



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO ACADÊMICO DO AGRESTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

MARCELO TAVARES GOMES DE SOUZA

**SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE METACAU LIM POR RESÍDUO DE CERÂMICA
HIDROSSANTÁRIA PARA PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS**

Caruaru

2021

MARCELO TAVARES GOMES DE SOUZA

**SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE METACALUM POR RESÍDUO DE CERÂMICA
HIDROSSANTÁRIA PARA PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiente.

Área de concentração: Estruturas e Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Erika Pinto Marinho

Caruaru

2021

Catálogo na fonte:
Bibliotecária – Paula Silva - CRB/4 - 1223

S729s Souza, Marcelo Tavares Gomes de.
Substituição parcial de metacaulim por resíduo de cerâmica hidrossanitária para produção de geopolímeros. / Marcelo Tavares Gomes de Souza. – 2021.
81 f.; il.: 30 cm.

Orientadora: Erika Pinto Marinho.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, CAA, Engenharia Civil e Ambiental, 2021.
Inclui Referências.

1. Materiais. 2. Resíduos industriais. 3. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.). 4. Cerâmica. 5. Desempenho – Avaliação. I. Marinho, Erika Pinto (Orientadora). II. Título.

CDD 620 (23. ed.)

UFPE (CAA 2021-005)

MARCELO TAVARES GOMES DE SOUZA

**USO DE RESÍDUO DE CERÂMICA HIDROSANITÁRIA PARA PRODUÇÃO
GEOPOLÍMEROS A BASE DE METACAULIM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiente.

Aprovada em: 29/01/2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Érika Pinto Marinho (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Ana Cecília Vieira da Nóbrega (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Julio Cezar de Oliveira Freitas (Examinador Externo)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais Jose Tavares (in memoriam) e Mary, os quais sempre me incentivarem, investiram, e acreditaram e deram todo apoio para que os meus objetivos fossem alcançados.

À minha esposa Drielly e ao meu filho Álvaro, agradeço o amor, o apoio, a paciência, e o incentivo e por tanta compreensão e apoio constantes que me dedicaram nas minhas inúmeras horas de ausência familiar.

À professora Dr.^a Érika Pinto Marinho, minha orientadora, por todo o ensinamento, pelas críticas, orientação, competência e dedicação. Obrigado por transmitir toda a segurança, tranquilidade e apoio que foram fundamentais e decisivos para a elaboração e conclusão deste trabalho

À professora Dr.^a Ana Cecília Vieira da Nóbrega pela troca de ideias, sugestões, orientações e disponibilidade que me deu ao longo de todo o programa.

Aos amigos de mestrado, Cassiana, Laysa e Natali pelo apoio e suporte necessário nos momentos fundamentais e com quem compartilhei dúvidas e conhecimentos. Em especial Cassiana, com quem tanto compartilhei, sem sua ajuda, não teria conseguido chegar até aqui.

À equipe dos laboratórios de química e construção civil, Amanda, Claudete e Wagner, Agilson e Henrique, Everton e Fabíola, pelo apoio durante a realização dos ensaios, sempre presentes e dispostos a ajudar.

À diretora do IFPE-Caruaru, Prof^a Elaine Rocha por sempre abrir as portas dos laboratórios sempre que foi necessário.

Ao técnico de edificações do IFPE-Caruaru e amigo, Tiago Santino (Juquinha), sempre pela sua disponibilidade e dedicação e oportunas discussões durante a execução dos experimentos.

Aos professores do IFPE-Caruaru, Antônio Azevedo, Diniz Ramos, Marcio Couceiro, Michael Antão e Ricardo Henrique, por sempre me auxiliarem em momentos de dúvidas e me instigaram tanto durante toda a minha caminhada. Em especial ao professor Ricardo, que tenho um enorme respeito e carinho.

Ao professor e coordenador, Dr. Romualdo Rodrigues Menezes, e a todos que fazem parte do UAEMa da UFCG, que de alguma forma deram apoio ao experimento realizado. E em especial ao amigo Everton Carvalho (Zagallo) que me deu suporte e abriu os caminhos para poder realizar o ensaio.

À Metacaulim do Brasil® e a Diatom® pela doação dos materiais.

Aos amigos, Jonatércio, Humberto, Marllon e Rodrigo, pelas horas de parcerias dentro e fora da universidade que renderam boas conversas e risadas,

A todos os pesquisadores referenciados e a todos os que, de alguma maneira, estiveram envolvidos na realização deste trabalho.

Agradeço sinceramente a todos que de alguma forma me ajudaram no decorrer deste trabalho.

Muito obrigado!

RESUMO

O processo de geopolimerização é um modo de transformar fontes ricas de óxidos de silício e alumínio em materiais ligantes com características similares às do cimento Portland hidratado. O desempenho mecânico e demais propriedades dos geopolímeros dependem da composição química dos materiais precursores. Atualmente, o metacaulim é o precursor mais utilizado para a produção de geopolímeros. No entanto, a produção de metacaulim tem custo relativamente elevado e gera impacto ambiental, o que dificulta a popularização do uso de geopolímeros. A produção de geopolímeros pode utilizar qualquer material rico em aluminossilicatos e, assim, torna-se uma tecnologia interessante para absorver resíduos industriais com esses componentes. A indústria de louça sanitária de porte médio, em geral, descarta entre 20 e 30 toneladas/mês de resíduos sinterizados ricos em sílica e alumina, provenientes de peças defeituosas. Esta pesquisa reporta a produção de geopolímeros com substituição parcial (5,10 e 15%) de metacaulim (MK) por resíduo de cerâmica hidrossanitária (RCH) em diferentes razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,5; 3,0 e 3,5). Foram produzidos corpos de prova cilíndricos para ensaios de absorção de água, densidade e resistência à compressão aos 7 e 28 dias de cura, e analisados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os resultados mostram que os efeitos são discretos na absorção de água em função do aumento da razão molar e da concentração do RCH, mas que a resistência à compressão cresce com o percentual de substituição em todas as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ estudadas, sem alterar a densidade total dos geopolímeros. Observa-se também que o ganho de desempenho mecânico acontece praticamente até os 7 dias de cura nas amostras produzidas com RCH, ao contrário do observado nos geopolímeros produzidos apenas com MK, cuja variação de resistência à compressão entre os 7 e 28 dias de cura varia entre 14 e 28%, dependendo da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Isto sugere que o resíduo é muito reativo e promove o aumento da taxa de geopolimerização, sendo adequado para produção de geopolímeros com desempenho mecânico, densidade e absorção de água adequados para uso como aglomerantes alternativos ao cimento Portland.

Palavras-chave: Geopolímero. Metacaulim. Resíduo hidrosanitário. Geopolimerização.

ABSTRACT

The geopolymerization process is a way to transform rich sources of silicon and aluminum oxides into binder materials with characteristics similar to those of hydrated Portland cement. The mechanical performance and other properties of geopolymers depend on the chemical composition of the precursor materials. Currently, metakaolin is the most widely used precursor for the production of geopolymers. However, the production of metakaolin has a relatively high cost and generates an environmental impact, which makes it difficult to popularize the use of geopolymers. The production of geopolymers can use any material rich in aluminosilicates and thus becomes an interesting technology for absorbing industrial waste with these components. The medium-sized sanitary ware industry, in general, discards between 20 and 30 tons/month of sintered residues rich in silica and alumina, from defective parts. This research reports an experimental study of the production of geopolymers with a partial substitution (5, 10 and 15%) of metakaolin (MK) by a waste of hydrosanitary ceramic (RCH) in different molar ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.5; 3.0 and 3.5). Cylindrical specimens were produced for tests of water absorption, density, and compressive strength at 7 and 28 days of curing, and analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results show that the effects are discreet in the water absorption due to the increase in the molar ratio and the concentration of the RCH, but that the compressive strength grows with the percentage of substitution in all the studied $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios, without changing the density total geopolymers. It is also observed that the gain in mechanical performance occurs practically up to 7 days of curing in samples produced with RCH, in contrast to what is observed in geopolymers produced only with MK, whose variation in compressive strength between 7 and 28 days of curing varies between 14 and 28%, depending on the molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. This suggests that the residue is very reactive and promotes an increase in the rate of geopolymerization, being suitable for the production of geopolymers with mechanical performance, density, and water absorption suitable for use as binders alternative to Portland cement.

Keywords: Geopolymer. Metakaolin. Hydrosanitary residue. Geopolymerization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Representação esquemática dos polissialatos	18
Figura 2 -	Mecanismo de geopolimerização	20
Figura 3 -	Classes de precursores de geopolímeros	22
Figura 4 -	Representação esquemática da estrutura da caulinita (a), da lamela (b), visão superior (c) e inferior (d) da lamela	23
Figura 5 -	Tipos de metacaulins	24
Figura 6 -	Ativadores alcalinos	27
Figura 7 -	Possíveis aplicações para geopolímeros na indústria	31
Figura 8 -	Avião francês Rafale desenvolvido utilizando moldes geopoliméricos	32
Figura 9 -	Painéis pré-moldados de concreto geopolimérico	32
Figura 10 -	Máquina de pavimentação espalhando concreto geopolimérico	33
Fluxograma 1 -	Representação esquemática detalhada das etapas do trabalho experimental	42
Fotografia 1 -	(a)Resíduo bruto de louça sanitária; (b)resíduo de louça sanitária beneficiado em peneira ABNT nº 200 (abertura 74 µm).....	43
Fotografia 2 -	Homogeneização da pasta geopolimérica.....	47
Fotografia 3 -	Cura dos geopolímeros.....	47
Gráfico 1 -	Distribuição granulométrica das matérias-primas.....	50
Gráfico 2 -	Difratograma de raio-x do (a) metacaulim; (b) resíduo cerâmico hidrossanitário.....	52
Gráfico 3 -	Curva da TG e DTG do (a) MK; (b)RCH.....	54
Gráfico 4 -	Espectroscopia por infravermelho do metacaulim.....	54
Gráfico 5 -	Espectroscopia por infravermelho do resíduo cerâmico hidrossanitário.....	55
Gráfico 6 -	Absorção de água dos geopolímeros aos 28 dias.....	56
Gráfico 7 -	Resistência à compressão com 7 dias de idade.....	58
Gráfico 8 -	Resistência à compressão com 28 dias de idade.....	60

Gráfico 9 -	Comparação da resistência à compressão com 7 e 28 dias de idade.....	62
Gráfico 10 -	Espectros de FTIR dos geopolímeros com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 2,5 e MK.....	64
Gráfico 11 -	Espectros de FTIR dos geopolímeros com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3,0 e MK.....	65
Gráfico 12 -	Espectros de FTIR dos geopolímeros com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3,5 e MK.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Aplicações dos geopolímeros	19
Tabela 2 -	Estudos acerca do cimento geopolimérico no Brasil	34
Tabela 3 -	Algumas pesquisas acerca do cimento geopolimérico no mundo	38
Tabela 4 -	Composição química conforme fabricante	41
Tabela 5 -	Materiais a serem utilizados na produção do geopolímero	42
Tabela 6 -	Identificação das amostras	46
Tabela 7 -	Consumo de material	46
Tabela 8 -	Diâmetro médio dos materiais	50
Tabela 9 -	Análise química das matérias-primas	52
Tabela 10 -	Densidade dos materiais	56
Tabela 11 -	Variação de resistência em relação a referência (%)	59
Tabela 12 -	Análise de variância da resistência mecânica com 7 dias de idade	59
Tabela 13 -	Variação de resistência em relação a referência (%)	61
Tabela 14 -	Análise de variância da resistência mecânica com 28 dias de idade	61
Tabela 15 -	Variação de resistência à compressão entre idades	63

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1	GEOPOLÍMEROS	17
3.2	MECANISMO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO	19
3.3	PRECURSORES GEOPOLIMÉRICOS	21
3.3.1	Metacaulim	22
3.3.2	Cerâmica branca	24
3.4	SOLUÇÃO ATIVADORA	26
3.5	PROPRIEDADES	28
3.6	APLICAÇÕES	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1	MATERIAIS	41
4.2	MÉTODOS	42
4.2.1	Beneficiamento do resíduo	42
4.2.2	Caracterização das matérias-primas	43
4.2.2.1	Análise granulométrica	43
4.2.2.2	Fluorescência de raio-X (FRX)	44
4.2.2.3	Difração de raio-X (DRX)	44
4.2.2.4	Termogravimetria (TG)	44
4.2.2.5	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	44
4.2.2.6	Teste de reatividade	45
4.2.3	Preparação solução ativadora	45
4.2.4	Produção das pastas geopoliméricas	45
4.2.5	Caracterização dos geopolímeros produzidos	48
4.2.5.1	Densidade de massa no estado endurecido	48
4.2.5.2	Absorção de água por imersão	48
4.2.5.3	Resistência à compressão	49

5	RESULTADOS E DISCURSSÕES	50
5.1	RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO DAS MATERIAS-PRIMAS	50
5.1.1	Análise granulométrica das matérias-primas	50
5.1.2	Teste reatividade do resíduo	51
5.1.3	Fluorescência de raio-X das matérias-primas	51
5.1.4	Difração de raio-X das matérias-primas	52
5.1.5	Termogravimetria das matérias-primas	53
5.1.6	Espectroscopia de infravermelho das matérias-primas	54
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS	55
5.2.1	Densidade no estado endurecido	55
5.2.2	Absorção de água por imersão.....	56
5.2.3	Resistência à compressão	57
5.2.4	FTIR	63
6	CONCLUSÕES	67
	REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

O cimento tipo Portland é o segundo material consumido no mundo, perdendo apenas para a água, e é o principal material utilizado nas construções civil, gerando um grande impacto no desenvolvimento da economia. (RIBEIRO,2010; FREITAS,2017). Por outro lado, a fabricação do cimento é responsável pela emissão de vários gases, especialmente o dióxido de carbono (CO₂), que se acredita intensificar o efeito estufa. (TORGAL et al., 2005).

