidos, a empresa tinha dificuldades em armazenar e descartar a borra, desta forma, foi proposto o estudo para avaliar a utilização do rejeito e assim reinseri-lo no processo produtivo. A microssílica é um rejeito produzido a partir da produção da liga ferro-silício, a empresa fabricante também tinha problemas em armazenar o resíduo, devido ao alto volume de microssílica gerada. Assim foi proposta a utilização destes rejeitos para o desenvolvimento de materiais geopoliméricos. Os geopolímeros são materiais obtidos por ativação alcalina de aluminossilicatos, e têm diversas aplicações, podendo ser utilizados em substituição ao cimento Portland, há também a possibilidade de serem aplicados na indústria, aos quais são utilizados como isolante térmico, por exemplo. Os geopolímeros possuem grande potencial sustentável, podendo ter suas matrizes produzidas com até 100% de resíduos contendo SiO_2 e Al_2O_3 . Os rejeitos foram caracterizados por Difração de Raios X, para analisar as fases cristalinas presentes, e por Fluorescência de Raios X, para analisar a sua composição química. Como material de referência foi utilizado o metacaulim. O ativador alcalino foi o hidróxido de sódio (NaOH) com uma concentração de 10 mol/L. Após a mistura do metacaulim, com os rejeitos industriais e o ativador alcalino, a massa foi colocada em um molde cilíndrico para a confecção dos corpos de prova. Depois da desmoldagem, os corpos de prova foram curados a temperatura ambiente. Os corpos de prova passaram por ensaios de compressão para a verificação da resistência mecânica, foi avaliada a porosidade e a densidade pelo princípio de Arquimedes. O rejeito de alumínio se mostrou eficaz para a produção de materiais refratários, a amostra M4, a mais rica em rejeito de alumínio, apresentou uma grande redução da condutividade térmica, na ordem de 93%, confirmando a efetividade do rejeito na formação de poros, mostrando uma condutividade térmica na ordem de 0,7 W/mK. A presença da microssílica resultou em uma redução da porosidade e por consequência, uma menor capacidade de isolamento térmico. Os geopolímeros desenvolvidos nesta pesquisa se mostraram eficientes para o isolamento térmico, mas não se mostraram indicados para o uso estrutural.

PALAVRAS-CHAVE: resíduo, borra de alumínio, alumina, sílica, geopolímeros, sustentabilidade, isolantes térmicos.

ABSTRACT

This research aims to study the feasibility of the application of waste generated in the industrial process, such as aluminum sludge and microsilica as precursor materials in the production of porous geopolymeric materials. The aluminum tailings come from a company that produces castings, the company had difficulties in storing and disposing of the sludge, so the study was proposed to evaluate the use of the tailings and thus reinsert it in the production process. The microsilica is a waste produced from the production of the ferro-silicon alloy, the manufacturing company also had problems in storing the waste, due to the high volume of microsilica generated. Thus it was proposed to use this waste for the development of geopolymeric materials. Geopolymers are materials obtained by alkaline activation of aluminosilicates, and have several applications, and can be used to replace Portland cement. Geopolymers have great sustainable potential, and their matrixes can be produced with up to 100% of waste containing SiO_2 and Al_2O_3 . The tailings were characterized by X-ray diffraction, to analyze the crystalline phases present, and by X-ray fluorescence, to analyze their chemical composition. Metakaolin was used as the reference material. The alkaline activator was sodium hydroxide (NaOH) at a concentration of 10 mol/L. After mixing the metakaolin, with industrial waste and the alkaline activator, the mass was placed in a cylindrical mold to make the specimens. After demolding, the specimens were cured at room temperature. The specimens underwent compression tests to verify the mechanical strength, porosity and density were evaluated by the Archimedes principle. The aluminum tailings proved to be effective for the production of refractory materials, sample M4, the richest in aluminum tailings, showed a large reduction in thermal conductivity, around 93%, confirming the effectiveness of the tailings in the formation of pores, showing a thermal conductivity of around 0.7 W/mK. The presence of microsilica resulted in a reduction in porosity and, consequently, a lower thermal insulation capacity. The geopolymers developed in this research proved to be efficient for thermal insulation, but not suitable for structural use.

KEY WORDS: waste, aluminum sludge, alumina, silica, geopolymers, sustainability, thermal insulation.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVO	15
2.1.	Objetivo geral	15
2.2.	Objetivos específicos.....	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1.	Geopolímeros.....	16
3.1.1.	Considerações gerais.....	16
3.1.2.	Aplicações.....	20
3.1.3.	Geopolímeros Porosos.....	22
3.2.	Ativadores	23
3.3.	Metacaulim.....	27
3.4.	Microssílica.....	29
3.5.	Rejeito de Alumínio	30
3.6.	Alumina	31
3.7.	Isolamento térmico.....	32
3.7.1.	Condutividade Térmica.....	32
4.	Materiais e Métodos	34
4.1.	Materiais precursores.....	34
4.1.2.	Metacaulim	34
4.1.3.	Microssílica.....	35
4.1.4.	Rejeito de Alumínio.....	36
4.2.	Caracterização dos Materiais Precursores.....	36
4.2.1.	Difração de Raios X	36
4.2.2.	Fluorescência de Raios X	36

4.2.4.	Resistência a Compressão.....	37
4.2.5.	Porosidade e densidade.....	37
4.3.	Materiais Ativadores.....	39
4.4.	Preparação das amostras	39
4.5.	Procedimento para a formação dos geopolímeros	40
5.	Resultados e Discussões	41
5.2.	Caracterização dos materiais precursores	42
5.2.1.	Caracterização do Metacaulim	42
5.2.2.	Caracterização da microsilica.....	43
5.2.3.	Caracterização do Rejeito de Alumínio.....	44
5.3.	Caracterização das massas	45
5.3.1.	Absorção de Água.....	45
5.3.2.	Resistência a compressão	48
5.4.	Condutibilidade Térmica.....	52
6.	Conclusão	54
7.	Sugestões para Trabalhos Futuros	55
8.	Referências Bibliográficas.....	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sialatos.....	17
Figura 2 - Processos de Formação de Geopolímeros	18
Figura 3 - Resistência a Compressão Relativa ao Tempo de Cura.....	20
Figura 4 - Aplicação dos Geopolímeros em Relação a Razão Molar Si/Al.....	21
Figura 5 - Produção de Geopolímero Poroso	23
Figura 6 - Mistura dos Componentes	26
Figura 7 - Estrutura da Caulinita.....	28
Figura 8 - Borra de Alumínio.....	31
Figura 9 - Sequência de Formação de Aluminas Via Tratamento Térmico.....	32
Figura 10 - Transferência de Calor Entre Corpos.....	33
Figura 11 - Massas M1, M2 e M3	41
Figura 12 - Massas M4 e M5.....	41
Figura 13 - Difratoograma do Metacaulim	43
Figura 14 - Difratoograma da Microssílica	44
Figura 15 - Difratoograma do Rejeito de Alumínio.....	45
Figura 16 - Corpos de Prova Após Ensaio de Compressão.....	46
Figura 17 - Índice Porosidade Aberta.....	47
Figura 18 - Densidade das Misturas.....	47
Figura 19 - Resistência a Compressão	48
Figura 20 - Corpos de Prova Após Ensaio de Compressão	49
Figura 21 - Curva Tensão-Deformação Massa M1.....	49
Figura 22 - Curva Tensão-Deformação Massa M2.....	50
Figura 23 - Curva Tensão-Deformação Massa M3.....	50
Figura 24 - Curva Tensão-Deformação Massa M4.....	51
Figura 25 - Curva Tensão-Deformação Massa M5.....	51
Figura 26 - Condutibilidade Térmica.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais Utilizados em Ativação Alcalina.....	19
Tabela 2 - Razões Molares Indicados na Literatura	25
Tabela 3 - Composição Química dos Principais Tipos de Borra de Alumínio	31
Tabela 4 - Composição Química do Metacaulim	35
Tabela 5 - Composição Química do Rejeito de Alumínio	35
Tabela 6 - Composição Química do Hidróxido de Sódio (NaOH)	39
Tabela 7 - Formulação das Massas de Geopolímero	39
Tabela 8 - Composição Química do Metacaulim.....	42
Tabela 9 - Composição Química da Microssílica	43
Tabela 10 - Composição Química do Rejeito de Alumínio	44

LISTA DE SIGLAS E ABREVEATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

Al - Alumínio

AlO₄ - Aluminato

Al₂O₃ - Óxido de Alumínio (alumina)

Ca - Cálcio

CaO - Óxido de Cálcio

CEFET/MG - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

C-S-H - Silicato de Cálcio Hidratado

CO₂ - Dióxido de Carbono

DRX - Difração de Raios-X

ICDD - International Center For Diffraction Data

H - Hidrogênio

H₂O₂ - Peróxido de Hidrogênio

Fe₂O₃ - Óxido de Ferro

FRX - Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

K - Potássio

KOH - Hidróxido de Potássio

KSiO₃ - Silicato de Potássio

K₂O - Óxido de Potássio

MgO - Óxido de Magnésio

Mpa - Megapascal

M - Massa

Na - Sódio

Na₂CO₃ - Carbonato de Sódio

Na₂SiO₃ - Silicato de Sódio

NaOH - Hidróxido de Sódio

NBR - Norma Brasileira

NH₃ - Amônia

O - Oxigênio

Si - Silício

SiO₂ - Óxido de Silício

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais.

1 INTRODUÇÃO

Esta pesquisa teve como objetivo, estudar a viabilidade da aplicação de rejeitos gerados no processo industrial, como a borra de alumínio e a microssílica como materiais precursores na produção de materiais geopoliméricos porosos. O rejeito de alumínio foi originado por uma empresa que fabrica utensílios em alumínio fundido, a empresa não conseguia armazenar e descartar a borra de forma segura, desta forma, foi proposto o estudo para avaliar a utilização do rejeito e assim reinseri-lo no processo produtivo. A microssílica é um rejeito gerado a partir da produção da liga ferro-silício, a empresa fabricante também tinha problemas em armazenar o resíduo, devido ao alto volume de microssílica produzida. Assim foi proposto a utilização destes rejeitos para o desenvolvimento de materiais geopoliméricos.

Os materiais geopoliméricos são ligantes obtidos por ativação alcalina, o que dá origem a uma massa amorfa com elevada resistência em um curto espaço de tempo. Como sua estrutura cristalina é formada por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , resultados da reação exotérmica entre um ativador alcalino e um precursor reativo de aluminossilicato, durante essa reação, ocorre a dissolução e hidrólise da alumina e da sílica em uma solução de silicato com alta alcalinidade, levando à policondensação dos monômeros em ânions de aluminossilicatos (DAVIDOVITS, 1991). A importância do conhecimento da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tem grande relevância no resultado da síntese dos geopolímeros, pois o número de SiO_2 disponível influencia diretamente a formação das redes poliméricas Si-O-Al, que é um parâmetro importante para a definição das propriedades mecânicas e químicas dos geopolímeros gerados, bem como a sua aplicação prática futura.

Segundo Davidivits (1991) os geopolímeros apresentam propriedades mecânicas, químicas muito interessantes para a construção civil. Os geopolímeros podem atingir resistências à compressão de 50 a 150 MPa (OSÓRIO, 2006), além de possuírem propriedades importantes, sendo apontadas por Pelisser (2010) estabilidade química em condições variadas, baixa retração, cura rápida, resistência a ácidos, alta durabilidade, baixa condutividade térmica, e excelente comportamento ao fogo. Os materiais obtidos por meio ativação alcalina representam uma alternativa ao cimento Portland, no entanto o seu elevado custo de produção e pouca viabilidade técnica tem reduzido a sua exploração no mercado. Ainda assim o estudo destes materiais tem sido amplamente desenvolvido, em face da necessidade de ligantes com durabilidade

e desempenho ambiental superior ao cimento Portland. De acordo com Zhang *et al.* (2014), o cimento Portland se tornou, no século XX, o produto manufaturado mais produzido no mundo. A indústria do cimento em 1987, com uma produção anual de 1100 milhões de toneladas, era responsável por cerca de 5% das emissões globais de gás carbônico (CO₂), que são um dos gases responsáveis pelo efeito estufa (Davidovits, 1994) . À taxa de crescimento atual, a produção em 2015 foi de 3500 milhões de toneladas (Sampaio et al. 2000), representando então 16% das emissões totais de CO₂.

Com o cenário apresentado, este trabalho se propôs a desenvolver geopolímeros a partir de rejeitos industriais, aplicando um processo de fabricação com um custo baixo.

2 OBJETIVO

2.1. Objetivo geral

O objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de geopolímeros macroporosos utilizando o metacaulim como material de referência, o hidróxido de sódio como ativador alcalino, a microssílica como material suplementar e o rejeito de alumínio como material indutor de poros. E avaliar as suas propriedades mecânicas e físicas.

2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar visualmente a ativação do metacaulim para a síntese de uma massa geopolimérica de referência;
- Caracterizar o metacaulim, a microssílica e o rejeito de alumínio, utilizando as técnicas de Fluorescência de Raios X e Difração de Raios X
- Avaliar a influência do teor do rejeito de alumínio nas propriedades mecânicas e densidade do material;
- Avaliar a influência do teor de microssílica nas propriedades mecânicas e densidade do material;
- Inferir sobre a eficiência e aplicabilidade dos geopolímeros;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica do presente estudo, aborda informações importantes sobre os geopolímeros e os geopolímeros porosos, ressaltando as características particulares de cada material assim como sua produção. O objetivo desta revisão é auxiliar a interpretação dos resultados obtidos através da pesquisa sobre os assuntos abordados.