Segundo Davidovits (2013), uma síntese de 1 tonelada de clínquer gera 0,95 toneladas de dióxido de carbono. As emissões anuais de CO₂ oriundas da sintetização do cimento chegam a quase 3 bilhões de toneladas por ano em todo o mundo. Para essa sintetização faz-se necessária grande quantidade de energia e de recursos naturais não renováveis. Outro inconveniente associado ao uso de cimento Portland se relaciona ao concreto produzido, cuja vida útil usualmente não ultrapassa os 60 anos (TORGAL et al., 2005).

Na tentativa de se minimizar o impacto ambiental associado ao cimento Portland, várias pesquisas têm sido realizadas com a intenção de se substituir parcialmente o cimento Portland por materiais ambientalmente viáveis e que possuam as mesmas características similares, uma opção em notável avanço é o uso do geopolímero. (DAVIDOVITS, 1976).

O geopolímero surge na década de 70 como uma nova classe de materiais de alto desempenho e baixo consumo energético, produzido através da reação química de polimerização de silício, alumínio e oxigênio para formar uma estrutura tridimensional amorfa (LIMA,2018). Além disso, os geopolímeros são menos agressivos ao ambiente, emitem cerca de 80% a menos de carbono na atmosfera (RAMOS, 2017; SULTAN et al., 2018; TORGAL et al., 2005) aliando alta resistência à compressão e durabilidade (PALOMO et al., 2009a; SHI et al., 2011; RAMOS, 2017), baixa retração, baixa condutividade térmica, resistência ao fogo, resistência a ácido, resistência à corrosão e resistência à umidade (XU et al., 2015; TCHAKOUTÉ et al., 2015; ZENG e WANG,2016; POUHET e CYR, 2016; DUXSON, 2007a).

Para produzir geopolímeros, é necessário que ocorra a reação de polimerização entre um aluminossilicato e uma solução ativadora.

Qualquer material que seja rico em alumínio e silício amorfos pode ser utilizado como fonte de aluminossilicato e qualquer solução que propicie um meio altamente alcalino pode ser utilizada como solução ativadora. (LIMA, 2018).

Os aluminossilicatos que podem ser utilizados para reação de geopolimerização são: metacaulim, cinzas volantes, cinza da casca de arroz, escória de alto forno (DAVIDOVITS, 2011). De acordo com Romagnoli *et al.* (2012), esses materiais devem ter a soma do percentual de maior que 80% em peso.

Atualmente, o precursor mais utilizado é o metacaulim e a solução ativadora, e a mistura de silicato de sódio (Na_2SiO_3) em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH). O conjunto já é visto como um sistema modelo devido à sua elevada taxa de dissolução em um meio alcalino. Além disso, o hidróxido de sódio tem menor custo e maior disponibilidade, em relação aos demais hidróxidos alcalinos, como o hidróxido de potássio (CESARI, 2015; LIEW *et al.*, 2016).

Como o metacaulim demanda altas temperaturas de sinterização para sua produção, bem como é proveniente de fontes não-renováveis (BELMOKHTAR *et al.*, 2017; KONAN *et al.*, 2009), a proposta de fontes alternativas sílica (SiO_2) e/ou alumina (Al_2O_3) na produção de geopolímeros tem sido referenciadas na literatura, como cinzas volantes (TONIOLO *et al.*, 2018; LEAY, POTTS e DONOCLIFT, 2018; FAN *et al.*, 2018), cinzas de combustão de carvão (ÁLVAREZ-AYUSO *et al.*, 2008), cinzas de base de bagaço (UL *et al.*, 2016), nano-sílica (DEB *et al.*, 2015), lama vermelha do processo de extração de alumínio da bauxita (LEMOUGNA *et al.*, 2017; HAJJAJI *et al.*, 2013), lodo de caulim calcinado (PASSUELLO *et al.*, 2017), resíduos de cerâmica vermelha (AZEVEDO, STRECKER e LOMBARDI, 2018), e resíduos de cerâmica branca (RAMOS, 2017; BELMOKHTA *et al.*, 2017).

Os resíduos de cerâmica branca são oriundos de peças de louças sanitárias. A produção média anual de louças sanitárias no Brasil no ano de 2018 foi de 22,8 milhões de peças, (ANFACER, 2018). Os resíduos sanitários possuem difícil descarte, sendo decorrentes de problemas na homogeneização da barbotina ou de peças fora de especificação, recorrente ao processo de controle de qualidade, bem como de perdas no transporte e descarregamento.

O quantitativo de resíduos cerâmicos hidrosanitários emitidos para o meio ambiente pode variar de 6% nas unidades de maiores controles de qualidade até 20% em unidades de controle menos eficientes. (CABRAL JUNIOR *et al.*, 2010).

Embora esses resíduos cerâmicos hidrosanitários não sejam tóxicos, eles acabam frequentemente sendo lançados de maneira aleatória, ocupando um grande volume nos lixões das cidades e podendo provocar ferimentos e doenças as pessoas que o manipulam (SILVA, 2012).

Na região do agreste pernambucano, existem algumas indústrias de fabricação de louça sanitária, e dados de uma delas mostram que a empresa gera em média 25 toneladas por mês de resíduo hidrosanitário, material esse que é destinado a um aterro sanitário apropriado da própria empresa. (SILVA, 2012).

Nesse contexto, a produção de geopolímeros pode ser uma forma de minimizar o impacto do resíduo gerado nesta atividade industrial, através da produção de material aglomerante de desempenho mecânico e estabilidade química adequado a muitas aplicações na engenharia civil.

Assim, o objetivo deste trabalho foi produzir geopolímeros substituindo parcialmente metacaulim (MK) por resíduo de cerâmica hidrossanitária (RCH), a fim de minimizar os impactos ambientais deste resíduo gerado em grandes quantidades no setor de cerâmica branca, e reduzir os custos de produção do geopolímero pelo menor consumo de MK.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste projeto foi produzir geopolímeros usando resíduo de cerâmica hidrossanitária como substituição parcial (5, 10 e 15%) ao metacaulim e avaliar se a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ interfere no percentual de resíduo a ser incorporado à matriz geopolimérica

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Produzir geopolímeros com diferentes razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,5; 3,0 e 3,5);
- b) Produzir geopolímeros com diferentes teores (5,10 e 15%) de resíduo de cerâmica hidrossanitária como substituição parcial, em relação a massa do metacaulim;
- c) Avaliar o efeito do percentual de substituição de metacaulim na evolução do desempenho mecânico, densidade e absorção de água dos geopolímeros produzidos;
- d) Analisar se o resíduo de cerâmica hidrossanitária participa da reação de geopolimerização ou se entra no sistema como um material inerte;
- e) Analisar por espectroscopia de infravermelho a reação de geopolimerização em função da concentração do resíduo de cerâmica hidrossanitária na formulação geopolimérica.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 GEOPOLÍMEROS

Segundo Davidovits (1991,2013) os geopolímeros são produtos aluminossilicatos oriundos de policondensação, um tipo de polimerização inorgânica, que ocorre em meio alcalino. Feng *et al.*(2012) corrobora que os geopolímeros são estruturas produzidas pela condensação de unidades tetraédricas de aluminossilicato, com íons de metais alcalinos que equilibram as cargas associadas às estruturas tetraédricas de alumínio.

Os geopolímeros foram descritos pela primeira vez em patentes por professor Davidovits como uma adaptação moderna do aglomerante utilizado pelos romanos e egípcios. Davidovits (1994) atesta através de estudos químicos e mineralógicos que os blocos das pirâmides do Egito não são de pedra calcária natural, mas sim de um aglomerante feito da mistura de calcário de Gizé com hidróxido de sódio, produzido no local pela mistura de cal, carbonato de sódio e água.

Os polissialatos são também outra terminologia adotada pelo Davidovits em 1976 para os geopolímero. Polissialatos é a abreviatura de poli-silício-aluminatos. É um material de grande cadeia molecular constituída de silício, alumínio e oxigênio que apresenta estrutura amorfa à semicristalina (DAVIDOVITS,1976). A estrutura dos polissialatos representa polímeros naturais resultantes da reação chamada geo-síntese - ciência para produção de rocha artificial à temperatura abaixo de 100°C com o objetivo de obter características naturais como dureza, durabilidade e estabilidade térmica (DAVIDOVITS, 1994).

A reação de geo-síntese induz o alumínio por ativação alcalina em uma estrutura de matriz silicosa (SILVA, 2000). Essa transformação baseia-se na organização e arranjo tridimensional em que os átomos de silício e alternam com os de alumínio em coordenação tetraédrica, compartilhando os oxigênios. De acordo com a razão Si/Al os arranjos são formados. Tais arranjos são representados por três tipos, representados nas Figura 1.

Na Tabela 1, mostram-se os diversos campos de aplicação possíveis para os geopolímeros, através da variação da razão Si/Al, estando entre elas a utilização como cimentos e concretos com baixa emissão de CO₂ e o encapsulamento de resíduos tóxicos e radioativos. Destaque para as razões Si/Al igual a 3:1 e maior que 3:1, onde os geopolímeros são compósitos resistentes ao fogo.

Tabela 1 - Aplicações dos geopolímeros

Razão molar Si:Al	Aplicações
Si:Al 1:1	Tijolos Cerâmicas Proteção anti-fogo
Si:Al 2:1	Cimentos e concretos com baixa emissão de CO ₂ Encapsulamento de resíduos tóxicos e radioativos
Si:Al 3:1	Proteção anti-fogo: compósito com fibras Compósitos resistentes ao fogo de 200°C a 1000°C Equipamentos para fundição Ferramentas para aeronáutica (TITANIUM PROC.)
Si:Al > 3:1	Selantes para indústria 200°C a 800°C Ferramentas para aeronáutica
20:1 <Si:Al < 35:1	Resistente ao fogo e a altas temperaturas

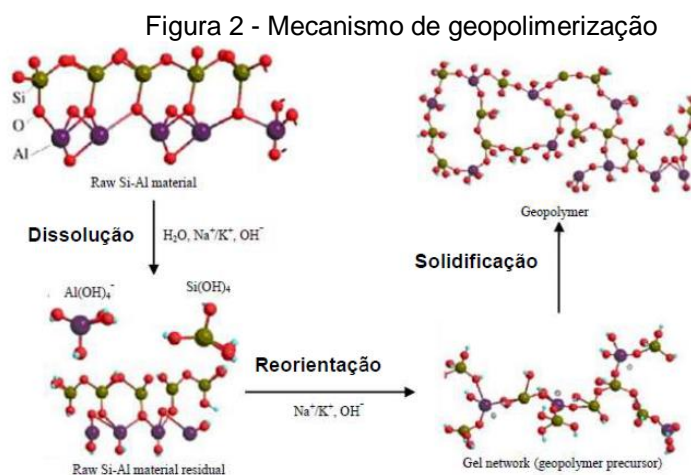
Fonte: O Autor, 2021

Nota: Adaptado de Davidovits, J., 2002.

3.2 MECANISMO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO

O mecanismo de geopolimerização ou geopolimerização, dá-se de maneira exotérmica devido à policondensação. O mecanismo envolve a dissolução de Al e Si presentes na matéria-prima em meio alcalino, onde não só hidrolisa a superfície do material, como também dissolve a pequena quantidade de Al e Si, seguido por uma policondensação, através da reação de condensação, formando um gel que é transformado numa rede tridimensional de estrutura silico-aluminato (VASSALO, 2013).