3.1. Geopolímeros

3.1.1. Considerações gerais

Os geopolímeros são polímeros inorgânicos, obtidos pela polimerização de matérias-primas naturais de origem geológica, que contém aluminossilicatos (PINTO, 2006). A palavra geopolímero foi cunhada por Davidovits em 1978 para determinar uma família de ligantes minerais com composição química particularmente semelhante a da zeólita, porem com uma microestrutura heterogênea, de amorfa a semicristalina (SKAF, 2008).

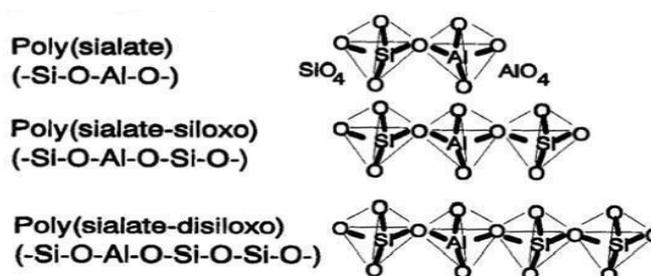
Davidovits propôs que uma solução alcalina poderia ser utilizada para reagir com o Silício (Si) e o Alumínio (Al) em uma fonte de material de origem geológica ou materiais de subproduto da indústria, como escória de alto forno, cinzas volantes e cinzas de casca de arroz (RANGAN, 2014). Desta maneira, os geopolímeros apresentam minerais com base de aluminossilicatos, que em ambientes fortemente alcalinos, provocam as reações que possibilitam as ligações poliméricas Si-O-Al-O, como mostra a Figura 1 (p. 17) (WENG et. Al., 2005.) O processo de geopolimerização exige altos índices de pH, elevada concentração alcalina, pressão atmosférica e temperaturas inferiores a 150°C (PINTO, 2006). Davidovits apresentou uma série de experimentos, que resultou na elaboração de compostos inorgânicos de base polimérica.

Do vocábulo “geopolímero”, “geo” sugere a semelhança com materiais geológicos e “polímero”, a química dos silicoaluminatos, que por meio deles, surgem os polissilatos (BUCHWALD et al, 2005).

Os polissilatos são anéis de polímeros formados entre Si^{4+} e Al^{4+} em coordenações tetraédricas com quatro oxigênios (DAVIDOVITS, 2002), como mostra a Figura 1. A estrutura dos polissilatos fundamenta-se na organização e arranjo espacial do silício (Si) e do alumínio (Al), que podem formar várias unidades de repetição (PINTO, 2006).

Os geopolímeros são materiais poliméricos, logo, podem se transformar, policondensar e ganhar forma, se solidificam rapidamente a baixas temperaturas, em horas a 30°C , em minutos a 85°C e em segundos empregando a radiação na região do micro-ondas. (DAVIDOVITS, 1994).

Figura 1 - Sialatos

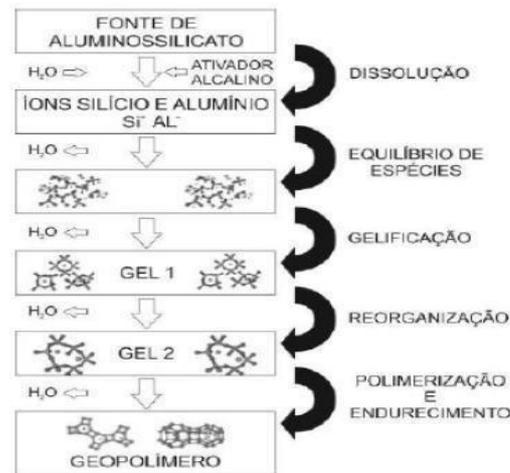


Fonte: DAVIDOVITS (1994)

A estrutura molecular dos polissilatos (Si-O-Al) corresponde a polímeros naturais, que são produtos de uma reação química chamada geosíntese. A geosíntese é fundamentada na propriedade do alumínio de induzir, por ativação alcalina, modificações químicas e cristalográficas em uma estrutura de matriz silicosa (VASSALO, 2013). A geosíntese é baseada na mudança em um prazo especialmente curto, de uma estrutura plana, a exemplo da caulinita, em uma estrutura reticulada espacial onde tetraedros de silício e alumínio se ligam covalentemente de forma alternada, compartilhando todos os oxigênios. (PINTO, 2006). Desta maneira, o desenvolvimento do geopolímero ocorre pela policondensação ou geopolimerização.

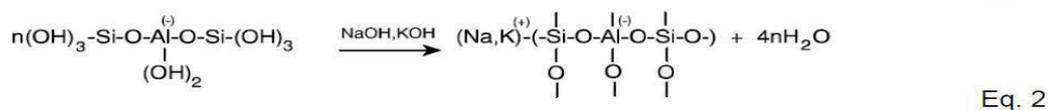
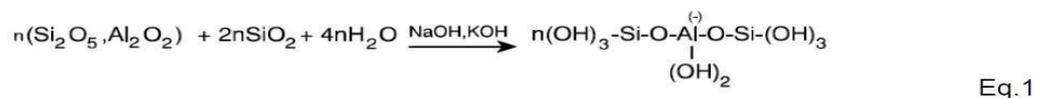
A geopolimerização se dá pela dissolução da sílica e alumina em uma meio alcalino, as ligações químicas dos precursores são quebradas e um gel é formado. Após a formação do gel, como mostrado na Figura 2 (p.18), a temperatura cai, a estrutura então é reorganizada, ocorre a geopolimerização e a solidificação do material. (CESARI, 2015)

Figura 2 - Processo de formação de geopolímeros



Fonte: CESARI (2015)

As cadeias geopoliméricas são desenvolvidas por meio do compartilhamento de oxigênio em sua morfologia estrutural. O potássio (K) propicia maior nível de condensação em relação ao sódio (Na), o silicato não produz o endurecimento necessário do material, então uma fonte de alumínio é requisitada para que haja o endurecimento. (WENG et al., 2005). O processo da formação de geopolímeros é um fenômeno exotérmico (PINTO, 2006), e pode ser mostrado por meio das equações químicas 1 e 2:



A equação 2 evidencia que a água é liberada no processo, ela não tem função na reação química, apenas fornece plasticidade a mistura. Durante o processo de cura e secagem, a água é expelida da matriz. (VASSALO, 2013).

Os geopolímeros podem ser desenvolvidos por meio quaisquer materiais ou resíduos que tenham uma adequada quantidade de sílica e alumina na forma amorfa ou semicristalina, desta forma, podem ser utilizadas matérias primas naturais ou resíduos gerados na indústria, o que reduz o custo e o impacto ambiental. (BOCA SANTA, 2012).

Materiais que são ricos em aluminossilicatos, a exemplo do metacaulim, cinzas volantes e escória de alto forno, graças as altas concentrações de sílica e alumina que possuem, são muitas vezes utilizadas na ativação alcalina, entretanto outros precursores também podem ser usados e são evidenciados na Tabela 1.

Tabela 1 - Materiais utilizados na ativação alcalina

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)

De acordo com Severo et al. (2013b) e Duxson et al. (2007), para que aconteça a ativação alcalina de aluminossilicatos, são empregadas substâncias alcalinas e alcalinas terrosas, segundo Pinto (2004) como:

- hidróxidos (MOH , $\text{M}(\text{OH})_2$),
- sais de ácidos fracos (M_2CO_3 , M_2S , MF),
- sais de ácidos fortes (Na_2SO_4 , $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- ou sais silicatados do tipo $\text{M}_2 \cdot (n)\text{SiO}_2$.

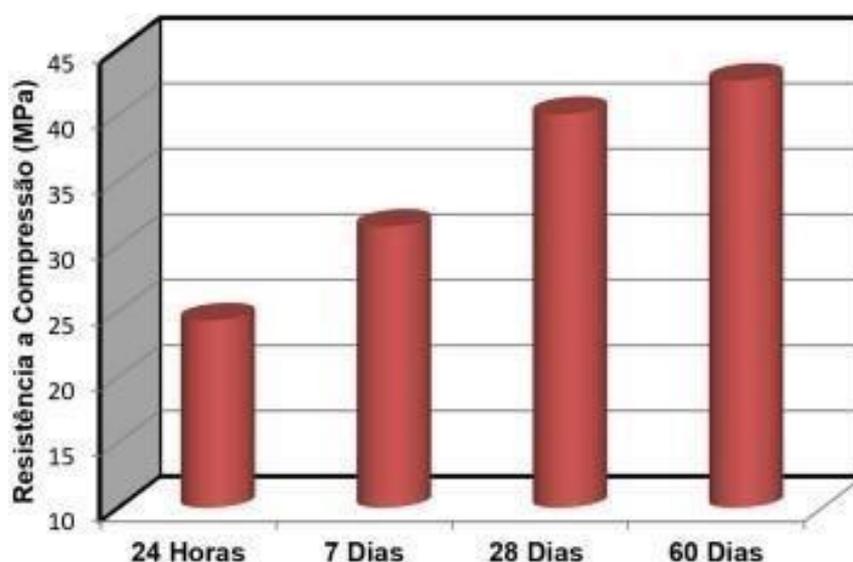
Segundo Severo (2013), o número de silício e alumínio adequados para a geopolimerização e além de tudo a reatividade desses materiais, podem alterar as características do geopolímero produzido.

Os geopolímeros pode ser produzidos à temperatura ambiente, porém o aumento de temperatura pode aumentar a velocidade do processo e melhorar as propriedades desse material, além disso, deve se controlar a umidade, ela pois dificulta a perda de integridade micro e macroestrutural do geopolímero produzido (SEVERO *et al.*, 2013b).

A razão entre $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ é responsável pelo grau de geopolimerização por meio da dissolução (DUXSON et al., 2007). Essa relação tem um fator de influência mais significativo que a razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e a temperatura (ZHANG et al., 2012) e (ZHANG et al., 2013). De acordo com Longhi (2015), as relações entre óxidos é o parâmetro primordial para o desenvolvimento de geopolímeros, as relações $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ são responsáveis pelo grau resistência à compressão.

De acordo com Wang (2005), o tempo de cura, pode alterar as características físicas como a resistência à flexão, compressão e a densidade aparente. Na Figura 3, é mostrada a resistência à compressão com diversos tempos de cura.

Figura 3 - Resistência à compressão de geopolímeros em relação ao tempo de cura



Fonte: Brito et al. (2019)

De acordo com os resultados da Figura 3, o geopolímero atingiu em 24 horas de cura a temperatura ambiente, resistência a compressão semelhante, à resistência do concreto convencional com 28 dias de cura a base de cimento portland.

3.1.2. Aplicações

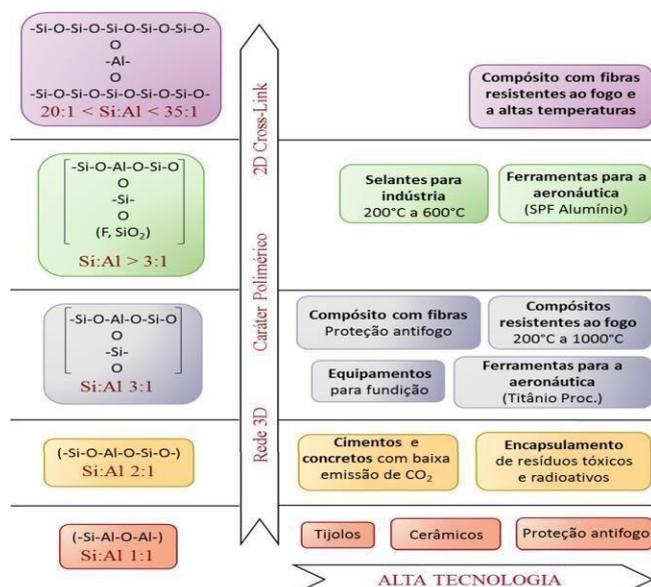
Os geopolímeros são materiais que podem ser utilizados em praticamente todos os segmentos da indústria. (DAVIDOVITS, 2002). Dentre suas propriedades se destacam a sua alta resistência mecânica, resistência ao gelo-degelo, elevada inércia química e excepcional comportamento ao fogo, o que lhe confere a aplicação como material refratário. (PINTO, 2006).

A formação dos materiais geopoliméricos se divide em duas linhas de atuação:

1. É desenvolvida para a fabricação de materiais de baixo custo, para utilização em grandes quantidades, como por exemplo os materiais de construção. Para esse tipo de materiais as matérias primas utilizadas são metacaulins, escórias industriais, cinzas volantes, aluminossilicatos cuja razão atômica Si/Al varie entre 1 e 3. (PINTO, 2006)
2. Para a formação de materiais geopoliméricos com aplicações mais sofisticadas, a razão atômica Si/Al pode atingir até 35. Esses materiais podem ser utilizados para substituir plásticos, alguns metais e cerâmicos, podendo ainda incorporar fibras de vários tipos, como carbono e vidro. Para desenvolver geopolímeros nobres, o metacaulim é utilizado como matéria prima, que poderá sofrer correções nos teores de sílica, de acordo com o tipo de geopolímero a ser fabricado. (PINTO, 2006).

Nas razões de Si/Al mais baixas, são desenvolvidas estruturas tridimensionais que facilitam a formação de materiais de alta resistência mecânica, aptos a ser utilizados como ligantes e materiais de construção. Com o aumento da razão atômica Si/Al são obtidos materiais mais poliméricos de cadeias mais longas, o alumínio cada vez menos abundante funciona como um cross-link, ligando as longas cadeias de Si-O-Si-O (PINTO, 2006), como mostra a Figura 4.

Figura 4 - Aplicação dos geopolímeros em relação a razão molar Si/Al



Fonte: VALADARES (2019)

3.1.3. Geopolímeros Porosos.

Os geopolímeros porosos tem se tornado extensamente pesquisados por ter múltiplas aplicações. Eles podem ser utilizados na construção civil, na indústria e no tratamento de efluentes. Os geopolímeros leves são aplicados largamente como isolantes térmicos. Propriedades como leveza e resistência ao fogo lhe conferem um grande interesse comercial (NOVAIS, 2016).