A geopolimerização baseia-se em três etapas básicas dissolução, reorientação e solidificação (DAVIDOVITS, 1991; BUCHWALD *et al.*, 2015; DUXSON *et al.*, 2005, 2007a; YAO *et al.*, 2009), conforme podemos ver na Figura 2.



A dissolução dos óxidos de aluminossilicatos ocorre quando há o contato do precursor com a solução alcalina, e para ocorrer a dissolução depende da concentração de solução alcalina, dos cátions de metal alcalino na solução, da taxa de mistura e do tempo e das propriedades da estrutura e composição das matérias-primas (XU e VAN DEVENTER,2003).

A reorientação é resultante da reação entre o alumínio dissolvido com o silício da solução ativadora, formando oligômeros de aluminossilicato. O tempo da reação é determinado pela disponibilidade de alumínio (PROVIS e VAN DEVENTER,2007; SILVA *et al.*,2007).

No processo de solidificação, o sistema resulta em rede tridimensional de aluminossilicato amorfo ou semicristalina, onde a condensação ocorre mais rápido entre o aluminato e o silicato (APOLONIO,2017). Segundo Alonso e Palomo (2001), a dimensão do cátion está diretamente relacionada com a ordenação do sistema.

Na última etapa, temos que a água é liberada durante o processo de reação química, água essa que é eliminada durante o processo de cura e secagem, e que é benéfica ao desempenho dos geopolímeros, uma vez que, elimina os nanos-poros descontínuos da matriz (WALLAH e RANGAN,2006).

O mesmo ainda esclarece que a água em uma mistura geopolimérica não tem nenhuma função na reação química, que apenas fornece trabalhabilidade à mistura durante a manipulação, ao contrário da reação química da água em uma mistura de concreto de cimento Portland durante o processo de hidratação.

Contudo, os geopolímeros são muito sensíveis ao processo de cura, principalmente ao risco de retração que aparece associada à perda de água. (PINTO,2006).

Em baixas concentrações de NaOH/Metacaulim, partículas de sílica precipitam após a reação forma uma porção de água não evaporável, resultante da superfície hidroxilada de sílica, superfície essa que contem microporos e retém a água que acaba necessitando uma maior quantidade de energia para evaporação. (PARK e POUR-GHAZ, 2018).

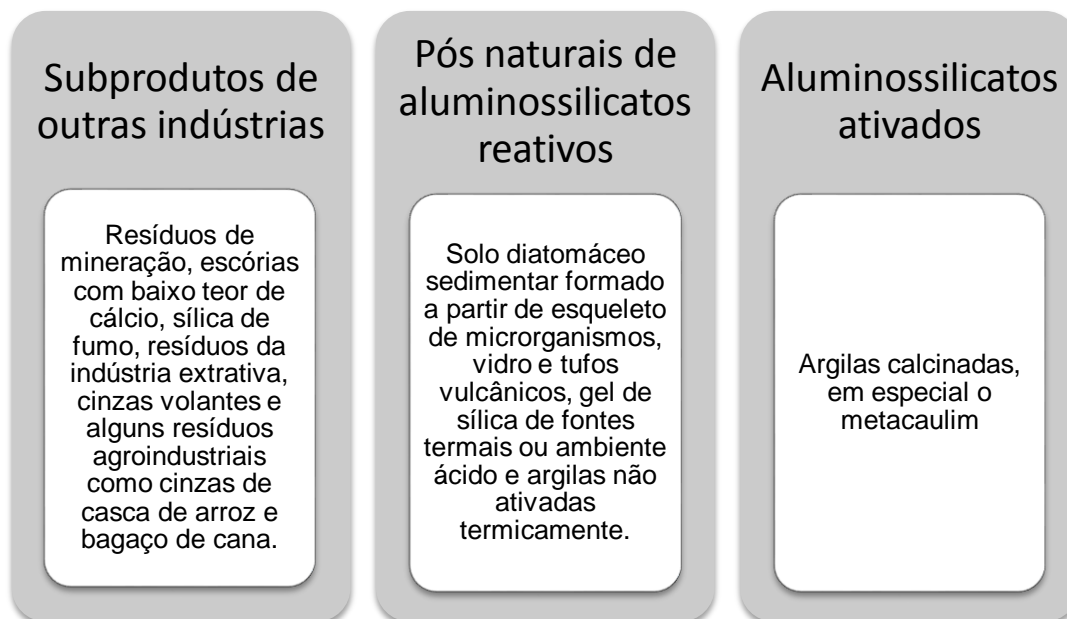
O endurecimento dos geopolímeros ocorre devido à policondensação do aluminato hidrolisado e o silicato (PINTO, 2006). De acordo com Palomo *et al.*, (1999a) a temperatura e o tempo de cura adéquam o comportamento mecânico. Esse comportamento foi constatado através de estudos realizados com cinzas volantes, nos quais observa-se que o aumento da temperatura e do tempo de exposição, melhoram a resistência à compressão simples. Porém, cabe destacar que em resultados obtidos na literatura não se verificam ganhos significativos para temperaturas além de 60°C e nem após 48 horas. (DAVIDOVITS,1999; HARDJITO *et al.*, 2004).

3.3 PRECURSORES GEOPOLIMÉRICOS

Devido ao fato que a alumina e sílica são abundantemente encontrados na crosta terrestre, cerca de 75% da parte sólida da crosta terrestre (OSÓRIO, 2006), e de que teoricamente qualquer aluminossilicato pode geopolimerizar, muitos materiais podem ser utilizados como precursores. De acordo com Khale e Chaudhary (2007), qualquer composto pozolanico ou fonte de sílica e alumina que possa ser dissolvida na solução alcalina pode ser utilizada como um precursor geopolimérico, e o geopolímero produzido demonstra similaridade em sua estrutura e nanoestrutura.

Contudo, Duxson *et al.* (2007b) e Xu e van Deventer (2003) relatam que existem algumas diferenças nas propriedades dos geopolímeros que dependem diretamente da natureza dos materiais de origem, ou seja, das características intrínsecas dos materiais como a finura, formato e distribuição de partícula, presença de impurezas, que interferem diretamente no grau de polimerização. Os precursores podem ser classificados em três classes, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Classes de precursores de geopolímeros



Fonte: O Autor, 2021

Nota: Adaptado de KLAARTJE, 2011.

Entre os precursores destacam-se, as argilas calcinadas, em especial o metacaulim (PALOMO *et al.*, 1999b; PEREIRA, 2006; MAZZA, 2010; SANTA, 2012), pois costumam apresentar melhores propriedades mecânicas (LIEW *et al.*, 2016).

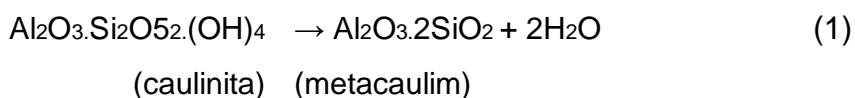
3.3.1 Metacaulim

Metacaulim, precede do termo “meta”, que significa mudança e “caulim”, originado do termo chinês “Kauling”, ou “colina alta” que se refere a uma colina de Jauchau Fu (Província Jingxi), na china e era conhecida como “china clay”. Este material é formado pela caulinita, apresentando cor branca ou quase branca devido ao baixo teor de ferro (MONTE *et al.*, 2003).

O metacaulim é um material obtido do caulim, após tratamento térmico em temperaturas entre 650°C a 800°C, dependendo da pureza e cristalinidade das argilas, com vistas à desidroxilação e à alteração da coordenação do alumínio, material que pode ser ativado alcalinamente (DAVIDOVITS, 1991; LI *et al.*, 2010).

Outra fonte de obtenção é por meio do tratamento de resíduos da indústria de papel, constituído basicamente de um caulim beneficiado de extrema finura, brancura e pureza (DAL MOLIN, 2005).

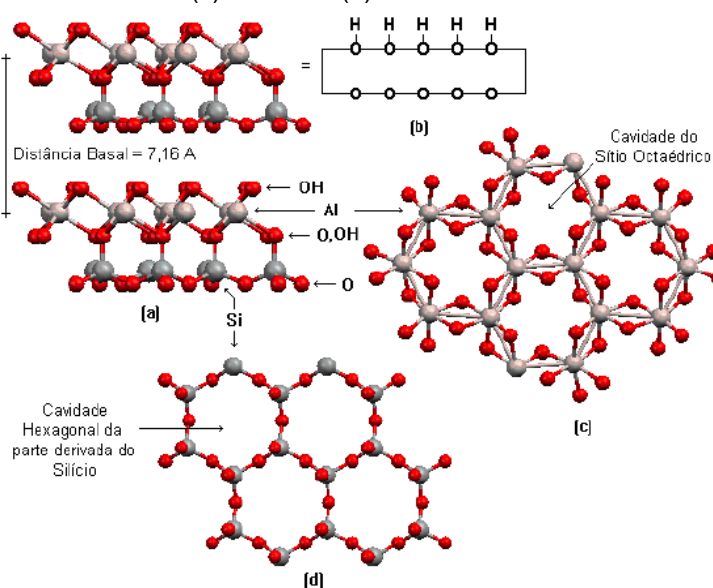
A desidroxilação da caulinita ocorre conforme a Equação 1, porém, existe alguma divergência sobre a temperatura ideal de desidroxilação pois essa é uma variável que depende da quantidade de material, tipo de forno e tempo de calcinação, etc. Os estudos de Elimbi, Tchakoute, e Njopwouo (2011), mostraram que a resistência à compressão de um geopolímero à base de metacaulinita aumenta com a temperatura de desidroxilação até 700°C e desce a partir daí, mas para Zhang *et al.*,(2012), esta é de aproximadamente 900°C.



Esta transformação ocorre pela perda de água da caulinita, dando origem a uma estrutura amorfa. Se o processo de calcinação continua, a elevação da temperatura provoca uma recristalização da fase amorfa da metacaulinita para uma fase cristalina intermediária, chamada de espinélio, até a nucleação da mulita (MOTHÉ, 2004).

Os caulins são formados pelo empilhamento regular de lamelas do tipo 1:1 de tetraedros de sílica e octaedros de gibsite ligadas entre si pelas ligações de hidrogênio, produzindo uma estrutura coesa, como demonstra a Figura 4.

Figura 4 - Representação esquemática da estrutura da caulinita (a), da lamela (b), visão superior (c) e inferior (d) da lamela.



Fonte: VASSALO,2013.

A composição química dos caulins aproxima-se de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, o que corresponde a cerca de 45,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 , 13,96% de H_2O e outros elementos em menor quantidades (MONTE *et al.* 2003).

De acordo com Davidovits (1994), a transformação do caulim em metacaulim torna o material muito mais reativo, com propriedades pozolânicas. Além disso, o produto obtido pode ter variações no grau de finura, superfície específica e também apresentam colorações diferentes. Essas características dependem da composição química e mineralógica do caulim. Na Figura 5, mostra três tipos de metacaulim comerciais produzidos por três empresas diferentes: Metacaulim do Brasil (a), Advanced Cement Technologies (b) e Engelhard(c), sucessivamente.

Figura 5 - Tipos de metacaulins



Fonte: O Autor,2021

Nota: Adaptado de ROCHA,2005.

Segundo Rocha (2005), os teores de silício e alumínio variam de 52 a 58% e 34 a 39%, respectivamente para as três amostras.

Os geopolímeros produzidos com metacaulim são vistos como um sistema modelo, o qual não envolve a complexidade dos subprodutos industriais, que podem ter variações devido à obtenção e eventuais contaminações (PIRES, 2015). Ainda hoje o metacaulim é o precursor geopolimérico mais utilizado pelos pesquisadores devido à sua elevada taxa de dissolução em meio alcalino e à facilidade de controle da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CESARI, 2015).

3.3.2 Cerâmica branca

O setor cerâmico é muito amplo e heterogêneo, tornando-se necessário a subdivisão em segmentos, em função de diversos fatores como matérias-primas, propriedades e área de utilização (CAVALCANTE,2005).