O desenvolvimento de geopolímeros leves, normalmente envolve o acréscimo de algum agente formador de poros (peróxido de hidrogênio (H₂O₂), pós de alumínio, zinco) diretamente na argamassa geopolimérica. A incorporação destes tipos de agentes pode influenciar na geopolimerização, consistência e resistência dos materiais formados. (NOVAIS, 2016).

Segundo Novais (2016), o índice molar do hidróxido de sódio, a razão entre sólido e líquido e a adição de agente formador de poros não modifica a composição mineralógica do geopolímero. Segundo Nguyen (2017) o aumento do número e do tamanho dos poros leva a uma redução da densidade do material, provocando então na diminuição da resistência a compressão, mas um aumento em seu isolamento térmico.

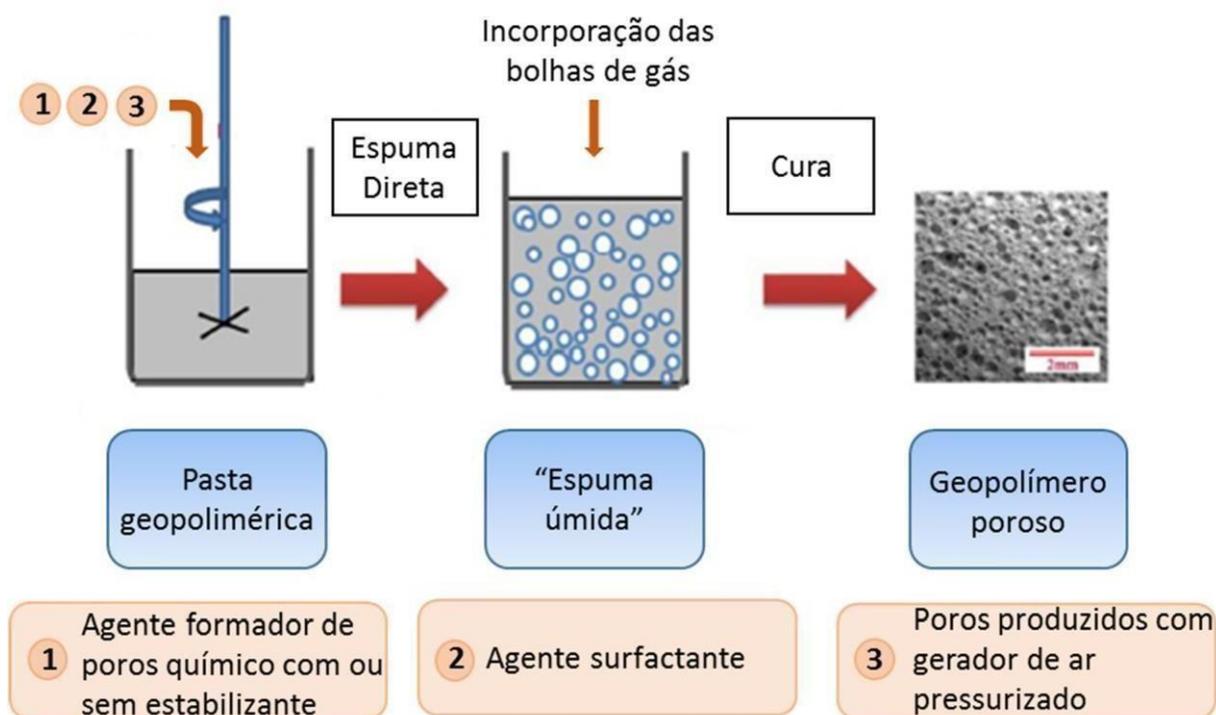
No entanto, o volume da porosidade pode ser controlada pelo número de agentes espumantes acrescentada a massa geopolimérica, possibilitando o controle das propriedades térmicas, físicas e mecânicas requeridas de acordo com a aplicação do material (NOVAIS et al., 2016a).

De acordo com Henon (2012) o desenvolvimento da estrutura de poros, utilizando sílica ativa, é uma competição entre a formação do gás de hidrogênio por causa da oxidação do silício livre e a reação de policondensação responsável pela solidificação da massa.

Prud'homme (2011) diz que a distinção entre o desenvolvimento do geopolímero e do geopolímero poroso, com a utilização de sílica ativa, provém da reação devido a dissolução da sílica ativa, que consome água e leva a formação de uma estrutura específica. Ele ainda salienta que a formação do geopolímero poroso, tendo a sílica ativa como indutor de poros, pode ser explicada por três fenômenos: oxidação do silício pela água causando a liberação do hidrogênio, dissolução da matéria prima que ocasiona no desenvolvimento de um gel e por último, um aumento de viscosidade (até 70°C) que permite a retenção do hidrogênio na amostra induzindo o

aparecimento de poros.

Figura 5 - Produção de geopolímero poroso



Fonte: BAI E COLOMBO (2018)

3.2. Ativadores

O procedimento da ativação alcalina se dá pela liberação do alumínio (Al) e silício (Si), no caso dos precursores caulíníticos, e de cálcio (Ca) e silício (Si) nos precursores provenientes de escórias industriais. Para formação e estabilização de uma nova estrutura é necessário um meio fortemente alcalino para que seja possível dissolver certa quantidade de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), assim como hidrolisar a superfície das partículas das matérias primas, necessitando também da presença de um cátion na solução através dos chamados ativadores para o balanceamento de carga. (SEVERO et al., 2013).

A origem e o teor de concentração dos ativadores tem influência direta na estrutura e nas propriedades físicas dos produtos originados na geopolimerização. A escolha do ativador utilizado no processo de geopolimerização deve ter como base, as características dos materiais precursores. (BEZERRA et al., 2013).

A solubilidade do material aluminossilicato aumenta com a elevação da concentração dos íons hidróxidos. Por outro lado, a alta concentração do ativador provoca atraso na formação do geopolímero, pois o aumento na concentração de espécies iônicas limita a mobilidade dos íons, acarretando o retardo na formação de estruturas coaguladas. (GASTEIGER et al., 1992).

Os ativadores mais comuns para o desenvolvimento de geopolímeros são os hidróxidos de sódio (NaOH), de potássio (KOH), o carbonato de sódio (Na_2CO_3), silicatos de sódio (Na_2SiO_3) e potássio (KSiO_3) e principalmente misturas estruturadas destes compostos. (GRANIZO, 1998). Os ativadores a base de silicato, possibilitam uma maior aceleração na reação geopolimérica, pela ocorrência da sílica presente iniciar a reação com a alumina livre na solução. O silicato propicia o desenvolvimento de polimerização, ocasionando então a um produto de reação com maior teor de silício e maior resistência mecânica. (SEVERO et al., 2013).

A concentração da solução de NaOH em argamassas, influência diretamente na plasticidade e na resistência mecânica, a trabalhabilidade da argamassa diminui devido a viscosidade da solução do NaOH, por outro lado, a resistência aumenta com a elevação da concentração de NaOH.

O aumento na concentração de NaOH eleva a quantidade de íons de sódio (Na) no sistema, o que é fundamental para o processo de geopolimerização, pois os íons de sódio (Na) são usados para equilibrar as cargas formar as redes aluminossilicatos. (SATHONSAOWAPHAK et al., 2009). A resistência à compressão, a densidade aparente, e o teor de fase amorfa de geopolímeros a base de metacaulim, cresce de acordo com o aumento da concentração de NaOH, em um intervalo de 4 a 12 mol/l. Isto ocorre devido a maior dissolução das partículas de metacaulinita e, conseqüentemente, a condensação acelerada dos monômeros na presença de concentrações mais elevadas de NaOH (WENG et al., 2005).

O tamanho do cátion é um aspecto do ativador que influencia a morfologia da cinética da reação e desenvolvimento do geopolímero. O íon de sódio (Na^+) que apresenta um tamanho menor que o íon de potássio (K^+), apresenta desenvolvimento de pares com menores oligômeros de silicato, assim como os monômeros.

Constata-se que quanto maior o tamanho do cátion, como por exemplo, o potássio (K^+), mais favorecido a constituição de oligômeros de silicatos maiores na qual o

$Al(OH)_4^-$ tende a se ligar. Isto posto, precursores sintetizados a partir de soluções de KOH possuem maior resistência à compressão, se comparados com geopolímeros ativados por meio de soluções de NaOH. (PHAIR et al., 2002). O acréscimo de KOH propicia a elevação do teor de policondensação em soluções de silicato de metal alcalino, enquanto que o acréscimo de NaOH tende a elevar o número de monômeros de silicato. Como os íons Na^+ e K^+ influenciam o nível de policondensação em diversas maneiras, é fato que tanto as reações de dissolução e ionização se dão a diferentes taxas. (SEVERO et al., 2013). Para que ocorra o desenvolvimento da geopolimerização há alguns parâmetros entre as relações de precursores e ativadores que devem ser seguidas. Os materiais obtidos por meio da ativação alcalina são muito suscetíveis às condições e tempo de cura.

Especialmente deve-se reduzir a possibilidade de retração que aparece em associação à perda da água de hidratação. Assim sendo, é conveniente envolver os corpos de prova em um filme plástico do tipo polietileno que praticamente elimina qualquer hipótese de trocas de água com o meio envolvente (PINTO, 2006).

A cura e o aumento de resistência são relacionadas com a temperatura e o tempo, pode-se alcançar resistências superiores a 40MPa, com prazo de 1 hora a uma temperatura de 85 °C (PINTO, 2006).

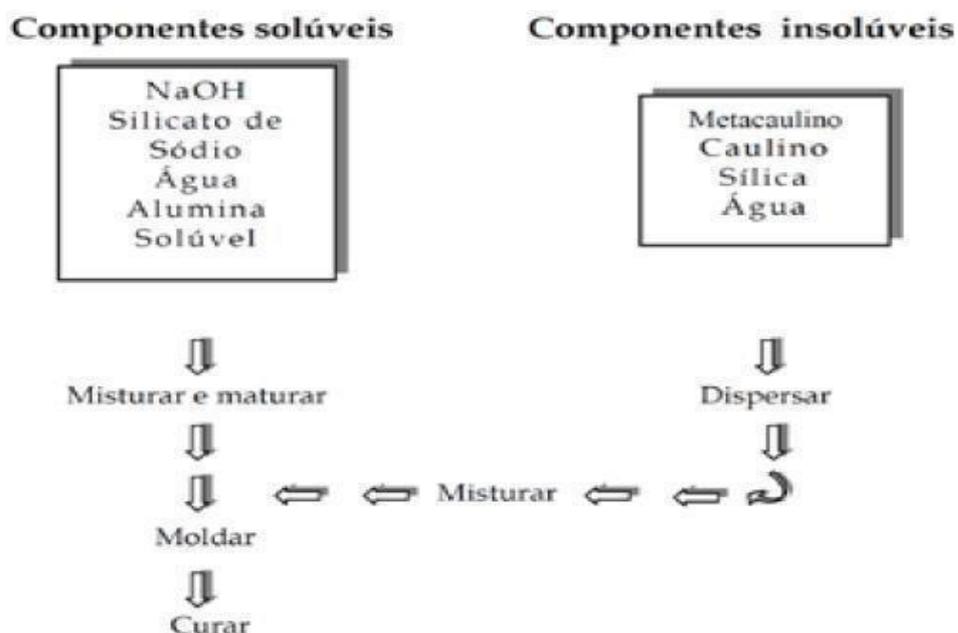
Tabela 2 - Razões molares indicadas na literatura

Relações indicadas literatura (molar)		
Mínimo		Máximo
0,2	Na_2O/SiO_2	0,48
3,3	SiO_2/Al_2O_3	4,5
0,8	Na_2O/Al_2O_3	1,6
10	H_2O/Na_2O	25

Fonte: DUXSON (1994)

A razão molar entre a sílica e a alumina é um dos parâmetros mais fundamentais para a síntese dos geopolímeros e influencia frontalmente a dissolução, hidrólise e reação de condensação dos geopolímeros. Uma maior dissolução, por exemplo, cresce a disponibilidade de silício e alumínio para reação química. (KEN; RAMLI; BAN, 2015; GHARZOUNIA et al., 2016).

Figura 6 - Mistura dos Componentes



Fonte: PALOMO (2007)

A Figura 6 mostra o processo prático para efetivamente desenvolver massas geopoliméricas. Primeiramente se classifica os elementos em componentes solúveis e componentes insolúveis. Os componentes solúveis são misturados mecanicamente até que se consiga uma massa homogênea, depois são acrescentados os componentes insolúveis a mistura. As massas então são moldadas e curadas. Após a cura, os geopolímeros são desmoldados, envoltos em um filme plástico e armazenados adequadamente.

É fundamental realizar a identificação dos corpos de prova gerados, por meio de alguma codificação e etiquetá-los para que não haja erros ao registrar os resultados estudados.

3.3. Metacaulim

O metacaulim é um material utilizado como precursor para a formação de geopolímeros, por ser fonte de sílica e alumina em fase amorfa. É obtido a partir do caulim pelo processo de desidroxilação, que é a perda de íons OH da estrutura cristalina, por meio de tratamentos térmicos. (BOCA SANTA, 2012). O termo “metacaulim”, precede do prefixo “meta”, que significa mudança e o sufixo “caulim”, originado do termo chinês “Kauling”, ou “colina alta” que faz referência a colina de Jauchau Fu, onde o material obtido é formado pela caulinita, apresentando cor branca graças ao baixo teor de ferro (SILVA, 1993).

A desidroxilação é um processo endotérmico e ocorre na faixa de temperatura de 550 a 900°C (BERGAYA et al., 2006), ocasionando então a fase da metacaulinita. O processo é mostrado na equação:



A partir de 900°C ocorre a formação da fase da mulita, que é uma fase termodinamicamente estável do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (OKADA et al., 2008). A metacaulinita pode ter diferentes níveis de superfície específica e finura. (VASSALO, 2013).