A Associação Brasileira de Cerâmica apresenta uma subdivisão muito empregada pelos os agentes do setor, e acerca da cerâmica branca é classificada da seguinte forma:

Este grupo é bastante diversificado, compreendendo materiais constituídos por um corpo branco e, em geral, recoberto por uma camada vítrea transparente e incolor e que eram assim agrupados pela cor branca de massa, necessário por razões estéticas e/ou técnicas. Com o advento dos vidrados o pacificados, muitos dos produtos enquadrados neste grupo passaram a ser fabricados, sem prejuízo das características para uma dada aplicação, com matérias-primas com certo grau de impurezas responsáveis pela coloração. Muitas vezes prefere-se subdividir este grupo em função da utilização dos produtos em: louça sanitária; louça de mesa; isoladores elétricos para linhas de transmissão e de distribuição; utensílios domésticos e adorno; cerâmica técnica para fins diversos, tais como: químico, elétrico, térmico e mecânico. (ABC – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA,2009).

Os materiais de cerâmica branca são confeccionados a partir de barbotinas, massa composta constituídas por argilas plásticas de queima branca, caulins, quartzo e fundentes (MOTTA *et al.*, 2001). Estes materiais agrupam uma grande variedade de produtos de louça sanitária e doméstica, porcelana doméstica, azulejos, entre outros, que apresentam cor clara (branca, rósea, creme ou cinza claro) quando submetidos a patamares de queima a 950°C, e cor branca, rósea, cinza ou creme em patamares de queima a 1.250°C. Temperaturas mais altas de queima tendem a gerar produtos menos porosos. De uma forma geral, as cerâmicas brancas são queimadas acima de 1200 °C (TOFFOLI, 1997).

A cerâmica branca é agrupada em três principais subsetores, apesar da profusão de termo e expressões para designar os seus produtos: porcelana, grés e faiança. As porcelanas são fabricadas com massas constituídas a partir de argila plástica, caulim, quartzo e feldspato puro, que são queimados a temperaturas superiores a 1250°C. Os produtos apresentam porosidade próxima a zero, e são porcelanas utilizadas como utensílios domésticos, porcelana elétrica e técnica, as quais apresentam elevada resistência física ao ataque químico (CAVALCANTE,2005).

Os grés são feitos de matérias-primas puras, podendo incluir rochas cerâmicas com granito pegmatito e filito como fundentes, ao invés de feldspato puro. Os produtos são queimados por volta de 1.250°C e apresentam absorção de água reduzida (geralmente entre 0,5% e 3,0%). Os principais produtos são os 25 artigos sanitários, também denominados de louças sanitárias. (CAVALCANTE,2005; SILVA,2012).

Os produtos faiança são compostos de massas semelhantes ao grés, mas usualmente podem incorporar, diferentemente da composição do grés, fundentes carbonáticos, portadores dos minerais calcita e dolomita.

As peças são fabricadas a temperaturas inferiores a 1.250°C e caracterizam-se pela maior porosidade (> 3,0%) e menor resistência do que as porcelanas e o grés.

Seus produtos incluem aparelhos de jantar, aparelhos de chá, xícaras e canecas, peças decorativas, etc. (MOTTA *et al.*, 2001; SILVA, 2012).

3.4 SOLUÇÃO ATIVADORA

A solução ativadora é um dos fatores mais importantes durante o processo de geopolimerização, é possível controlar os mecanismos iniciais da reação, dissolver a alumina e a sílica presente no precursor. (EDUOK, 2016).

Na década de 1940, o pesquisador Purdon ao testar escórias para adicionar ao cimento, em determinado momento de sua pesquisa observou que estas reagiam com substâncias alcalinas e formavam uma liga com rápido endurecimento (DAVIDOVITS, 2008). A partir disso, iniciaram-se pesquisas para compreender e avaliar a influência de bases fortes sobre silicatos de alumínio, os quais posteriormente denominaram-se de ativadores alcalinos.

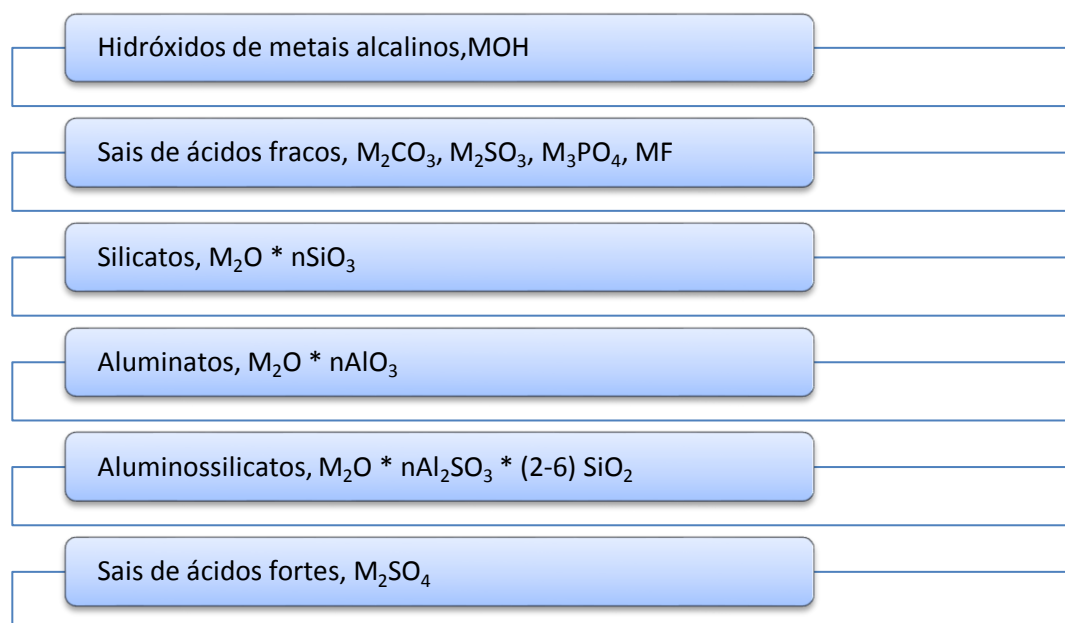
A ativação alcalina é um processo químico que transforma as estruturas vítreas (amorfos, parcialmente amorfos ou metaestáveis) em um compactado material cimentício (PALOMO *et al.*, 1999a). Ao entrar em contato com uma solução alcalina as espécies de aluminossilicatos dissolvem-se, pois ocorre a lixiviação de Al^{3+} e Si^{4+} , para que haja êxito nesse processo a concentração do ativador deve ser elevada (RATTANASAK e CHINDAPRASIRT, 2009).

De acordo com Palomo *et al.* (1999a), existem dois modelos distintos de ativação alcalina, o primeiro deles ocorre quando um material com uma alta concentração de óxido de cálcio origina produtos de reação do tipo silicato de cálcio hidratado, ao ser ativado com soluções alcalinas de baixa ou média concentração.

No segundo modelo, o material é quase constituído de sílica e alumina e é ativado por intermédio de uma solução bastante alcalina, dando origem ao desencadeamento de uma reação de polimerização que foi patenteada por Davidovits.

Qualquer solução que propicie um meio altamente alcalino pode ser utilizada como ativador alcalino, no caso das soluções ativadoras, elas podem ser classificadas da seguinte forma, onde M representa qualquer metal alcalino (PETERMANN *et al.*,2010), conforme ilustra a Figura 6.

Figura 6 – Ativadores alcalinos



Fonte: PINTO,2006.

Os mais utilizados são hidróxidos de metais alcalinos ou uma combinação de um hidróxido de um metal alcalino com um silicato (EDUOK, 2016). O hidróxido alcalino se apresenta na forma MOH, onde M é qualquer metal alcalino. Embora possam ser empregados quaisquer metais da Família IA, os mais utilizados são os hidróxidos de Sódio (NaOH) e/ou Potássio (KOH) (KOMNITSAS e ZAHARAKI, 2007). Além disso, outros hidróxidos, como o hidróxido de lítio, de rubídio e de célio, são utilizados, porém, em menor número devido à disponibilidade (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009). E a solução de silicato funciona para complementar o silício, para que se obtenham as proporções SiO_2/Al_2O_3 para cada tipo de utilização ou propriedade desejada (SEVERO *et al.*,2013).

As soluções de hidróxido de sódio e de potássio, são extremamente concentradas, com pH da solução maior que 13, o que implica em riscos à saúde de quem as manipula, uma vez que a mesma é corrosiva (DIAS e THAUMATURGO 2000).

Além disso, dependendo do material que será ativado, pode ser necessária uma cura térmica, o que muitas as vezes inviabiliza diversas aplicações. Também, no processo de dissolução para formação das soluções concentradas há grande liberação de calor (GONÇALVES,2016). As soluções de hidróxido alcalino também podem levar a eflorescências, em ambientes onde o material pode reagir com o CO₂ da atmosfera (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009).

De acordo com Provis e Bernal (2014), as soluções de silicatos mais utilizadas são as de sódio ou potássio. Devido à presença do monômero de sílica Si(OH)₄, essas soluções alcalinas proporcionam um maior nível de alcalinidade, sendo possível o emprego de pH um pouco mais baixo, o que torna a solução irritante, mas não corrosiva, diminuindo assim os riscos à saúde.

3.5 PROPRIEDADES

Os geopolímeros têm sido investigados por mais de 30 anos, e apesar dessas duradouras e contínuas investigações, os geopolímeros ainda não alcançaram uma gama extensiva de aplicações. Na realidade, uma gama extensiva de aplicações é descrita na literatura, mas somente alguns poucos nichos aplicativos podem ser encontrados no mercado. Isto é uma surpresa, especialmente porque os geopolímeros (em comparação com materiais compósitos à base de cimento Portland ou de cerâmicas) são divulgados como tendo muitas vantagens (WEIL *et al.*, 2005).

De forma geral, os geopoliméricos se comportam de forma semelhante a cerâmicas e alguns materiais rochosos, com estrutura particularmente semelhante a zeólitas e feldspatóides (OSÓRIO, 2006). Após o endurecimento, os geopolímeros se apresentam como materiais de alta resistência mecânica à compressão (VAN JAARSVELD *et al.*, 1997; PALOMO *et al.*, 2004; DUXSON *et al.*, 2007a; XU *et al.*, 2015; TCHAKOUTE *et al.*, 2015; ZENG e WANG, 2016 e POUHET e CYR 2016), atingindo resistências à compressão de 50 a 150 MPa (OSÓRIO, 2006), especialmente nas primeiras idades (HARDJITO e RANGAN, 2005; DAVIDOVITS, 2013), sendo que 70 % da resistência final é alcançada nas primeiras horas (PINTO, 2004 e DAVIDOVITS, 2002).

Baixa retração, baixa condutividade térmica, resistência ao fogo, resistência a ácido (DUXSON *et al.*, 2007b; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2015; KRIVENKO, 1994; ZENG e WANG, 2016; DAVIDOVITS, 2013; VAN JAARSVELD *et al.*, 1997; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.* 2006; TORRAL e JALALI, 2010). Após quatro semanas imersas em solução a 5% de ácido sulfúrico e clorídrico, amostras apresentaram perdas de massa de 7% e 6%, respectivamente (DAVIDOVITS, 1990).

No que se refere às reações do tipo álcalis-agregado o material apresenta ausência de expansões. Isso acontece porque os álcalis são fixados na estrutura (DAVIDOVITS, 1991).

Além disso, os ligantes geopoliméricos apresentam bom desempenho frente a ciclos de gelo-desgelo (BORTNOVSKY *et al.*, 2007) perdendo cerca de 30% de sua resistência após 150 ciclos (DOLEZAL *et al.*, 2007). Eles também são considerados materiais não combustíveis com estabilidade até 1250°C (DAVIDOVITS, 1994) e que não apresentam comportamento explosivo (TORRAL e JALALI, 2010). No estado fresco, os geopolímeros possuem alta viscosidade, o que evita a segregação das partículas, mas não inviabiliza a moldagem. A viscosidade é considerada diretamente proporcional à concentração dos álcalis na mistura (VAN JAARSVELD e VAN DEVENTER, 1999; CHINDAPRASIRT *et al.*, 2007).

O tempo de pega varia de 2 a 5 horas, sem prejuízo da resistência à compressão (PALOMO *et al.*, 2004), sendo controlado a partir da sequência de adição do precursor e ativador (DAVIDOVITS, 1982) e da dosagem de sílica e ativador (VAN JAARSVELD *et al.* 1997 e DUXSON *et al.*, 2007b).

Ao compararmos o geopolímero com o cimento Portland, os geopolímeros possuem as seguintes características (LI *et al.* 2004).

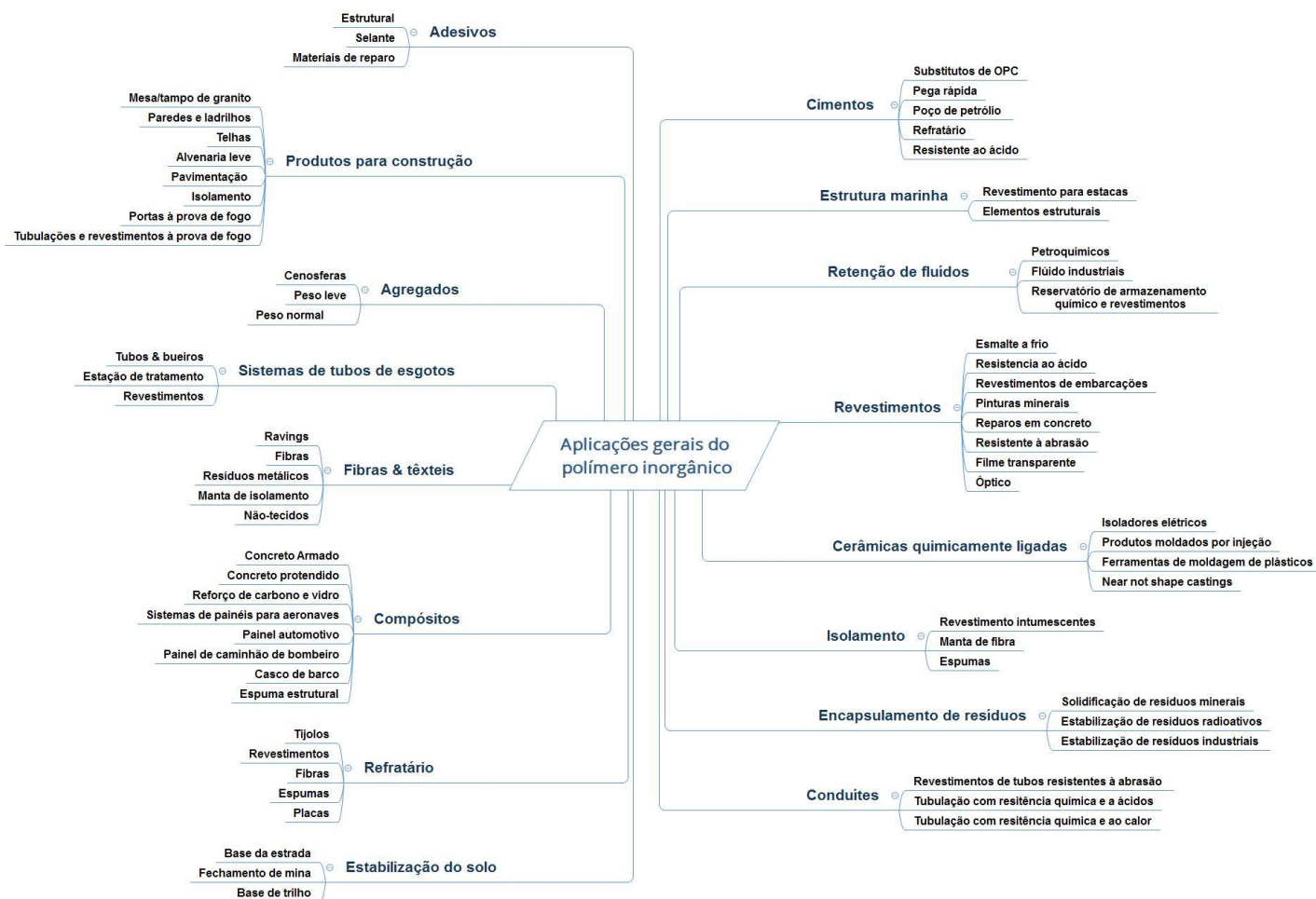
- a) Grande disponibilidade de recursos minerais: dentre eles algumas pozolanas ou outras materiais fontes de silicatos ou aluminossilicatos que são prontamente dissolvidos na solução alcalina para a produção dos geopolímeros;
- b) Economia de energia e proteção ambiental: os geopolímeros não requerem grandes quantidades de energia para a sua produção. O processamento térmico dos aluminossilicatos a temperaturas relativamente baixas entre 600 e 800 °C resulta em uma economia de 3/5 de energia, quando comparado com a produção do cimento Portland. Outro aspecto é a redução significativa de emissão de CO₂ (80 a 90% a menos, de emissão);

- c) Técnica de preparação simples: o geopolímero pode ser sintetizado pela simples mistura de aluminossilicatos reativos às soluções alcalinas, e depois curados a temperatura ambiente. A preparação do geopolímero é muito similar à do cimento Portland;
- d) Boa estabilidade volumétrica: os geopolímeros apresentam retração mais baixa que a do cimento Portland;
- e) Elevado ganho de resistência em curto período de tempo: o geopolímero pode alcançar cerca de 70% de resistência à compressão nas primeiras 4 horas de cura;
- f) Excelente durabilidade: argamassas e concretos geopoliméricos podem resistir ao ataque de agentes agressivos por milhares de anos sem grandes perdas de função;
- g) Alta resistência ao fogo e baixa condutividade térmica: os geopolímeros podem suportar de 1000 a 1200 °C sem perda significativa das funções. O geopolímero possui propriedades térmicas similares aos tijolos refratários.

3.6 APLICAÇÕES

Embora a utilização dos geopolímeros ainda se restrinja aos países desenvolvidos, têm-se grandes pesquisas dirigidas para o seu desenvolvimento, devido à ampla gama de aplicações para estes materiais. Na Austrália, Canadá e Europa, o geopolímero é utilizado como dormentes de ferrovias, painéis pré-fabricados de edificações, blocos, refratários, reparações de rodovias, obras de infraestrutura e outros (SONAFRANK, 2010). A Figura 7 apresenta as aplicações possíveis para produtos geopoliméricos na indústria.

Figura 7 - Possíveis aplicações para geopolímeros na indústria



Fonte: O Autor,2021

Nota: Adaptado do site <http://www.geopolymer.com.br/>,2019.

Segundo Davidovits (2002), o concreto geopolimérico também é utilizado em aplicações de infraestrutura e reparação de rodovias. Um exemplo foi a aplicação do cimento Pyrament na Base da Força Aérea de Barksdale, Louisiana, que após 20 anos, a pista ainda está sendo utilizada por aeronaves de bombardeiro B52 da Força Aérea dos EUA.

Ainda segundo Davidovits (2002), houve a construção de um avião da companhia aeronáutica francesa *Dassault Aviation*, denominado *Rafale*, desenvolvido através da utilização de moldes geopolimérico (Figura 8).

Figura 8 - Avião francês Rafale desenvolvido utilizando moldes geopoliméricos



Fonte: Davidovits, J.,2002.

Além da criação para a *Northrop Aviation* um protótipo de uma ferramenta de geopolímero, usado na fabricação de compostos de carbono-APC2, projetado para um novo bombardeiro das Forças Aéreas dos Estado Unidos. (DAVIDOVITS, 2008).

Em 2013, o Instituto de Mudança Global da Universidade de Queensland inaugurou o primeiro prédio totalmente construído com geopolímero, composto por 33 painéis pré-moldados de concreto geopolimérico. É o primeiro edifício do mundo a usar com sucesso o concreto geopolimérico para fins estruturais, possui cinco andares, quatro deles feitos de concreto estrutural. (Figura 9).

Figura 9 - Painéis pré-moldados de concreto geopolimérico

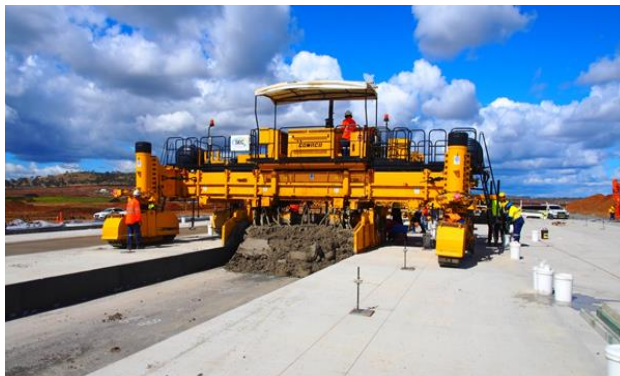


Fonte: <http://www.geopolymer.com.br/>

A construção do aeroporto de Brisbane pode ser considerada um marco importante para esta nova classe de concretos. Ao todo, foram consumidas 100 mil toneladas de concreto geopolimérico, fazendo com que esta obra ganhasse o título de maior obra do mundo neste segmento.

É importante ressaltar que além da enorme quantidade de concreto utilizado, toda a obra foi concretada em loco e em condições ambientes. (Figura 10).

Figura 10 - Máquina de pavimentação espalhando concreto geopolimérico



Fonte: https://www.wagner.com.au/media/36761/BWWA-EFC-Pavements_2015.pdf

No Brasil, a empresa a *Wincret Designer Concrete Products Ltda* desenvolve peças arquitetônicas, blocos pré-moldados e realiza recuperação de pavimentos com cimento geopolimérico. Uma das obras em destaque realizada pela empresa foi a recuperação do pavimento do aeroporto de Guarulhos em São Paulo.

A Tabela 2 e 3 apresentam alguns estudos realizados no Brasil e no mundo, respectivamente, envolvendo o uso de geopolímero.

Tabela 2 - Estudos acerca do cimento geopolimérico no Brasil

			(continua)
ANO	AUTOR	TITULO	INSTITUIÇÃO
1999	BARBOSA, V. F. F.	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLISSIALATOS	IME
2000	SILVA, F. J.	REFORÇO E FRATURA EM COMPÓSITOS DE MATRIZÁLCALI-ATIVADA	IME
2000	THOMAZ, E.C.S.	CONCRETO GEOPOLIMÉRICO	IME
2001	DIAS, D. P.	CIMENTOS GEOPOLIMÉRICOS: ESTUDO DE AGENTESQUÍMICOS AGRESSIVOS, ADERÊNCIA E TENACIDADEÀ FRATURA	IME
2002	GUIABANO, J. L. S. P	EFEITO DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES DO DOCUMENTO GEOPOLIMÉRICO	UFMT
2004	LIMA, F. T.	CARACTERIZAÇÃO MICRO E NANOESTRUTURAL DECOMPÓSITOS GEOPOLIMÉRICOS METACAULÍNÍTCOS	IME
2004	MARINHO, E.P.	DESENVOLVIMENTO DE PASTAS GEOPOLIMÉRICAS PARA CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO	UFRN
2005	SOUZA, L. G.	GEOPOLÍMEROS À BASE DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS	IME
2007	PINTO, E. N. M. G.	ATIVAÇÃO DE PASTAS GEOPOLIMÉRICAS COM TETRABORATO DE SÓDIO E LÁTEX NÃO IÔNICO PARA CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO	UFRN
2008	BIGNO, I. C.	GEOPOLÍMEROS À BASE DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS E AGROINDUSTRIAIS	IME
2008	SKAF, T. B.	INFLUÊNCIA DE MATÉRIAS-PRIMAS NA MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA DE COMPÓSITOS GEOPOLIMÉRICOS	IME
2010	MAZZA, S. C.	ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DA ADERÊNCIA DO SISTEMA ARGAMASSA DE REPARO COM CIMENTO GEOPOLIMÉRICO/SUBSTRATO DE CONCRETO COM CIMENTO PORTLAND	UFBA
2010	BELTRÃO, F. C. M. E ZENAIDE, J. C.	A INFLUÊNCIA DO METACAULIM NAS PROPRIEDADES DO CONCRETO	UNAMA
2011	CORREIA, E. A. S.	COMPÓSITOS DE MATRIZ GEOPOLIMÉRICA REFORÇADOS COM FIBRAS VEGETAIS DE ABACAXI E DE SISAL	UFPB