A condensação entre o silicato e o aluminato, ocorre de acordo com a concentração de silício no sistema. Com razão de $\text{Si}/\text{Al} = 1$, a condensação acontece principalmente entre o aluminato e silicato, produzindo estruturas primordialmente de poli (sialate) de polímero. A partir do aumento dos índices de Si/Al , o silicato tem como produto da hidrólise de SiO_2 o desenvolvimento de silicatos oligoméricos, que assim condensam com $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, produzindo uma rede tridimensional de estruturas poliméricas poli(sialate-siloxo) e poli (sialate- disiloxo) (SILVA 2007). Segundo Weng (2002); a taxa de condensação de silicato ocorre de forma mais lenta do que entre o aluminato e silicato. Duxson et al. (2005) apresentaram melhores propriedades físicas dos geopolímeros desenvolvidos com razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na média de 3,0 a 3,8.

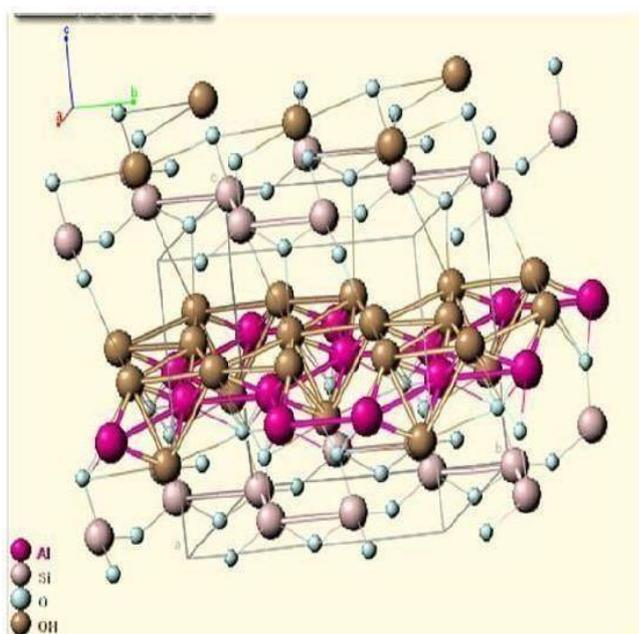
Silva et al. (2007) diz que o fato de que o componente alumínio pertencente ao metacaulim, tem a tendência de se dissolver de forma mais fácil do que o silicato. É esperado que o sistema de condensação aconteça entre o aluminato e o silicato,

desenvolvendo a estrutura poli (sialate).

Os sistemas de maior porcentagem de silício, produziram os geopolímeros de estrutura poli (sialate-siloxo) e poli (sialate-disiloxo) que são mais duros. Desta forma, o alumínio tem um papel primordial no controle do tempo de pega e o silício é o responsável pela resistência dos geopolímeros.

Favier (2013) diz através de análises reológicas que o desdobramento do módulo de elasticidade em massas frescas do geopolímero desenvolvida pela ativação do metacaulim com soluções de silicato de sódio e hidróxido de sódio, ocorre graças à formação de um gel heterogêneo de silicato de alumínio. Esta característica heterogênea corrobora a existência de um gel rico em alumina que se forma em 15 minutos após a mistura. O gel é produzido nas áreas superficiais dos grãos já o restante da solução é composto principalmente por oligômeros de silicato. Favier (2013) conclui que os mecanismos que orientam o desenvolvimento do gel de silicato de alumínio em um tempo precoce, dependem da composição química da mistura.

Figura 7 - Estrutura da Caulinita



Fonte: BISH & VON DREELE (1989)

3.4. Microssílica

A microssílica é um sub-produto da produção de silício metálico, ferro-silício e outros ferro-ligas, constituindo-se de partículas de sílica amorfa extremamente finas. Vários nomes têm sido utilizados para este material, tais como fumos de sílica, pó de sílica, sílica volátil. (DELLAMANO, 1995).

Durante a redução da sílica, quartzo de elevada pureza e carvão são introduzidos em forno elétrico no qual, dentro do arco elétrico, um gás (monóxido de silício gasoso - SiO) é produzido e escapa para a parte superior da carga. Este gás resfria-se, condensa e oxida na forma de sílica (SiO_2), que é captada por filtros de manga antes da sua saída para a atmosfera, sendo devidamente armazenada para a sua posterior utilização. Nesta forma amorfa, as partículas são extremamente reativas e o seu pequeno tamanho relativo facilita a reação química com o Ca(OH)_2 produzido na hidratação do cimento Portland (KORMANN et al., 2001).

A microssílica, sob um olhar macroscópico, é um pó fino, com cores variadas que vão desde o branco opaco até o cinza escuro. Tomando-se como base a percentagem de luz refletida, onde o branco representa 100% e o preto 0% temos a microssílica variando de 10% a 80%. Esta variação depende basicamente do teor de carbono da amostra. (DELLAMANO, 1995)

Em materiais cimentícios, a microssílica vem sendo utilizada para aumentar a resistência mecânica e compacidade, graças à ocorrência de reações pozolânicas e ao efeito físico filler. (FONSECA, 2010). As reações pozolânicas ocorrem devido à interação com o hidróxido de cálcio do cimento, produzindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H), material mais resistente e estável, que favorece a durabilidade dos compósitos, aumentando a resistência e diminuindo a permeabilidade do sistema devido ao processo de refinamento dos poros. Já o efeito filler ocorre em função da diminuição da porosidade total do sistema promovida pelo preenchimento dos vazios de empacotamento, de poros capilares e de gel (ROMANO et al., 2006). A incorporação de microssílica na formação de geopolímero mantém a razão de Si/Al nas sínteses e também acelera a reação de geopolimerização dos silicoaluminatos com solução alcalina. (WAN et al., 2017).

As reações químicas da microssílica em um meio alcalino, pode aumentar a quantidade de silício nos géis. Isto pode ser comprovado graças as propriedades ultrafinas das

microsílicas, e devido a isto, elas serão mais reativas, por terem uma menor granulometria em comparação as cinzas volantes e as escórias (YANG, 2014). A mistura contendo microsíllica, cinza volante e escórias requer uma maior quantidade de água na mistura, acarretando por sua vez uma menor resistência, o que também implica a um ligeiro aumento na porosidade (ZHU, 2014).

A sílica ativa é um material com grande propriedade pozolânica, em função de sua constituição se basicamente de sílica amorfa (SARKER, 2014). O processo de ativação do cimento é induzido por um efeito microfíler (físico) e um efeito pozolânico (químico) da sílica ativa, resultando na constituição de uma microestrutura mais densa, homogênea e uniforme (SHI et al., 2015).

A elevada finura da sílica ativa e o formato esférico das partículas resulta em aumento da coesão e a pouca exsudação da mistura, podendo resultar em fissuração por retração plásticas com secagem, a menos que certos cuidados sejam tomados durante a cura (SARKER, 2014).

3.5. Rejeito de Alumínio

Durante o processo de fusão da sucata de alumínio, o metal líquido fica exposto à temperatura do forno e também à atmosfera, esta combinação resulta na formação de uma camada de escória na superfície do banho, esta camada é comumente chamada de borra. A composição química da borra de alumínio variará, dependendo do tipo de liga, geralmente tem entre 60 e 70% de alumínio metálico, 25 e 30% de óxido de alumínio (Al_2O_3), também conhecida como alumina, e outros óxidos de metais que compõe a liga a ser fundida, principalmente óxido de magnésio (MgO), e sais (GOMEZ, 2002).

A temperatura ótima para fusão do alumínio oscila entre 700 e 750°C, maiores temperaturas tendem a elevar a espessura da camada de borra de alumínio durante o processo de fundição. (ABAL, 2007).

As borras podem ter três classificações: a borra branca, preta e saltcake. A borra branca é obtida a partir da produção primária do alumínio, fusão do alumínio primário, plantas de extrusão, plantas de laminação e no transporte do alumínio primário de cubas eletrolíticas para cadinhos e fornos, a borra branca contém quantidades irrisórias de sais e um alto teor de alumínio metálico, a cor deste rejeito é cinza ou

branco. A borra preta é obtida na produção secundária do alumínio, durante este processo sais são adicionados ao banho para reduzir a oxidação, esses sais modificam a coloração tornando a borra escura. A saltcake é gerada durante o processo de reciclagem das borras brancas e pretas, sais também são adicionados para melhorar a eficiência na recuperação do alumínio. (TENÓRIO, 2001).

Figura 8 - Borra de alumínio



Fonte: O autor

Tabela 3 - Composição química dos principais tipos de borra de alumínio

Tipo de Borra	% de Alumínio	% de óxidos	% sais
Borra Branca	25 - 80%	20 - 85%	0 - 1%
Borra Preta	7 - 50%	30 - 50%	30 - 50%
Borra Saltcake	3 - 10%	20 - 60%	20 - 80%

Fonte: Guidelines and Definitions. By-Products of Aluminium melting process.

3.6. Alumina

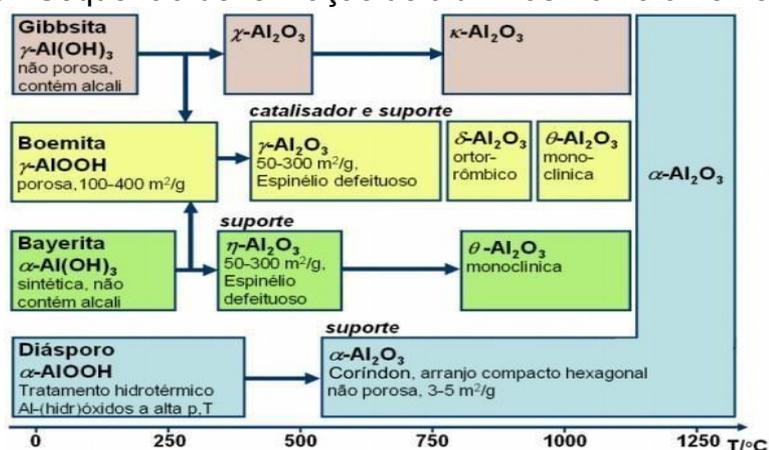
A alumina, também conhecida como óxido de alumínio (Al_2O_3), é uma substância cristalina branca, quase incolor, é um dos óxidos mais importantes na indústria cerâmica, sendo muito utilizada na forma de alumina fundida ou calcinada. Também é amplamente usada como suporte para catalisadores metálicos, sendo um material inerte e de menor custo.

Dentre algumas de suas principais propriedades podem ser citadas a sua baixa condutividade térmica, alta resistência química e alta resistividade elétrica. Essas características são dependentes da pureza química do material, distribuição do tamanho de partículas, densidade, estrutura do pó e distribuição do tamanho dos poros. (ALVES, 2005)

A palavra alumina não se diz respeito unicamente a apenas um composto, mas a um número de óxidos e hidróxidos de alumínio, de forma geral $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, onde $0 < n \leq 3$. Apesar de a água estar presente na fórmula geral desses compostos, nenhum deles possui de fato a sua estrutura.

Aplicações cataclíticas requerem a ativação da alumina, que é feita a partir da desidratação de hidróxidos e oxi-hidróxidos de alumínio em uma faixa de temperatura de 200 a 1200°C, fabricando uma gama de materiais chamadas aluminas de transição. A temperatura superior a 1200°C é formado o Coríndon ($\alpha-Al_2O_3$), que é a fase termicamente mais estável. (SOBRINHO, 2006). A Figura 3 mostra a sequência de formação de aluminas de transição via tratamento térmico.

Figura 9 - Sequência de formação de aluminas via tratamento térmico



Fonte: SOBRINHO (2006).

3.7. Isolamento térmico

Isolamento térmico é a propriedade que um material tem de transeferir calor de um ambiente para outro. Essas trocas térmicas acontecem por meio dos mecanismos de condução, convecção e radiação (FROTA & SCHIFFER, 2001).

De acordo com Callister (2002), a condução térmica é o fenômeno no qual o calor é transportado de áreas de alta temperatura para áreas de baixa temperatura de uma um material de forma espontânea.

3.7.1. Condutividade Térmica

A condutividade térmica é uma propriedade intrínseca e específica de cada material, que quantifica a capacidade dos materiais de conduzir calor, assim quanto menor for a

condutividade térmica de um material, melhor será o seu isolamento térmico. (VELOSA, 2013). A norma NBR 15220:2003 diz que a condutividade térmica é uma propriedade física que busca medir o fluxo de calor em um material homogêneo e isotrópico, quando está submetido a um determinado gradiente de temperatura.

A condutividade térmica é medida em W/mK , onde W é a potência térmica em watts, m é unidade de comprimento em metro, e K é unidade de temperatura em Kelvin.

A condutividade térmica é dada pela equação de Fourier-Biot:

$$Q_k = -k.A.dt/dx$$

Onde:

Q_k = taxa de transferência de calor (W)

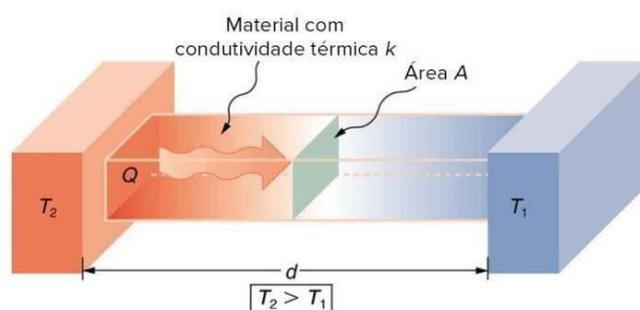
k = condutividade térmica (W/m.K)

A = área de seção transversal normal ao fluxo de calor (m^2)

dt/dx = gradiente de temperatura na seção (K/m)

Há muitas pesquisas referentes à condutividade dos geopolímeros. Lach (2016) estudou a condutividade térmica de espumas geopoliméricas e encontrou valores que variaram entre 0,0826 a 0,1273 (W/mK). Shanmugasundaram (2017) realizou pesquisas sobre o efeito da cura de argamassas geopoliméricas na condutividade térmica e concluiu que há uma grande variação nos valores obtidos. Quando submetida à cura em temperatura ambiente, a argamassa geopolimérica possuiu uma condutividade térmica de 0,910 (W/mK), enquanto quando curada em uma estufa a mesma argamassa obteve uma condutividade térmica de 0,363 (W/mK).

Figura 10 - Transferência de calor entre os corpos



Fonte: Openstax College Physics

4. Materiais e Métodos

A metodologia empregada nesta pesquisa foi dividida em três estágios:

- Amostragem, preparação e caracterização dos precursores;
- Preparação das amostras
- Ensaio dos geopolímeros

Neste trabalho foram desenvolvidos geopolímeros de baixa densidade e baixa condutividade térmica. Foi utilizado o hidróxido de sódio como ativador. Para o desenvolvimento de geopolímeros de baixa densidade foi utilizado o rejeito de alumínio como o agente formador de poros, sendo os teores de microssílica foram 25, 33, 35 e 50% em massa.

As amostras foram curadas a temperatura ambiente, visando analisar a geopolimerização nessa condição. Na fase inicial da pesquisa foi realizada a caracterização do metacaulim utilizado como precursor e posteriormente, a microssílica e o rejeito de alumínio também foram caracterizados. Em seguida, as massas geopoliméricas foram produzidas. Testes mecânicos como o ensaios de compressão e condutividade térmica foram realizados para aferir a qualidade dos geopolímeros porosos produzidos.

4.1. Materiais precursores

Os materiais precursores que foram utilizados como fontes de aluminossilicatos, fundamentais na química da formação dos geopolímeros são a microssílica e o metacaulim.

4.1.2. Metacaulim

O metacaulim que foi empregado para a pesquisa foi o Metacaulim HPUltra produzido pela empresa Metacaulim do Brasil. Uma amostra de 500g será dividida em 5 amostras de 100g e será levada a análise química por Fluorescência de Raio X, a análise será feita em um equipamento SHIMADZU, modelo EDX 720, presente no laboratório de Caracterização de Materiais no CEFET/MG. As fases cristalinas presentes no metacaulim serão identificadas por Difração de Raios-X. O equipamento de Difração

de Raios-X (DRX) para as análises serão realizadas em um difratômetro da marca SHIMADZU, modelo XRD-7000, presente no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG. A identificação das fases obtidas será através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (do inglês *International Center for Diffraction Data*).

A tabela abaixo mostra a composição química do Metacaulim:

Tabela 4 - Composição química do metacaulim

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	LOI (%)
K 1	62.62	28.63	1.07	0.15	0.06	1.57	3.46	0.36	2.00
K 2	59.90	32.29	1.28	0.17	0.04	0.24	2.83	0.36	2.80
K 3	62.48	28.72	1.01	0.13	0.03	2.45	3.55	0.34	1.20

Fonte: VELOSA (2009)

4.1.3. Microssílica

A microssílica utilizada foi cedida pela Minasligas, que é uma empresa fabricante de Ferro Silício e Silício Metálico.

A composição química da microssílica, fornecida pelo fabricante, se encontra na tabela 5, mostrada abaixo:

Tabela 5 - Composição química da microssílica

<u>Elementos químicos</u>	<u>Teor (%)</u>
SiO ₂	94,00
Al ₂ O ₃	0,06
Fe ₂ O ₃	0,10
CaO	0,50
MgO	1,10
K ₂ O	0,93

Fonte: Minasligas

A microssílica foi caracterizada por fluorescência de raios X, para identificação da composição química e foi caracterizada por difração de raios X para verificação das fases presentes.

4.1.4. Rejeito de Alumínio

A amostra de escória de alumínio que será utilizada no desenvolvimento de geopolímeros, foi coletada na empresa Metalúrgica Luciana Ltda, as amostras foram geradas durante a fundição da sucata de alumínio. Foram coletadas 10 amostras de 100g. O rejeito de alumínio foi lavado e seco por 2 horas em temperatura ambiente. Após a secagem, o material foi moído em um moinho de bolas, posteriormente ele foi peneirado, o rejeito de alumínio utilizado foi coletado de uma peneira de 230 mesh, com uma granulometria máxima de 0,063mm. As fases cristalinas presentes na escória como um todo foram identificadas por Difração de Raios-X. O equipamento de Difração de Raios-X (DRX) para as análises serão realizadas em um difratômetro da marca SHIMADZU, modelo XRD-7000, presente no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG.

A identificação das fases obtidas foi através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo International Center for Diffraction Data, o ICDD. Para a análise da composição química da escória de alumínio como um todo, foi realizada a análise por Fluorescência de Raios X.

4.2. Caracterização dos Materiais Precursores

4.2.1. Difração de Raios X

As análises por difração de raios X para as amostras estudadas neste trabalho, foram realizadas no Laboratório de Caracterização do DEMAT/CEFET-MG no Difratômetro de Raios X marca SHIMADZU XRD - modelo7000, usando radiação Cu ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), produzidos sob condição 40kV e 30 mA. Os espectros de difração foram coletados varrendo no intervalo de 2θ , $4^\circ - 80^\circ$, passo 0,02, velocidade de $2^\circ/\text{min}$. Banco de dados PDF/CDD2003.

4.2.2. Fluorescência de Raios X

A técnica foi empregada na determinação da composição dos materiais ensaiados em termos de seus óxidos constituintes.

Os materiais foram caracterizados no Laboratório de Caracterização do DEMAT/CEFET-MG por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX). Os ensaios foram realizados em um equipamento EDX - 720 SHIMADZU, nas seguintes condições de operação: ar sintético e colimador de 10mm.

4.2.3. Avaliação da Condutividade Térmica

A determinação da constante de condutividade térmica dos geopolímeros preparados foi realizada empregando o método de Hot Plate. Os ensaios foram realizados empregando uma fonte térmica com densidade de fluxo de 97,81 W/m² e tempo de estabilização térmica de 24 horas.

4.2.4. Resistência a Compressão

A resistência a compressão é um dos parâmetros mais utilizados na avaliação de geopolímeros. Ela foi aferida a temperatura ambiente. A resistência a compressão à temperatura ambiente é um importante indicativo do grau de formação da ligação ocorrida durante o processo de geopolimerização.

A resistência a compressão é validada pela NBR11222 e MB 71, segundo a equação abaixo:

$$RCTA = \frac{Pr}{Ac}$$

Onde:

RCTA = resistência a compressão (Mpa)

Pr = carga de ruptura (N)

Ac = área de aplicação da carga (m²)

4.2.5. Porosidade e densidade

A determinação da porosidade total, aberta e fechada se deu por meio da realização de alguns cálculos utilizando as equações abaixo:

$$\% \text{ Porosidade total} = 100 * \left(1 - \frac{m_{(g)}}{d * (m_{\text{umid}} - m_{\text{sub}})}\right)$$

$$\% \text{ Porosidade aberta} = 100 * \left(1 - \frac{(m_{\text{umid}} - m_{(g)})}{(m_{\text{umid}} - m_{\text{sub}})}\right)$$

$$\% \text{ Porosidade fechada} = \text{Porosidade total} - \text{Porosidade aberta}$$

Onde,

$m_{(g)}$ = massa seca

m_{umid} = massa úmida medida fora d'água

m_{sub} = massa medida submersa

d = densidade

A densidade das amostras também foi avaliada através do princípio de Arquimedes utilizando a seguinte equação:

$$\text{Densidade (g/cm}^3\text{)} = \frac{m_{(g)}}{(m_{\text{umid}} - m_{\text{sub}})}$$

Para a obtenção dos dados foi adotado o seguinte procedimento:

- Os corpos de prova foram pesados após a desmoldagem e cura, para obtenção da massa seca em gramas.
- Os corpos de prova foram submergidos em um recipiente de vidro com 500ml de água.
- O recipiente com água e os corpos de prova, foram pesados, o peso do recipiente e da água foram subtraídos, obtendo assim o peso dos corpos de prova quando submersos.
- Após ficarem submergidos por 5 minutos, os corpos de prova foram retirados do recipiente e pesados em seguida, obtendo assim o peso da massa úmida.

4.3. Materiais Ativadores

Como material ativador, foi utilizado o hidróxido de sódio (NaOH), fornecido pela empresa Buschle & Leper S/A. A tabela 6, abaixo mostra a composição química do hidróxido de sódio (NaOH):

Tabela 6 - Composição química do hidróxido de sódio (NaOH)

Descrição	Especificação
Concentração (NAOH) %	97 – 100
Carbonatos (Na ₂ CO ₃) %	Max. 0,60
Cloretos (NaCl) %	Max. 0,03
Ferro (Fe) % (ppm)	Máx. 6,0
Densidade (g/cm ³)	2,13 - 2,20
Aspecto Visual	Escamas

Fonte: BUSHLE & LEPPER S/A (2016)

4.4. Preparação das amostras

A preparação das amostras foi dividida de acordo com a razão molar entre a SiO₂ e a Al₂O₃ presentes nos materiais precursores. O metacaulim foi utilizado como material base e a microssílica como material suplementar, como indutor de poros foi utilizado o rejeito de alumínio. Foram fabricadas massas geopoliméricas com as seguintes formulações:

Tabela 7 - Formulação das massas de geopolímero

Massa	Metacaulim	Microssílica	Rejeito de Alumínio
M1	100%	0%	0%
M2	50%	25%	25%
M3	33%	33%	33%
M4	25%	25%	50%
M5	25%	40%	35%

Fonte: o autor

Desta forma foi possível analisar as variáveis envolvidas no processo de geopolimerização e como os materiais se comportam com os diferentes teores de microssílica e rejeito de alumínio na sua composição química. Foi avaliado a resistência a compressão, a densidade aparente pelo princípio de Arquimedes e a condutividade térmica do material.

4.5. Procedimento para a formação dos geopolímeros

O método posto em prática para a para a formação de geopolímero está descrito a seguir:

- Inicialmente, foi feita uma solução de ativação pela dissolução do hidróxido de sódio, com uma molaridade de 10mol/L, conforme a literatura. Então foi dissolvido 120g de NaOH em 300ml de água.
- Foram misturados a seco os sólidos, por meio de um misturador: o metacaulim, a microssílica e o rejeito de alumínio, conforme as formulações. Os secos então foram colocados em um recipiente plástico.
- Foi acrescentada na mistura, a solução de ativação e o sistema foi misturado mecanicamente por 5 minutos a temperatura ambiente.
- A mistura foi colocada em um molde cilíndrico e foi vedada.
- O material passou por cura em temperatura ambiente (25 - 30°C) por 24 horas e foi desmoldada posteriormente.
- Após a desmoldagem, os materiais formados foram envolvidos em um plástico filme, foram etiquetados e armazenados por 30 dias, até serem caracterizados.

5. Resultados e Discussões

Os resultados da presente pesquisa são apresentados a seguir: na primeira parte se descreve a caracterização do metacaulim, da microssílica e do rejeito de alumínio, materiais utilizados como precursores, na segunda etapa é apresentado os resultados dos ensaios de compressão, densidade e condutividade térmica.

5.1. Aspectos visuais

As Figuras 11 e 12 mostram fotos das amostras de geopolímeros preparadas. Os corpos de prova mais ricos em rejeito de alumínio exibiram uma coloração mais escura, enquanto os corpos de prova com maior percentual de metacaulim, apresentaram uma coloração avermelhada. Os corpos de prova M1, M4 e M5 apresentaram uma maior quantidade de poros visíveis, o que era esperado, pois possuem maiores quantidades de rejeito de alumínio. A massa M1, usada como material de referência, apresentou uma superfície lisa e sem poros visíveis, assim como a amostra M3.

Figura 11 - Massas M1, M2 e M3



Fonte: o autor

Figura 12 - Massas M5 e M4



Fonte: o autor

5.2. Caracterização dos materiais precursores

5.2.1. Caracterização do Metacaulim

Os resultados referentes à composição química do metacaulim, em termos dos óxidos constituintes, obtidos por meio do ensaio de fluorescência de raios - X (FRX), estão apresentados na Tabela 8. Foi observado que os principais óxidos presentes no material são o óxido de silício e o óxido de alumínio, 51,5% e 40,1% em massa respectivamente, representando assim uma relação molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é de aproximadamente 2,0 e uma relação atômica de Si/Al igual a 1,18.

Segundo Davidovits (1985) a relação molar ideal para $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ está entre 3,3 a 4,5. Esta relação possui relevante influência na resistência do material (PAPA et al., 2018), e deve ser maior que 1 (um) para que o precursor seja apropriado para a produção de geopolímero (BUCHWALD, 2005).