Tabela 2 - Estudos acerca do cimento geopolimérico no Brasil

			(continuação)
ANO	AUTOR	TITULO	INSTITUIÇÃO
2011	MELO, L. G. A.	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS CONTENDO FILITOS	IME
2012	SANTA, R.A.A.B.	DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR DE CINZAS PESADAS ORIUNDAS DA QUEIMA DO CARVÃO MINERAL E METACAULIM SINTETIZADO A PARTIR DE RESÍDUO DA INDUSTRIAL DE PAPEL.	UFSC
2012	RIBEIRO, D.B.	INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO NAS PROPRIEDADES DAS PASTAS GEOPOLIMÉRICAS DESTINADAS À CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO	UFRN
2013	LIVI, C.N.	DESENVOLVIMENTO DE PASTA DE GEOPOLÍMEROS A BASE DE CINZA VOLANTE E HIDRÓXIDO DE SÓDIO	UFSC
2013	VASSALO E.A.S.	OBTENÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE METACAULIM ATIVADO	UFMG
2013	BARROS, M.V.C.	DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA MISTO DE PASTA À BASE DE GEOPOLÍMERO E CIMENTO PORTLAND PARA CORREÇÃO DE PERDA DE CIRCULAÇÃO	UFRN
2015	CESARI, V. F.	INFLUÊNCIA DO USO DE ADITIVOS DISPERSANTES EM PASTAS DE GEOPOLÍMERO PRODUZIDO COM CINZA VOLANTE E HIDRÓXIDO DE SÓDIO.	UFSC
2015	MACCARINI, H.S.	DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DO USO DE METACAULIM	UFSC
2016	GONCALVES, D.K.C.	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTOS GEOPOLIMÉRICOS COMERCIAIS	UFMG
2017	SANTOS, F.A.	ESTUDO DA VARIAÇÃO DA RELAÇÃO SiO_2/Al_2O_3 NA PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS PARA IMOBILIZAR CONTAMINANTES	UFPE
2017	APOLONIO, P.H.	PRODUÇÃO DE GEOPOLIMEROS USANDO CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO FONTE COMPLEMENTAR DE SÍLICA	UFPE

Tabela 2 - Estudos acerca do cimento geopolimérico no Brasil

(continuação)

ANO	AUTOR	TITULO	INSTITUIÇÃO
2018	LIMA, J.S.	EFEITO DA RELAÇÃO MOLAR SiO_2/Al_2O_3 E DAS CONDIÇÕES DE CURA NAS PROPRIEDADES DE GEOPOLÍMEROS OBTIDOS COM SILICATO DE CINZA DACASCA DE ARROZ	UFPE
2018	WANDERLEY, G.V.	PRODUÇÃO DE MATERIAL PARA ENCHIMENTO LEVE DE ELEMENTOS DAS EDIFICAÇÕES A PARTIR DA MISTURA DE GEOPOLÍMERO COM ARGILA EXPANDIDA	UFPE
2018	BRITO, W.S.	ATIVAÇÃO ALCALINA PARA A PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE RESÍDUO INDUSTRIAL	UFPA
2018	ALVES, C.R.	PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE ARGAMASSA GEOPOLIMÉRICA ADITIVADA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	UFSC
2018	ELEUTÉRIO, R.V.	DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMEROS A BASE DE METACAULIM INCORPORANDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE.	UFSC
2018	MENGER, M.H.	DESENVOLVIMENTO DE CIMENTO GEOPOLIMÉRICO	UFSC
2018	ARAÚJO, L.G.C.A	CARACTERIZAÇÃO DESTRUTIVA E NÃO DESTRUTIVA DE CONCRETO GEOPOLIMÉRICO ÁLCALI-ATIVADO COM BASE EM METACAULIM	UFPB
2019	GODINHO, D.S.S.	ESTUDO DO DESEMPENHO TÉRMICO DE PASTAS GEOPOLIMÉRICAS REFORÇADAS COM FIBRAS DE POLIPROPILENO COM DIFERENTES RELAÇÕES SiO_2/Al_2O_3	UFSC
2019	ANDRADE, B. D.	ESTUDO DA OBTENÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE ALUMINOSSILICATO SINTETIZADO VIA SOL-GEL	UFMG
2019	FAGUNDES, J.T.	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DA LAMA VERMELHA "IN NATURA" E DO RESÍDUO DA LAMINAÇÃO DE VIDROS PLANOS	UFMG

Tabela 2 - Estudos acerca do cimento geopolimérico no Brasil

			(conclusão)
ANO	AUTOR	TITULO	INSTITUIÇÃO
2019	SILVA, J.V.	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS MACROPOROSOS COM USO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	UFMG
2019	PEREIRA, D. C.	DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES DE ISOLANTES CERÂMICOS A BASE DE GEOPOLÍMEROS DE SILICATO COM RESÍDUOS DE MADEIRA PARA CONTROLE DA DENSIDADE E POROSIDADE APÓS QUEIMA.	USP
2019	OLIVEIRA, L.B.	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO DE MATRIZ GEOPOLIMÉRICA COM ADIÇÃO DE UM RESÍDUO INDUSTRIAL	UFMA
2020	KRETZER, M. B.	ARGAMASSAS COM CIMENTO GEOPOLIMÉRICO À BASE DE METACALIM, CINZA VOLANTE E ESCÓRIA GRANULADA DE ALTO FORNO ATIVADO POR SOLUÇÃO ALCALINA DE SILICATO	UFSC
2020	MENDONÇA, V.M.	ADIÇÃO DE GRAFENO A ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS DESENVOLVIDAS A PARTIR DE RESÍDUO DA MINERAÇÃO DO FELDSPATO POTÁSSICO	CEFET-MG

Fonte: O Autor, 2021

Nota: Adaptado de Peçanha, 2012.

Tabela 3 - Algumas pesquisas acerca do cimento geopolimérico no mundo

(continua)

ANO	AUTOR	TITULO	INSTITUIÇÃO	PAIS
1993	DAVIDOVITS, F.	LES MORTIERS DE POUZZOLANES ARTIFICIELLES CHEZ VITRUVÉ ET HISTORIQUE ARCHITECTURALE	UNIVERSITÉ PARIS NANTERRE	FRANÇA
1998	FERNÁNDEZ, G.	ACTIVACION ALCALINA DE METACAOLIN: DESAROLLO DE NUEVOS MATERIALES CEMENTANTES	UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID	ESPAÑA
2000	VAN JAARSVELD, J. G. S.	THE PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISATION OF FLY ASH BASED GEOPOLYMERS	UNIVERSITY OF MELBOURNE	AUSTRÁLIA
2001	PHAIR, J.W.	COMPOSITIONAL EFFECTS AND MICROSTRUCTURE OF FLY ASH- BASED GEOPOLYMERS	UNIVERSITY OF MELBOURNE	AUSTRÁLIA
2004	BUCKLEY, C.	INFLUENCE OF AGREGATE ON THE MICROSTRUCTURE OF GEOPOLYMER	CURTIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY	AUSTRÁLIA
2005	PEIJIANG, S.	FLY ASH BASED INORGANIC POLYMERIC BUILDING MATERIAL	WAYNE STATE UNIVERSITY	ESTADOS UNIDOS
2005	PRIVOROTSKAYA, N.	HIGH TEMPERATURE EFFECT OF GEOPOLYMERIC COATINGS ON CONCRETES	ROCHESTER INSTITUTE OF TECHNOLOGY	ESTADOS UNIDOS
2005	DERRIEN, A.C.	SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE GÉOPOLYMÈRES.	L'UNIVERSITE DE RENNES 1	FRANÇA
2006	OSORIO, P.D.L.	CONCEPÇÃO DE UM SAFEROOMANTI – TORNADO EM BETÃO GEOPOLIMÉRICO	UNIVERSIDADE DO MINHO	PORTUGAL
2006	MUNTINNGH, Y.	DURABILITY AND DIFUSE BEHAVIOR EVALUATION OF GEOPOLYMERIC MATERIAL	UNIVERSITY OF STELLENBOSCH	AFRICA DO SUL
2006	SINDHUNATA, J.	CONCEPTUAL MODEL OF GEOPOLYMERISATION	UNIVERSITY OF MELBOURNE	AUSTRÁLIA
2006	SHROTRI, K.	DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF GEOPOLYMER-POLYMER COMPOSITES	ROCHESTER INSTITUTE OF TECHNOLOGY	ESTADOS UNIDOS

Tabela 3 - Algumas pesquisas acerca do cimento geopolimérico no mundo
(conclusão)

ANO	AUTOR	TITULO	INSTITUIÇÃO	PAÍS
2006	DUXSON, P.	THE STRUCTURE AND THERMAL EVOLUTION OF METAKAOLIN GEOPOLYMERS	UNIVERSITY OF MELBOURNE	AUSTRÁLIA
2007	XIUJIANG S.	DEVELOPMENT AND PERFORMANCE OF CLASS F FLY ASH BASED GEOPOLYMER CONCRETES AGAINST SULPHURIC ACID ATTACK	UNIVERSITY OF NEW SOUTH WALES	AUSTRÁLIA
2007	MENDONÇA, C.M.D.	ACTIVAÇÃO ALCALINA E INERTIZAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS	UNIVERSIDADE DE AVEIRO	PORTUGAL
2009	ZHENG, YONG CHU	SHRINKAGE BEHAVIOUR OF GEOPOLYMER	UNIVERSITY OF MELBOURNE	AUSTRÁLIA
2010	WHITE, C.E.	ATOMIC STRUCTURE EVOLUTION IN AMORPHOUS GEOPOLYMER PRECURSORS AND GELS	UNIVERSITY OF MELBOURNE	AUSTRÁLIA
2012	MCGUIRE, E.	EXAMINING THE VIABILITY OF GEOPOLYMER CONCRETE: CARBON DIOXIDE EMISSIONS AND KEY ATTRIBUTES	UNIVERSITY OF MELBOURNE	AUSTRÁLIA
2013	Gómez, C. R. S. Q.	MATERIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS PARA EL DESARROLLO DE NUEVOS CEMENTOS: ACTIVACIÓN ALCALINA DE VIDRIOS SILICOALUMINOSOS	UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID	ESPAÑA
2015	CARRASCO, M. T.	REUTILIZACIÓN DE RESIDUOS VÍTREOS URBANOS INDUSTRIALES EN LA FABRICACIÓN DE CEMENTOS ALCALINOS: ACTIVACIÓN, COMPORTAMIENTO Y DURABILIDAD	UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID	ESPAÑA
2016	EDUOK, E.I.	THERMAL PROPERTIES OF GEOPOLYMER MATERIALS	UNIVERSITY OF STAVANGER,	NOUREGA
2016	WALKLEY, B.	UNDERSTANDING GEOPOLYMERS THROUGH SYNTHETIC GEL SYSTEMS	UNIVERSITY OF MELBOURNE	AUSTRÁLIA
2017	FREITAS, C.P.A.	RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS GEOPOLÍMEROS: INFLUÊNCIA DO LIGANTE, DO ATIVADOR E DOS AGREGADOS.	UNIVERSIDADE DE COIMBRA	PORTUGAL

Fonte: O Autor, 2021

Nota: Adaptado de Peçanha, 2012.

Como pode ser observado, enumeras pesquisas vem sendo voltadas na produção de geopolímeros, e com o intuito de buscar novos materiais que possam contribuir para a utilização racional dos recursos naturais, novas pesquisas vêm investigando a utilização resíduos industriais tais como cinza de combustão de carvão mineral, escória de alto forno, resíduo do polimento de porcelanato e cinza de casca de arroz.

Ainda não há trabalhos tentando incorporar o resíduo de cerâmica hidrossanitária, proveniente de peças fora de conformidade (cacos de cerâmica) na produção de geopolímeros, mas as características químicas destes resíduos como a concentração de alumínio e silício amorfos o tornam atrativo para essa aplicação. Se a reação for possível, haverá a possibilidade de agregar valor a este subproduto industrial.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios laboratoriais propostos, neste projeto, foram realizados nos laboratórios de Sistemas Construtivos e no Laboratório de Química da Universidade Federal de Pernambuco do Centro Acadêmico do Agreste, no laboratório de Construção Civil e Química do Instituto Federal de Pernambuco Campus Caruaru e no Laboratório de Caracterização e Tecnologia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

4.1 MATERIAIS

Para produção do geopolímero foi utilizado como fonte precursora um metacaulim comercial (MK) além de um resíduo de cerâmica hidrossanitária (RCH) que atuou como fonte alternativa, doado por uma empresa de louça sanitária local. Para compor a solução ativadora foi empregado como fonte complementar de sílica e alumina, um Silicato de Sódio e Hidróxido de Sódio, ambos comerciais, possuindo a composição química descrita na Tabela 4, conforme fabricante.

Tabela 4 - Composição química conforme fabricante

Material	Composição Química (%)			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ O
Silicato de Sódio Neutro	30	0	9	61
Hidróxido de Sódio	0	0	75,16	21,84

Fonte: O Autor, 2021.

Além dos materiais citados acima, foi utilizado água destilada, que foi proveniente de destiladores instalados no Laboratório de Química (LQ), e armazenadas nos barriletes de PVC. Na Tabela 5, são informadas as procedências de todos os produtos utilizados na produção do geopolímeros.

Tabela 5 - Materiais a serem utilizados na produção do geopolímero.