Tabela 8 - Composição química do metacaulim em termos de seus teores mássicos

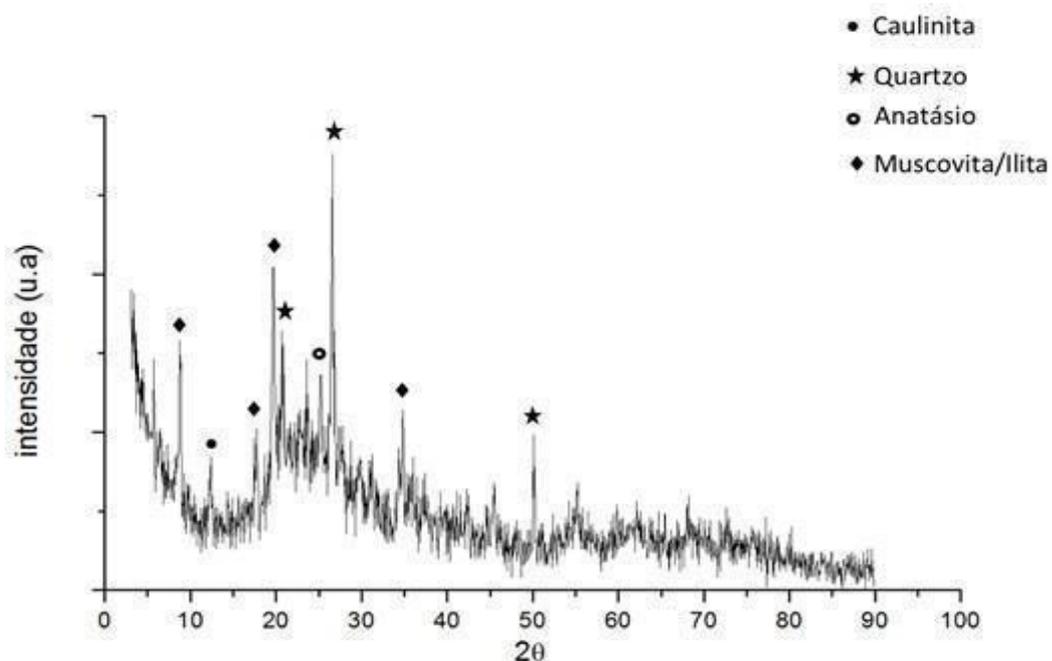
SiO₂	Al₂O₃	K₂O	CaO	Fe₂O₃	Outros
51,5%	40,1%	2,6%	2,0%	1,2%	2,6%

Fonte: o autor

Os resultados obtidos em óxido, por meio da fluorescência de raios x, tiveram seus espectros avaliados por difração de raios x. Conforme com o difratograma, o metacaulim contém linhas indicando a presença de fases cristalinas. Tais linhas indicam a presença de quartzo, muscovita e anatásio que, de acordo com Severo et al. (2013a) podem ser encontrados devido a impurezas presentes no caulim que produziu o metacaulim.

Verifica-se no seu difratograma, na figura 13, (p. 43) a existência do halo difuso centrado próximo da região de $2\theta = 20-25^\circ$, o que indica a presença de uma estrutura amorfa do material precursor e confirma os dados verificados na literatura, que afirma que o metacaulim é uma material predominantemente amorfo (LIU et al, 2013).

Figura 13 - Difratoograma do metacaulim



Fonte: o autor

A estrutura amorfa é fundamental para a geopolimerização, pois quanto mais amorfa a estrutura do precursor melhor é a reação (FERNÁNDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2006).

5.2.2. Caracterização da microssílica

Avaliando os resultados da microssílica, é constatado que há uma predominância de silício em comparação com outros elementos, com percentual de 94,5%. Este teor de silício encontrado na microssílica confirma a predominância deste elemento informada pelo fornecedor do material e por várias pesquisas utilizadas como fonte neste trabalho.

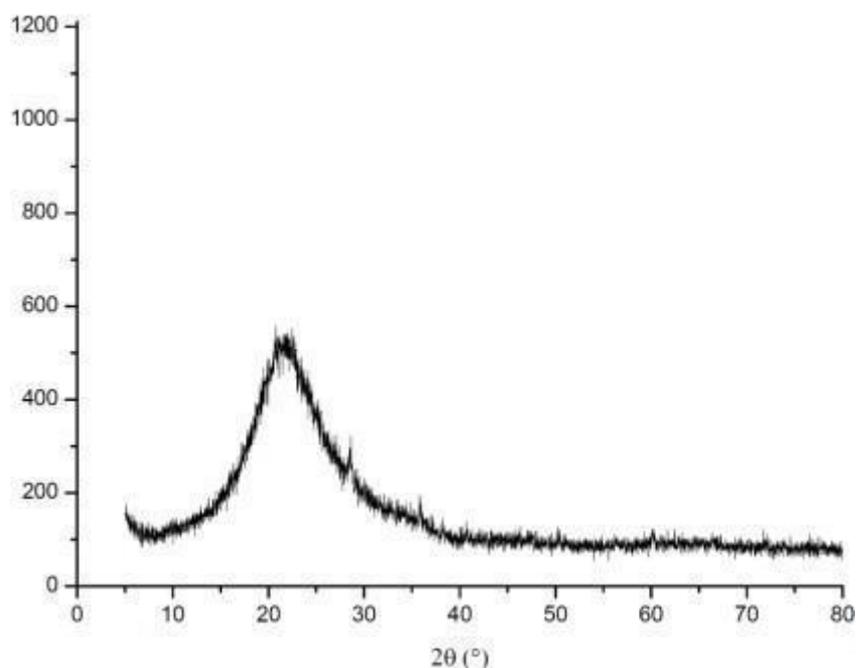
Tabela 9 - Composição química da microssílica em termos de seus teores mássicos

SiO ₂	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Outros
94,5%	2,84%	1,0%	0,66%	0,12%	0,88%

Fonte: o autor

Na Figura 14 (p.44) verifica-se o difratograma da microssílica.

Figura 14 - Difratoograma da microsilica



Fonte: o autor

Foi observado que não há a existência de fases cristalinas na microsilica. O difratograma mostra uma descrição típica de material amorfo.

5.2.3. Caracterização do Rejeito de Alumínio

A composição química do rejeito de alumínio pode ser vista na tabela 10 (p.44). A porcentagem de cada elemento foi obtida por fluorescência de raios X. O percentual de óxido de alumínio e óxido de silício foi igual a 42,94% e 24,57% respectivamente. O alto percentual de silício se deu pelo largo uso de ligas alumínio-silício na fabricação de peças fundidas. Elementos como o cálcio, magnésio, ferro e titânio são considerados impurezas, devido ao fato de que o rejeito de alumínio foi provindo de sucatas, evidenciando pouco controle da composição do alumínio fundido.

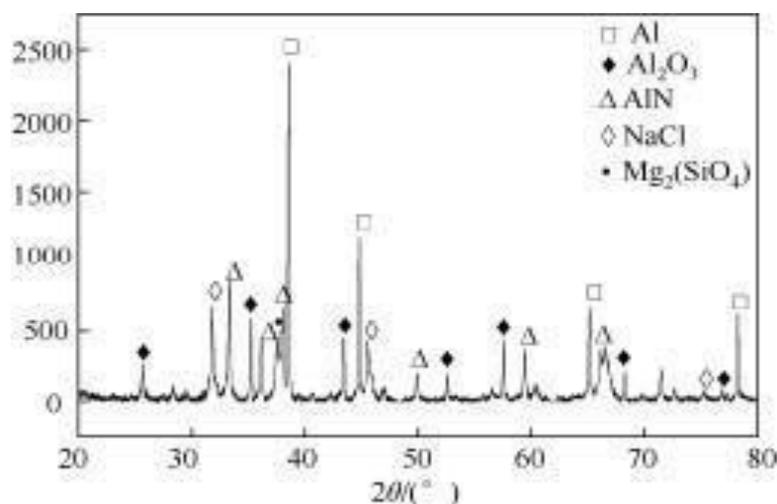
Tabela 10 - Composição química do rejeito de alumínio em termo de seus teores mássicos

Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	Outros
42,94%	24,57%	11,91%	5,53%	4,93%	4,81%	5,31%

Fonte: o autor.

No difratograma do rejeito de alumínio foi identificado, mostrada na Figura 15, a presença de alumínio metálico (Al), óxido de alumínio (Al_2O_3), nitreto de alumínio (AlN), cloreto de sódio (NaCl) e fosterite (Mg_2SiO_4).

Figura 15 - Difratograma do rejeito de alumínio



Fonte: o autor

A presença de NaCl era esperada, uma vez que a empresa que produz o rejeito de alumínio utiliza o cloreto de sódio (NaCl) durante o processo de fundição de alumínio, para determinar o equilíbrio entre o banho metálico e a borra na superfície, diminuindo assim, a migração de partículas de alumínio, do banho metálico para a borra. O nitreto de alumínio é responsável pela formação de amônia NH_3 , quando em contato com água, H_2O (SIGLIANO, 2013).

5.3. Caracterização das massas

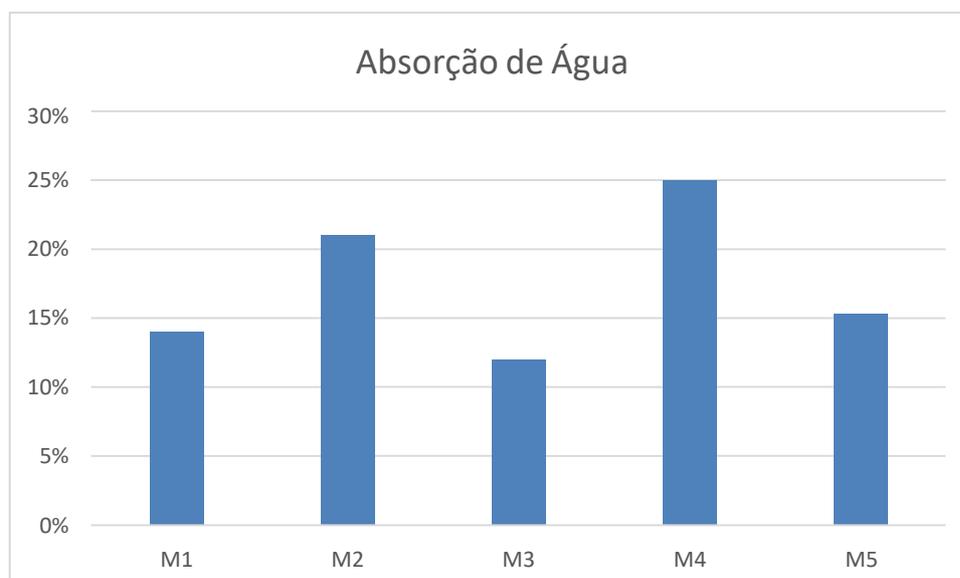
Pelo método de Arquimedes, foi determinada a densidade das massas desenvolvidas. Desta forma foi observado um aumento da porosidade aberta, fechada e por consequência a porosidade total, a medida em que o teor de rejeito de alumínio foi sendo acrescido na mistura. Abaixo será mostrado os resultados obtidos:

5.3.1. Absorção de Água

Percebe-se na figura 16, que há uma tendência de elevação do índice de absorção de água a medida que o percentual de rejeito de alumínio, aumenta na composição da massa, como fica evidente na mistura M4 que possui 50% de rejeito de alumínio em

sua composição.

Figura 16 - Taxa média de absorção de água



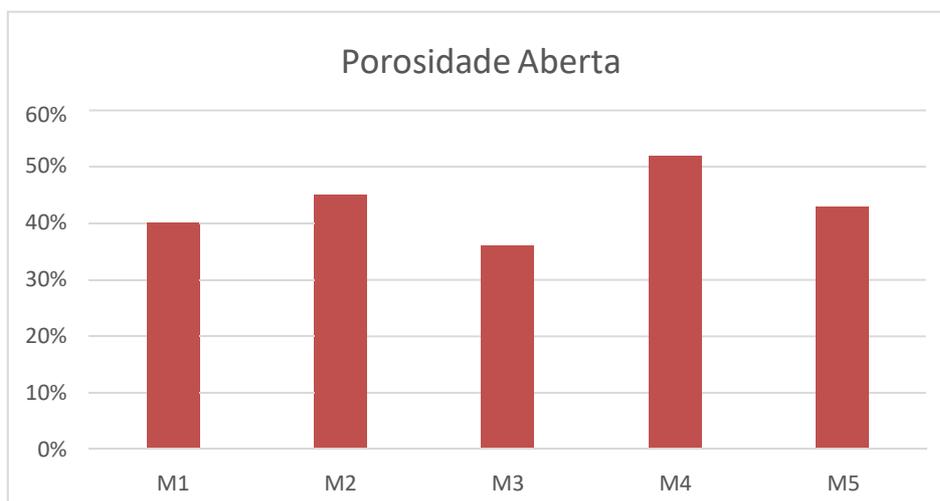
Fonte: O autor

A presença mais efetiva da microssilica provoca uma redução da porosidade e por consequência, uma menor capacidade de absorção de água, conforme mostra a Figura 16. Isto ocorre pois sendo um “silício oxidado”, a microssilica é um material predominantemente não cristalino, possui baixíssima granulometria, sendo capaz de preencher os “espaços”, conferindo menor porosidade a mistura, confirmando o que diz a literatura. (AITCHIN, 2000)

A maior granulometria do rejeito de alumínio na massa geopolimérica resultou em uma matriz mais porosa, como mostra a figura 17. Isto ocorre pelo fato da maior área superficial do rejeito de alumínio. A geração de poros foi resultado das reações exotérmicas com a produção de gás de hidrogênio que promovem bolhas nas superfícies do alumínio. A oxidação do alumínio em solução alcalina se dá pela redução de íons H^+ contidos na água formando hidrogênio gasoso (H_2), o que implica na formação de geopolímeros porosos (NGOULOURE et al., 2015).

A ação do rejeito de alumínio para a geração de poros nos geopolímeros é limitada com o tempo e pela concentração do rejeito na mistura, o qual influencia o grau de polimerização e reatividade no geopolímero (NGOULOURE et al., 2015).

Figura 17 - Taxa média de porosidade aberta

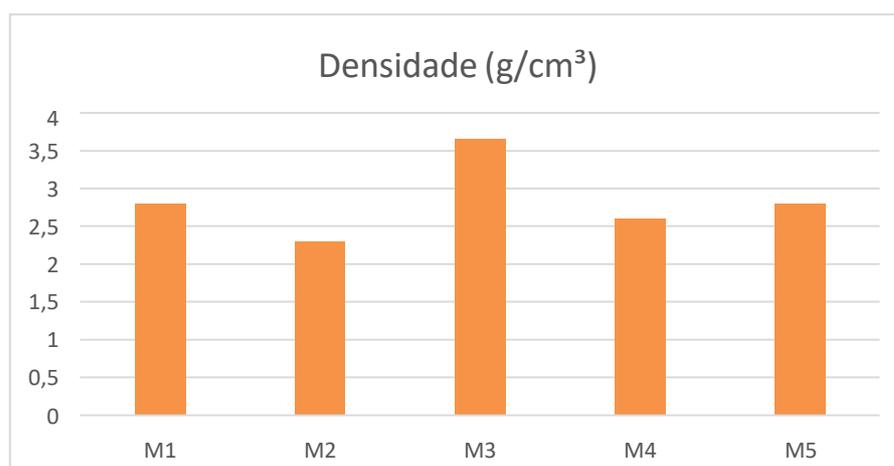


Fonte: O autor

A porosidade está ligada diretamente a condutividade térmica. Os poros por conterem ar no seu interior, dificultam a transmissão do calor, tornando o material com melhor capacidade de isolamento térmico. A porosidade é um fator microestrutural que influencia as propriedades mecânicas de um material. Essa grandeza está diretamente ligada à absorção de água, ao estado de sinterização do material e inversamente à massa específica aparente e à tensão de ruptura à compressão (DUTRA et al., 2002).

Conforme a Figura 18 mostra, a mistura M3, possui a maior densidade. A alta densidade se dá pelo efeito filer, causado pela microssílica. (AITCHIN, 2000). O efeito filer faz com que as partículas finas da microssílica preencham o espaço vazio, alterando o empacotamento, reduzindo a porosidade da pasta e aumentando sua resistência.

Figura 18 - Taxa média da densidade das misturas



Fonte: O autor

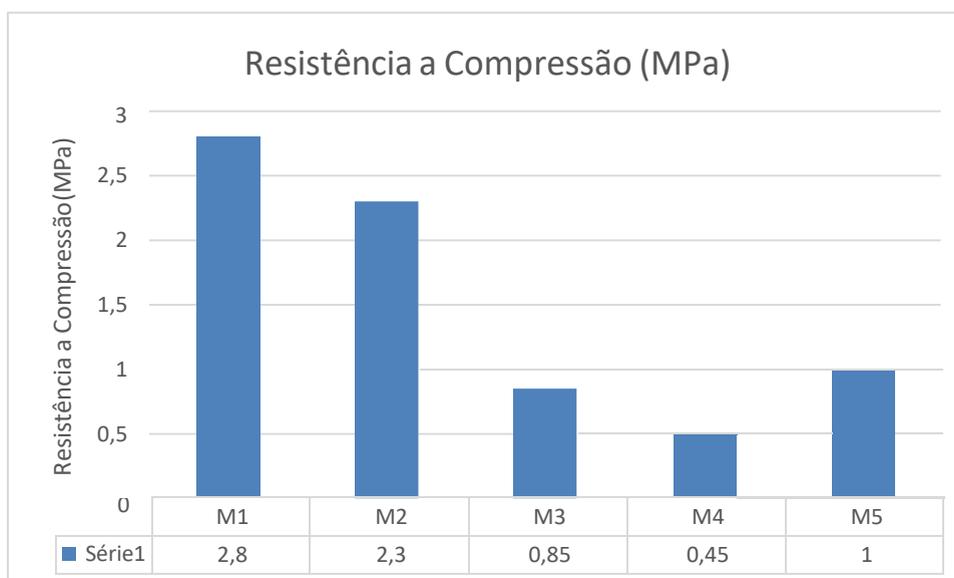
A mistura M5 possui alta quantidade de microsilica, porém com o também alto teor de rejeito de alumínio, muitos poros abertos foram criados, como mostra a Figura 17, reduzindo assim sua densidade.

5.3.2. Resistência a compressão

Os ensaios de compressão foram realizados nos laboratórios da empresa Afinko Soluções em Polímeros, localizada na cidade de São Carlos/SP.

Os resultados obtidos estão nas Figuras 19 a 25, respectivamente:

Figura 19 - Resistência a compressão



Fonte: o autor

O gráfico evidencia a tendência de redução da resistência a compressão, a medida que o teor de rejeito de alumínio, presente na mistura, aumenta. O resultado vai de encontro com as Figuras 16, 17 e 18 respectivamente, que mostram maiores índices de absorção de água e porosidade aberta e menor densidade da mistura M4 que possui maior percentual de rejeito de alumínio. Atuando como um agente formador de poros, as estruturas com maior quantidade de rejeito de alumínio, apresentaram maior fragilidade mecânica.

A Figura 20 mostra os corpos de prova após os ensaios de compressão. É notado que os corpos de prova menos porosos, apresentaram a propagação de trincas externas, na zona de compressão antes de romper totalmente.

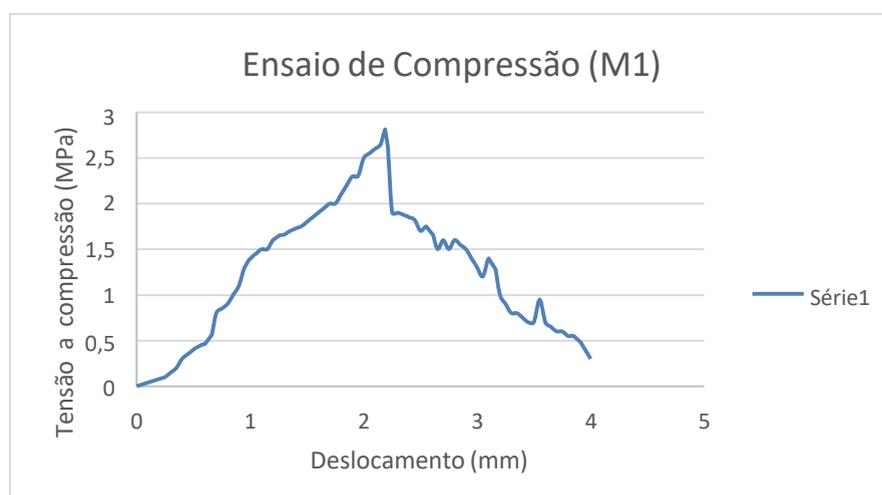
Figura 20 - Corpos de prova após ensaio de compressão



Fonte: o autor

Os materiais com maior índice de porosidade, romperam sem apresentar propagação de trincas externas, devido a concentração de tensão existente nas bordas dos poros.

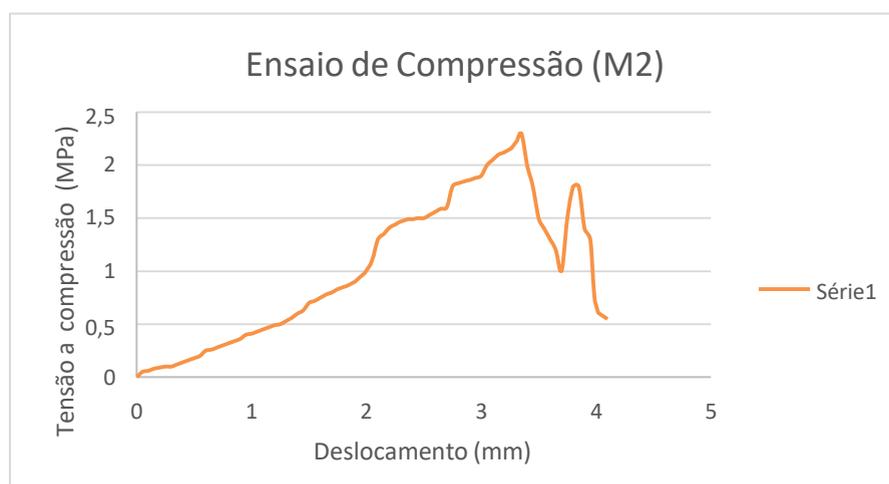
Figura 21 - Curva de Tensão-Deformação Massa M1



Fonte: o autor

Como mostra a Figura 21, o pico de tensão se deu com cerca de 2,2 mm de deslocamento. Após a chegada do pico, houve uma queda significativa da tensão, seguindo um comportamento intermitente da curva, coincidindo com a propagação das trincas.

Figura 22 - Curva Tensão-Deformação Massa M2

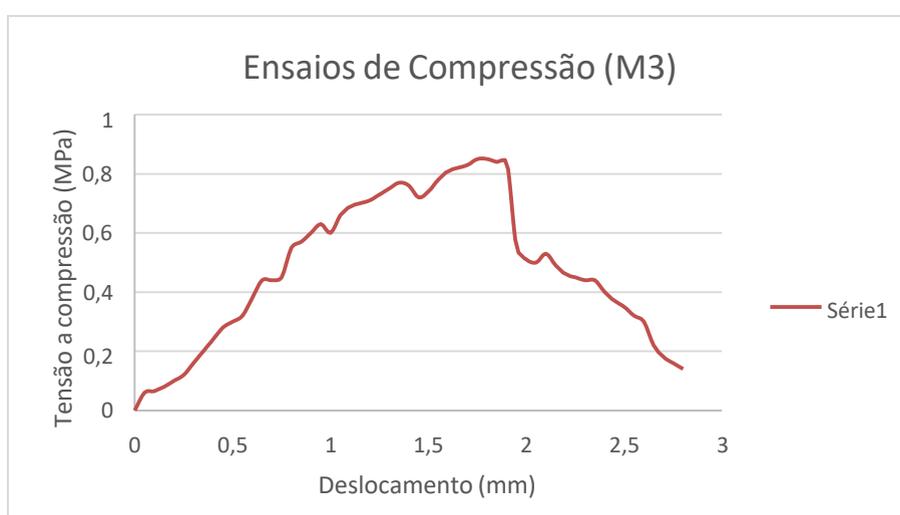


Fonte: o autor

A curva referente à massa M2, mostrada na Figura 22, mostra um crescimento linear da curva, atingindo o pico de tensão com deslocamento de cerca 3,4 mm.

Após a chegada ao pico, houve uma rápida queda e posteriormente a formação de um novo pico, até que o material se rompeu, com cerca de 4,2mm de deslocamento. A queda da tensão pode ter ocorrido pela presença de poros abertos no material. Apesar de apresentar um comportamento de tensão diferente do material de referência, o rompimento se deu na mesma faixa de deslocamento.

Figura 23 - Curva Tensão-Deformação Massa M3

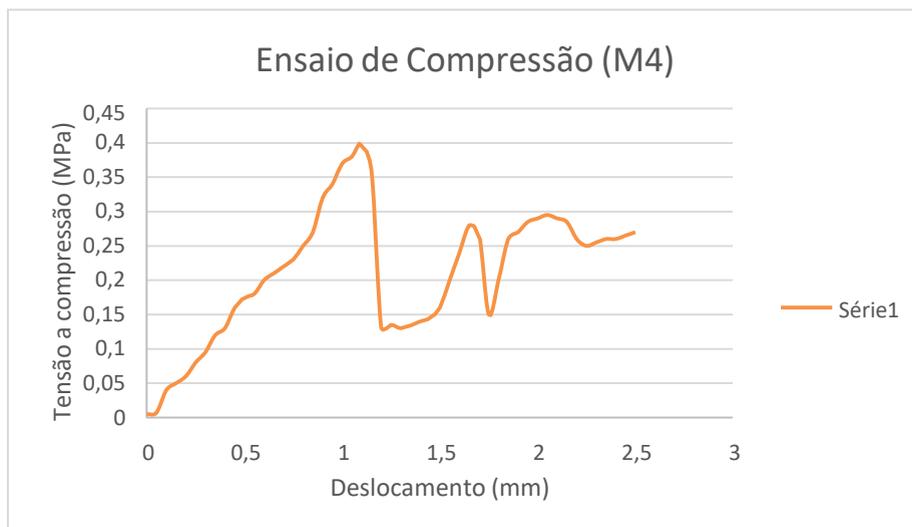


Fonte: o autor

A curva referente a massa M3, exibe um pico de tensão com deslocamento próximo de 1,8 mm, seguida de uma rápida queda na tensão, a queda se seguiu de

forma quase linear até o seu rompimento com 2,8 mm. Mesmo apresentando baixa porosidade, o material mostrou alta fragilidade, contrariando a literatura.

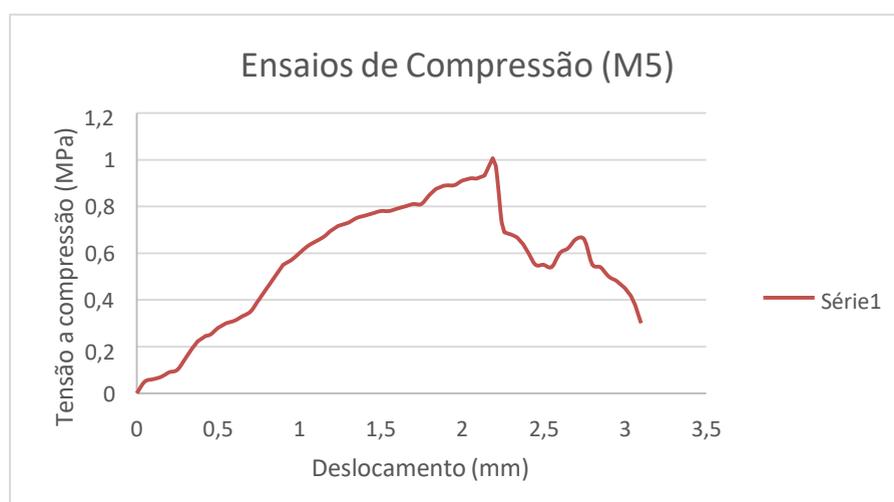
Figura 24 - Curva Tensão-Deformação Massa M4



Fonte: o autor

A curva exibida na Figura 24, mostrou que o alto teor do rejeito de alumínio e com a consequente formação de poros, acarretou uma fragilidade no material, o pico de tensão se deu rapidamente, com um deslocamento próximo de 1,2mm. Após uma vertiginosa queda de tensão, a curva seguiu intermitente, apresentando picos e vales até o seu rompimento com 2,5 mm.