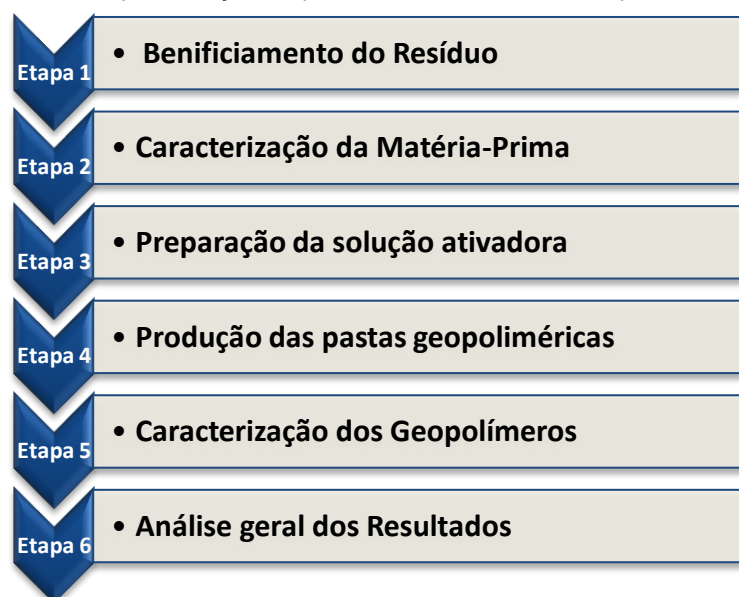
Material	Procedência
Metacaulim HP Ultra	Doado pela Metacaulim do Brasil, Indústria e Comércio LTDA
Resíduo de Cerâmica Hidrosanitária	Doado por uma Empresa de louça sanitária local
Silicato de Sódio Neutro R3342	Doado pela Diatom Mineração LTDA
Hidróxido de Sódio, 97% pureza	Química Moderna
Água Destilada	Laboratório de Química da UFPE CAA

Fonte: O Autor,2021.

4.2 MÉTODOS

O uso do RCH como substituição parcial de metacaulim na produção de geopolímeros será realizado em etapas conforme representação esquemática apresentada no Fluxograma 1.

Fluxograma 11 - Representação esquemática detalhada das etapas do trabalho experimental



Fonte: O Autor,2021.

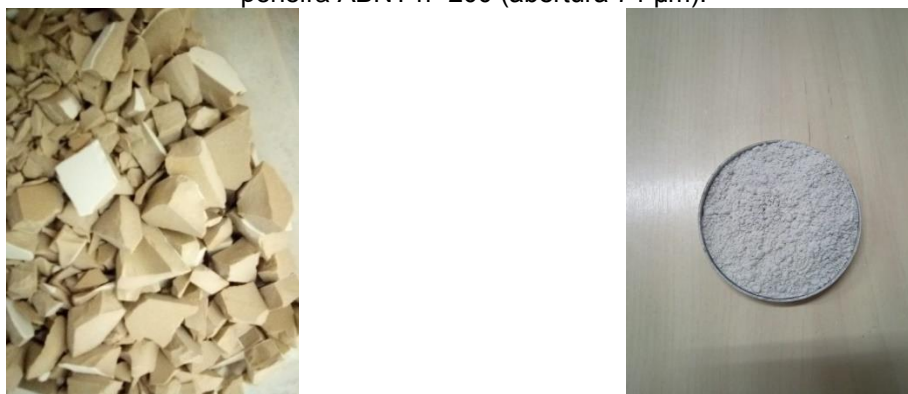
4.2.1 Benficiência do resíduo

O RCH foi submetido a um processo de lavagem em água corrente a fim de retirar as prováveis impurezas e em seguida secos em estufa a temperatura de 110°C durante 24 horas.

Após secagem, o resíduo foi triturado e moído via seca em um moinho de bolas planetário da Retsch modelo PM-100, revestido internamente com um corpo moedor de alta alumina. Foi utilizado aproximadamente 4700g de material e acrescentado 10 esferas, e ajustado a máquina a 500 RPM/m durante 5 min, com a finalidade de transformá-lo em pó. Após a moagem, foi passado em peneira ABNT nº 200 (74 μm).

Os resíduos de cerâmica hidrossanitaria estão demonstrados na Fotografia 1a, antes da trituração, e Fotografia 1b, após beneficiamento.

Fotografia 12– (a)Resíduo bruto de louça sanitária; (b)resíduo de louça sanitária beneficiado em peneira ABNT nº 200 (abertura 74 μm).



Fonte: O Autor, 2021.

4.2.2 Caracterização das matérias-primas

O MK e o RCH foram submetidos aos ensaios de Análise Granulométrica, Fluorescência de raios-X (FRX), Difração de raios-X (DRX), Termogravimetria (TG), Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e teste de reatividade no resíduo.

4.2.2.1 Análise granulométrica

A determinação da distribuição granulométrica das partículas de cada material foi realizada no laboratório de Caracterização e Tecnologia de materiais da Universidade Federal de Campina Grande, por meio de difração de raio laser, utilizando o equipamento granulômetro Quantachome modelo CILAS 1064, capaz de medir partículas entre 0,04 μm e 500 μm .

4.2.2.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

O ensaio de fluorescência de raios-X foi realizado utilizando um espectrômetro modelo Primini, da marca Rigaku. O material foi peneirado e o material passante na malha de 0,075 mm foi prensado em prensa hidráulica durante 15 minutos, com pressão de 8 toneladas, para formar a pastilha. A pastilha foi levada à estufa onde ficou à temperatura de 100°C por 24h, em seguida colocada em dessecador e quando atingiu a temperatura ambiente foi submetida a análise.

4.2.2.3 Difração de raios-X(DRX)

O ensaio de difração de raios-X foi realizado em um difratômetro de raios-x, modelo XRD-6000 da Rigaku, com potência de 3 KW, varredura com velocidade angular de 0,02 a 2 θ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo, A amostra foi peneirada e o material passante na peneira de malha de 0,075 mm foi analisado. O CuK α foi utilizado como fonte de radiação, voltagem 40 KV, corrente 30 mA, ângulo de varredura 2 θ variando de 10 a 70°.

4.2.2.4 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica foi obtida em uma termobalança analítica modelo STA 2500 Regulus da Netzsch. O ensaio foi realizado em um cadinho de alumina, sem tampa, atmosfera de nitrogênio (N₂) tipo 5, com vazão de 60ml/min e uma taxa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até 900°C.

4.2.2.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia das matérias-primas foi realizada em espectrofotômetro da modelo IRPrestige-21 da marca Shimadzu. Previamente as amostras foram devidamente trituradas e prensadas em pastilhas com KBr, na proporção de 99% KBr para 1% de amostra. A leitura foi feita na região de 4000 a 500 cm⁻¹, ganho 1 cm⁻¹, resolução 4 cm⁻¹, 40 varreduras.

4.2.2.6 Teste de reatividade

A reatividade do resíduo em um meio alcalino é uma forma de estimar o seu grau de participação na reação de geopolimerização. Não há um teste específico para essa finalidade, mas através do método de Chapelle Modificado é possível determinar indiretamente, por meio da determinação do teor de óxido de cálcio. Os procedimentos utilizados neste ensaio foram seguindo as orientações encontradas na NBR 15895 (ABNR, 2010). O resultado do ensaio é expresso em mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$, e é obtido com a resolução da conforme a Equação 2:

$$I_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{28 \cdot (V_3 - V_2) \cdot F_c}{M_2} \cdot 1,32 \quad (2)$$

Onde,

$I_{\text{Ca(OH)}_2}$ = é o índice de atividade pozolânica;

V_3 = é o volume de HCl consumido no ensaio utilizando apenas o C_aO ;

V_2 = é o volume de HCl consumido no ensaio utilizando apenas o C_aO ;

F_c = é a correção pela titulação do HCl;

M_2 = é a massa do material pozolânico.

4.2.3 Preparação solução ativadora

Para preparo da solução ativadora, o hidróxido de sódio foi dissolvido em água destilada em um agitador magnético. Durante a dissolução ocorre liberação de calor com elevação da temperatura da solução. Após resfriamento até a temperatura ambiente, é adicionada ao silicato de sódio alcalino, ficando em repouso por 24h.

4.2.4 Produção das pastas geopoliméricas

A produção dos geopolímeros se deu em três razões molares 2,5; 3,0 e 3,5, com substituição parcial do metacaulim por RCH nos teores 5,10 e 15%. Foram produzidos geopolímeros de referência nas três razões molares, ou seja, sem adição do resíduo. Na Tabela 6, podemos ver a identificação para cada tipo de amostra dos geopolímeros produzidos e na Tabela 7 é possível verificar o consumo de cada material utilizado na produção dos geopolímeros.

Tabela 6 - Identificação das amostras

Razão Molar			Teores de substituição parcial			Amostras	
SiO ₂ /Al ₂ O ₃			de RCH				
2,5	3,0	3,5	Referência	05 %	10%		15%
x			x				2,5REF
x				x			2,5SP5
x					x		2,5SP10
x						x	2,5SP15
	x		x				3,0REF
	x			x			3,0SP5
	x				x		3,0SP10
	x					x	3,0SP15
		x	x				3,5REF
		x		x			3,5SP5
		x			x		3,5SP10
		x				x	3,5SP15

Fonte: O Autor,2021

Tabela 7- Consumo de material

Amostra	Metacaulim (g)	Silicato (g)	Hidróxido (g)	Água (mL)	Resíduo (g)
2,5REF	230,11	157,52	63,60	157,76	0
2,5SP5	218,60	127,93	66,96	175,20	21,35
2,5SP10	207,10	98,33	70,31	192,65	42,70
2,5SP15	195,59	68,74	73,67	210,09	64,05
3,0REF	230,11	257,66	51,61	99,29	0
3,0SP5	218,60	228,07	54,97	116,74	21,35
3,0SP10	207,10	198,47	58,32	134,18	42,70
3,0SP15	195,59	168,88	61,68	151,63	64,05
3,5REF	230,11	357,80	39,62	40,83	0
3,5SP5	218,60	328,21	42,97	58,27	21,35
3,5SP10	207,10	298,61	46,33	75,72	42,70
3,5SP15	195,59	269,01	49,69	93,16	64,05

Fonte: O Autor,2021

Para produção dos geopolímeros, o MK e o RCH foram misturados com as respectivas soluções ativadoras, e homogeneizados em agitador mecânico a 160 RPM durante dois minutos, Fotografia 2.

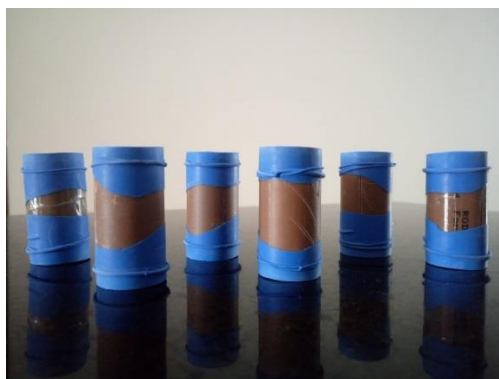
Fotografia 2 – Homogeneização da pasta geopolimérica



Fonte: O Autor,2021.

A mistura foi submetida a uma moldagem manual, compactando-se a pasta em moldes cilíndricos de PVC com diâmetros internos de 20 x 50 mm. A moldagem ocorreu imediatamente após a confecção da mistura. Os moldes então foram vedados com material à base de látex e, em seguida, levados à cura à temperatura ambiente, conforme observado na Fotografia 3.

Fotografia 3 – Cura dos geopolímeros



Fonte: O Autor,2021.

4.2.5 Caracterização dos geopolímeros produzidos

Os geopolímeros produzidos foram caracterizados por ensaios de densidade, capacidade de absorção de água por imersão e desempenho mecânico, a fim de verificar como esses parâmetros são afetados pela substituição parcial de metacaulim pelo RCH. Estudos de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizados para evidenciar a formação de geopolímero, a partir da análise de bandas de absorção características da reação de geopolimerização.

4.2.5.1 Densidade de massa no estado endurecido

O ensaio de densidade foi realizado aos 28 dias, seguindo a NBR13280 (ABNT,2005), onde com o auxílio de um paquímetro com resolução 0,1mm foram determinados a altura e a largura dos corpos de provas, e com uma balança com resolução de 0,1g foi determinado a massa dos corpos de provas. Com posse dos resultados foi determinado o volume de cada corpo de prova.

A densidade da massa foi calculada pela equação 2:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (3)$$

Onde:

ρ , é densidade do material ensaiado, em Kg/m³;

m , é a massa do material ensaiado, em Kg;

V , é o volume do material em m³.