Figura 25 - Curva Tensão-Deslocamento Massa M5



Fonte: o autor

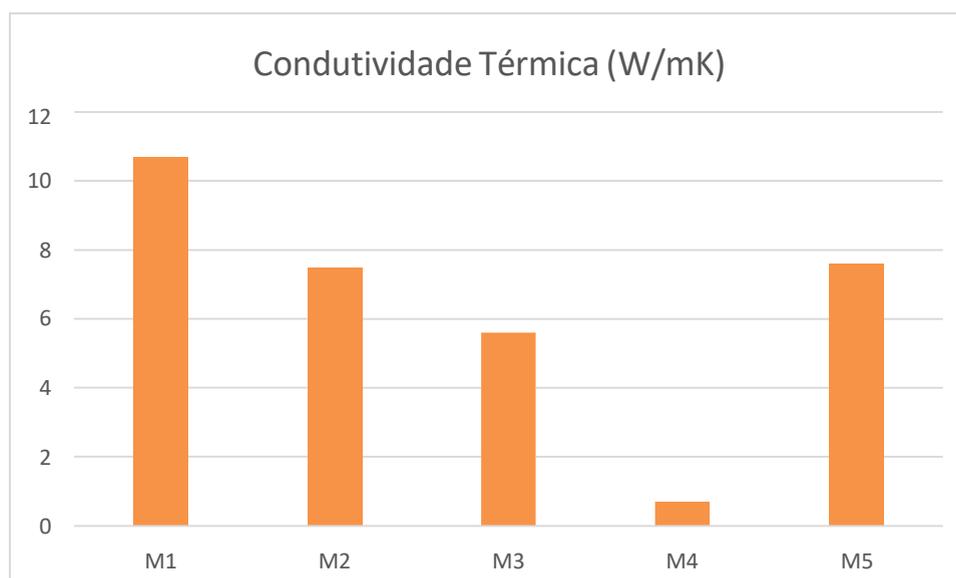
A curva mostrada na Figura 25, referente a mistura M5, exibe uma maior resistência a compressão em comparação com as curvas M3 e M4. Isso ocorre devido a maior porcentagem de microssílica presente na mistura, o pico de tensão veio com um deslocamento de próximo de 2,2 mm, posterior a chegada do pico, houve uma sensível queda, seguida de um novo pequeno pico e então uma queda até o rompimento, com um deslocamento superior a 3 mm.

As curvas de tensão-deformação para compressão, mostradas acima para cada amostra, exibem o comportamento mecânico das misturas quando submetidas a compressão. O material de referência (M1), que não possui materiais indutores para geração de poros, obteve melhor resultado entre os estudados. A mistura M4, que teve maior percentual de rejeito de alumínio em sua composição, apresentou maior fragilidade mecânica durante o ensaio.

5.4. Condutibilidade Térmica

Na Figura 26, estão dispostos os resultados dos ensaios de condutibilidade térmica em cada formulação estudada dos geopolímeros:

Figura 26 - Condutibilidade Térmica



Fonte: o autor

Os ensaios mostraram que a mistura (M4), mais rica em rejeito de alumínio, obteve a menor condutividade térmica (0,7 W/mK) dentre as amostras testadas.

O alto índice de porosidade aberta, com valor superior a 50%, formada por meio do rejeito de alumínio, teve papel fundamental na grande redução da condutividade térmica, tendo como base o material de referência, M1, a redução foi na ordem de 93%, confirmando o que diz a literatura. Embora a mistura M4 tenha obtido baixa condutividade térmica, as demais misturas, inclusive o material de referência (M1), obtiveram condutividade superior à encontrada na literatura.

6. Conclusão

Os materiais desenvolvidos, com as diversas composições químicas utilizadas, apresentaram relações molares condizentes com o que é indicado pela literatura. Foram encontradas fases cristalinas no precursor metacaulim provenientes de partes residuais presentes no material (muscovita, quartzo e anatásio). O seu difratograma apresentou um halo difuso na região de $2\theta = 20-25^\circ$, o que indica a presença de uma estrutura amorfa do material precursor e confirma os dados verificados na literatura, que afirma que o metacaulim é um material predominantemente amorfo. O difratograma da microssílica mostrou um material tipicamente amorfo, embora não ter sido capaz de estabelecer, que fases os picos são pertencentes. Foi identificada a presença de alumínio metálico e NaCl no difratograma do rejeito de alumínio.

O rejeito de alumínio se mostrou eficaz para a produção de materiais refratários, a amostra que possui o mais alto teor de rejeito de alumínio, apresentou uma grande redução da condutividade térmica, em relação ao material de referência, na ordem de 93%, confirmando a efetividade na formação de poros, indicada na literatura. Os índices de porosidade aberta e absorção de água, obtidos pelo método de Arquimedes, também corroboram com a eficácia do rejeito como indutor de poros.

A presença da microssílica resultou em uma redução da porosidade e por consequência, uma menor capacidade de isolamento térmico, conforme é mostrado na tabela 20. Isto ocorreu, pois a microssílica é um material predominantemente não cristalino, possui baixa granulometria, podendo então preencher os “vazios”, conferindo menor porosidade à mistura. Porém a microssílica não foi capaz de melhorar significativamente a resistência mecânica dos geopolímeros.

As massas M4 foram a que mostraram o melhor desempenho em isolamento térmico, apresentando condutividade térmica na ordem de 0,7 W/mK, um valor próximo ao desempenho de concretos refratários comerciais. Esta propriedade de isolamento térmico se deu pela ação do rejeito de alumínio, na geração de poros abertos nos corpos de prova. O material apresentou uma porosidade aberta na casa de 52%, a alta porosidade também foi responsável pela fragilidade mecânica das massas M4, mostrando uma resistência à compressão na ordem de 0,45 Mpa.

Os ensaios de compressão exibiram valores de resistência à compressão abaixo dos encontrados na literatura. O fato das massas geopoliméricas terem sido curadas a temperatura ambiente, pode ter interferido na baixa resistência a compressão. Os geopolímeros formados nesta pesquisa, não se mostraram indicados para serem utilizados como itens estruturais como tijolos e argamassas devido à baixa resistência mecânica, mas podem ser utilizados como um revestimento refratário.

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Analisar diferentes granulometrias do rejeito de alumínio e suas influências na pasta geopolimérica;
- Experimentar diferentes molaridades do material ativador e analisar o seus efeitos nos geopolímeros produzidos..
- Analisar a microestrutura dos geopolímeros com microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Efetuar a cura dos geopolímeros formados a diferentes temperaturas.
- Analisar a incorporação de aditivos nas massas geopoliméricas para a melhora da trabalhabilidade.
- Verificar o efeito da incorporação de grafeno na resistência mecânica das massas.

8. Referências Bibliográficas.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (b). **Guia Técnico do Alumínio: geração e tratamento de escória**: vol. 11 - São Paulo, 2007. 80p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (c). **Tabela de classificação de sucatas de alumínio**. 2ª ed. São Paulo: Abal, 2006.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G.; **Handbook of Clay Science**. Elsevier: Amsterdã, 2006.

BEZERRA I. M. T, COSTA, D. L, VITORINO J. P. M., NEVES G. A, **Influência da proporção do ativador alcalino nas propriedades mecânicas de materiais ativados alcalinamente**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.8.2 p 101-105, 2013

BISH, D.L., VONDREELE, R.B., **Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite**. Clays and Clay Minerals, v.37, p.289-296, 1989.

BOCA SANTA, R. A. A. **Desenvolvimento de Geopolímeros a partir de Cinzas Pesadas Área temática: Engenharia Ambiental e Tecnologias Limpas Oriundas da Queima do Carvão Mineral e Metacaulim a partir de Resíduos da Indústria de Papel**. Dissertação, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

BRITO, W. S., SILVA, A. L. M. F., SWENSSOM, K., POLMANN, H., BOCA SANTA, R. A. A., RIELLA, H. G., SOUZA, J. A. S. **Influência da concentração de NaOH na síntese de geopolímero com reaproveitamento de resíduo industrial**. Technol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 16, n. 1, p. 45-50, jan./mar. 2019

BUCHWALD, A.; DOMBROWSKI, K.; WEIL, M. **Development of Geopolymer Concrete Supported by System Analytical Tools**. Proceedings of the 2nd Int. Symposium of Non-tradition Cement and Concrete. ed. by Bilek and Kersner, 25-35, 2005.

CESARI, Vanessa Fernandes. **Influência do uso de aditivos dispersantes em pastas de geopolímero produzido com cinza volante e hidróxido de sódio. 2015. 128 p. Dissertação** (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

CHAWAKITCHAREON P, KINGTHONG, P. **Utilization of Alumina Waste and Silica Waste for Geopolymer Production.** Engineering Journal Volume 20 Issue 4, Bangkok, 2016.

DAVIDOVITS, J. **Alkaline cements and concretes.** Kiev State Technical University, Ukraine. 131p., 1994.

DAVIDOVITS, F., Davidovits, J. Long-lasting Roman Cements and Concretes, **Proceedings of the Second International Conference Geopolymère.** Saint Quentin, pp. 315-320, 1999

DAVIDOVITS, J. **30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs.** Austrália, p. 1-16, 2002.

DINIZ, A. G. F. **Influencia das fontes de alumínio secundário na geração de escória: uma análise estatística.** XXX Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Maturidade e desafios da engenharia de produção. São Carlos, 2010.

DROUZY, M.; RICHARD, M. **Oxidation of molten aluminium alloys. Reaction with refractories founderie.** N.29, P.332-339, (1974).

DUXSON P, FERNANDEZ-JIMENEZ A, .PROVIS J. L, LUKEY G. C, PALOMO A, and VAN DEVENTER J. S. J, **Geopolymer technology: the current state of the art.** Journal of Materials Science, vol. 42, no. 9, pp. 2917-2933, 2007

FELIZARDO, Vanderlei et al. **Desenvolvimento de geopolímeros de baixa condutividade térmica.** Revista Matéria, Cocal do Sul, v. 21, n. 2, p.429-436, 2016.

GASTEIGER, H. A., FREDERIK, W. J., STREISE, R. C., **Solubility of aluminosilicates in alkaline solutions and a thermodynamic equilibrium model**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 31, p. 1183-1990, 1992.

GRANIZO, M.L., **Activación Alcalina de Metacaolin: Desarrollo de Nuevos Materiales Cementante**. Tese de Doutoramento, Universidade Autónoma de Madrid, Espanha, 1998

HARTMANN, Eduardo André. **ARGAMASSA GEOPOLIMÉRICA UTILIZANDO PÓ DE ALUMÍNIO COMO AGENTE FORMADOR DE POROS**. 2016. 54 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Infraestrutura, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2016.

KHALE, D.; CHAUDHARY, R. **Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review**. Journal of Materials Science, v.42, p. 729-746, 2007

NOVAIS, Rui M. et al. **Waste glass from end-of-life fluorescent lamps as raw material in geopolymers**. Waste Management. v. 52, p. 245-255, 2016

PALOMO, A., VAN DEVENTER, J. S. J. **Geopolymer technology: the current state of the art**. Journal of the Material Science, v.42, p.2917-2933, 2007.

PHAIR, J. W., SMITH, J. D., VAN DEVENTER, J. S. J. **Characteristics of aluminosilicate hydrogels related to commercial Geopolymers**. Materials Letters, v. 57, p. 4356-4367, 2003.

PINTO, A.T. **Introdução ao Estudo dos Geopolímeros**. Editora UTAD, Portugal, 2006.

DUXSON P, FERNANDEZ-JIMENEZ A, .PROVIS J. L, LUKEY G. C, PALOMO A, and VAN DEVENTER J. S. J. **Geopolymer technology: the current state of the art**. Journal of Materials Science, vol. 42, no. 9, pp. 2917-2933, 2007

RANGAN, B. V. **The Indian Concrete Journal. Geopolymer concrete for environmental protection**. Australia, v. 88, p. 41-59, Abr. 2014.

SATHONSAOWPHAK, A., CHINDAPRASIRT, P., PIMRASKA, K. **Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar.** Journal of Hazardous Materials, v. 168, p. 44-50, 2009.

SHINZATO, M.C., R. HYPOLITO. **Solid waste from aluminum recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents.** Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2004.

SEVERO, C. G. S, COSTA, D. L, BEZERRA, I. M. T, MENEZES, R. R, NEVES, G. A. **Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativado alcalinamente.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos V.8, p. 55 - 67 2013.

SKAF, T. **Influência de matérias-primas na microestrutura e resistência de compósitos geopoliméricos.** 2008. 118 f. Dissertação de mestrado em Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia. 2008

SOBRINHO, R. R. **Sínteses de alumina sol-gel: correlação das propriedades texturais, estruturais, morfológicas e químicas da alumina com a reatividade na epoxidação catalítica de olefinas.** Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. Tese de Doutorado. 2006.

TENÓRIO, J., A., S.; ESPINOSA, D., C. R. **Recycling of aluminium.** Universidade de São Paulo, Brasil, 2001.

VASSALO, E. A. S. **Obtenção de Geopolímero a partir de Metacaulim ativado.** 2013. 103 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

WENG, L., SAGOA, C., BROWN, T., SONG, S. **Effect of aluminates on the formation of geopolymer Mater.** Sci. Eng. B, v.8, p.117-163, 2005.

ZHOU, W.; YAN, C.; DUAN, P. Y., L.; ZHANG, Z.; QIU, X. **A comparative study of high- and low-Al₂O₃ fly ash based-geopolymers: The role of mix proportion factors and curing temperature.** Materials and Design, v.95, p.63- 74, 20