4.2.5.2 Absorção de água por imersão

O ensaio de absorção de água por imersão foi realizado com três corpos de prova aos 28 dias, seguindo NBR 9778 (ABNT, 2009). O material foi seco em estufa por 72 horas a uma temperatura de 105 ± 5 °C. Após esse período, o material teve sua massa seca medida.

Posteriormente, os corpos de provas foram totalmente submersos em água a uma temperatura ambiente por um período de 72 horas, após esse período os corpos de prova foram enxutos e registrados suas massas saturadas.

A absorção de água foi calculada pela equação 3:

$$AA(\%) = \frac{m_{sat} - m_s}{vm_s} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

AA, é a absorção da água em %;

m_{sat} , é a massa do corpo de prova saturado em g;

m_s , é a massa do corpo de prova seco em g.

4.2.5.3 Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão foi realizado com cinco corpos de prova cilíndricos para cada amostra de geopolímero, e ensaiadas nas idades de 7 e 28 dias, após moldagem, em uma prensa hidráulica servo controlada da Shimadzu modelo UH – 2000KNI com capacidade de 2000 kN, e velocidade de carregamento correspondente de 0,50 MPa/s.

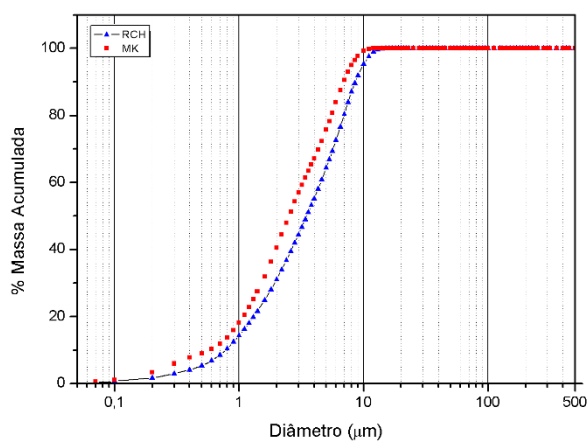
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO DAS MATERIAS-PRIMAS

5.1.1 Análise granulométrica das matérias-primas

A análise da distribuição granulométrica das matérias-primas pode ser vista na Gráfico 1 e na Tabela 8 apresentam-se os dados obtidos da análise das curvas granulométricas.

Gráfico 1 – Distribuição granulométrica das matérias-primas



Fonte: O Autor,2021

Tabela 8 – Diâmetro médio dos materiais

Material	*D _{10%}	*D _{50%}	*D _{90%}	*D _{médio}
MK	0,58 μm	2,52 μm	6,91 μm	3,24 μm
RCH	0,78 μm	3,50 μm	8,58 μm	4,17 μm

Fonte: O Autor,2021

*D_{10%} - 10% das partículas abaixo deste diâmetro

*D_{50%} - 50% das partículas abaixo deste diâmetro

*D_{90%} - 90% das partículas abaixo deste diâmetro

Komnitsas e Zaharaki (2007) sustentam a importância do tamanho das partículas, uma vez que quanto menor elas forem, maior será a proporção da dissolução do aluminossilicato e, portanto, mais eficiente a geopolimerização.

Os resultados mostram que o processo de moagem foi adequado para que as partículas alcançassem um diâmetro médio de 3,5 μm , o que caracteriza um material fino, conforme a NBR 6502(ABNT,1995). O processo de beneficiamento do RCH resultou num material com granulometria semelhante ao do MK, o que favorece a reatividade do mesmo por aumentar a superfície para contato com o meio reacional, durante a reação de geopolimerização. Destaca-se que o beneficiamento realizado foi com 5 minutos de moagem a fim de não encarecer o processamento da matéria-prima.

5.1.2 Teste reatividade do resíduo

O ensaio de Chapelle modificado corresponde ao teor de hidróxido de cálcio fixado, expresso em miligramas por grama de material. O RCH apresentou o consumo de 442,2 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$, e o valor de atividade pozolânica para o MK (informado pelo fabricante) foi de 880 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$. A ABNT NBR 15895(2010), que prescreve o método, não estipula limites para o ensaio para classificação de material, mas a literatura (RAVERDY et al, 1980; CORDEIRO,2009) indica um limite mínimo de 435,6 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ para classificar o material como pozolânico. O resultado deste teste sugere que o RCH possui 44,2% de reatividade em meio alcalino, o que representa aproximadamente metade da reatividade observada para o MK (88%). Assim, em reações dessa natureza, como nas reações de geopolimerização, é provável que o grau de reação do RCH para formação de geopolímeros, seja menor do que com o MK, que se apresenta mais fino e mais disponível para reagir com álcali, de acordo com este experimento.

5.1.3 Fluorescência de raios-X das matérias-primas

Na Tabela 9, podemos observar a composição química determinada por fluorescência de raios-X do metacaulim (MK) e do resíduo cerâmica hidrossanitário (RCH). Observa-se que o MK utilizado, nesta pesquisa, apresenta teores de SiO_2 e Al_2O_3 respectivamente de 44,74% e 44,30%. O RCH possui os teores de 65,7% e 23,89%, de SiO_2 e Al_2O_3 , respectivamente, sendo, portanto, mais rico em sílica, o que implicará numa menor demanda de fonte complementar de sílica para atingir razões molares maiores.

A partir dos resultados de composição química, é possível calcular a quantidade de cada componente para produzir os geopolímeros nas razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,5; 3,0 e 3,5) e com os percentuais de substituição desejados (0, 5, 10 e 15%). Devido à maior quantidade de sílica no RCH do que no MK, não é possível aumentar a quantidade de RCH, nestas razões molares, exceto se houvesse a adição de fontes complementares de alumina (o que não está nos objetivos deste trabalho).

Tabela 9 - Análise química das matérias-primas

Material	Óxidos								Umidade
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	ZrO_2	Outros	PF ^a	
MK	44,74%	44,31%	4,80%	1,02%	0,08%	0,15%	1,40%	2,42%	1,08%
RCH	65,70%	23,88%	2,74%	2,48%	1,86%	0,62%	1,29%	1,00%	0,43%

^aPF – Perda ao Fogo

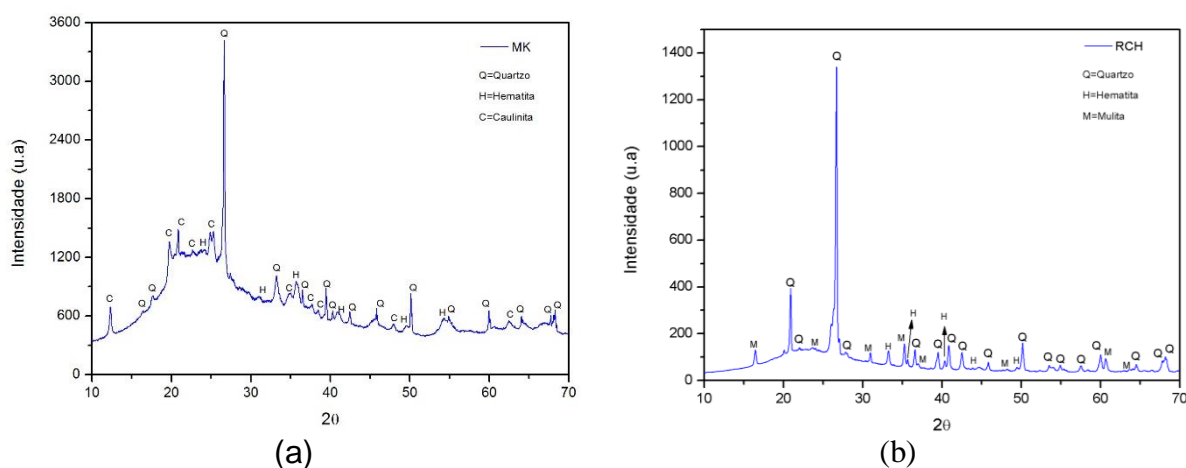
Fonte: O Autor,2021

A análise química pode corroborar os valores estabelecido na literatura, que a soma do percentual de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 80\%$ em peso, é considerado uma fonte de aluminossilicato. (ROMAGNOLI *et al.*, 2012; PODE, 2016; GERALDO *et al.*, 2017).

5.1.4 Difração de raios-X das matérias-primas

Por meio da difração de raios-x foram identificadas as fases cristalinas dos materiais utilizados como matérias-primas. No Gráfico 2 são apresentados os difratogramas de Raios X do MK e do RCH.

Gráfico 2 – Difratograma de raios-X do (a) metacaulim;(b)resíduo cerâmico hidrossanitário



Fonte: O Autor,2021

Observa-se que no difratograma do MK um halo amorfo entre $2\theta = 15^\circ$ a 30° , e com pico característico $26,6^\circ$ do quartzo.

A amorficidade do metacaulim é observada em 2θ entre 15° e 32° , o que mostra que o material usado como precursor geopolimérico está na forma reativa, e desta forma adequado para a produção de geopolímeros. (DUXSON *et al.*, 2007b; PROVIS e VAN DEVENTER, 2009).

Apesar de predominantemente amorfo, o metacaulim apresenta picos de quartzo, hematita e caulinita residual. A presença de hematita explica a cor vermelho-alaranjada do metacaulim (MEDEIROS *et al.*, 2016), e está de acordo com os dados de composição química que revela a presença de 4,8% de óxido de ferro.

No difratograma do RCH, constatou um halo amorfo entre $2\theta = 18^\circ$ a 28° , e com um pico característico $26,6^\circ$ do quartzo. Além dos picos quartzo, foram identificados picos de hematita e mulita. Os picos de mulita indicam que o mineral foi obtido através de uma sintetização de materiais ricos em sílica e alumina, em especial o caulim utilizado como matéria-prima do resíduo, e submetidos a altas temperaturas. (SANTOS *et al.*, 2016; SILVA, 2018).

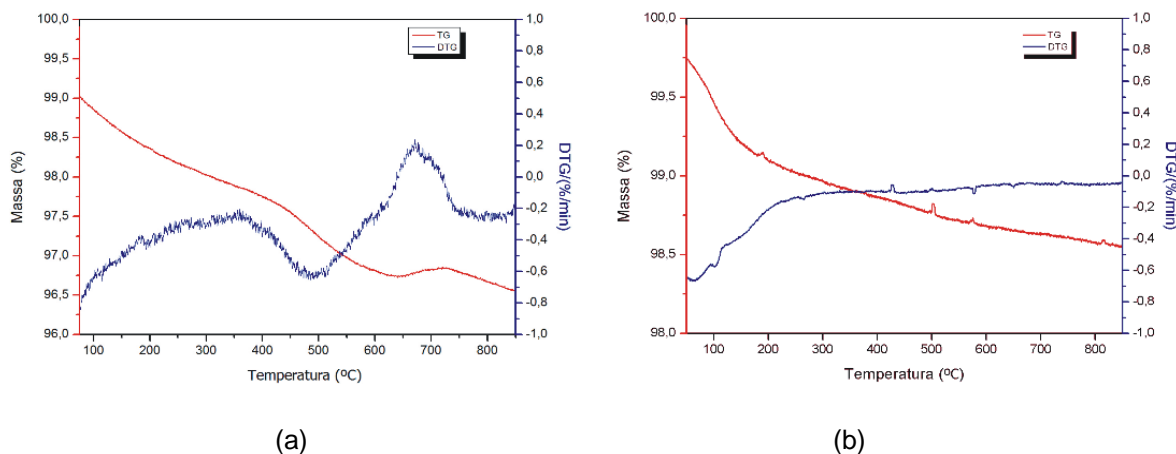
5.1.5 Termogravimetria das matérias-primas

Como pode ser observado no Gráfico 3, a curva de termogravimetria para o MK, possui três eventos de decomposição. O primeiro deles no intervalo de temperatura até 350°C , há uma perda de massa de 2,5%, referente à saída de água adsorvida. (DUXSON, LUKEY e VAN DEVENTER, 2006). O segundo ocorre na faixa de temperatura entre 350°C até 670°C , com uma perda de massa de 1%, referente à desidroxilação do caulim residual. (MEDINA, 2011). E o terceiro ocorre na faixa de temperatura entre 670°C até 850°C , com uma perda de massa de 0,2%, referente à perda de material orgânico. O que demonstra uma perda total de massa de que corresponde a 3,7%.

A curva termogravimetria para o RCH possui apenas um evento de decomposição térmica, que ocorre durante todo o intervalo de temperatura referente à saída de água adsorvida. (SANTOS *et al.*, 2016; SILVA, 2018).

Os resultados mostram que há pouco material sofrendo transformação térmica, a maior parte é material estável termicamente.

Gráfico 3 – Curva da TG e DTG do (a)MK; (b) RCH

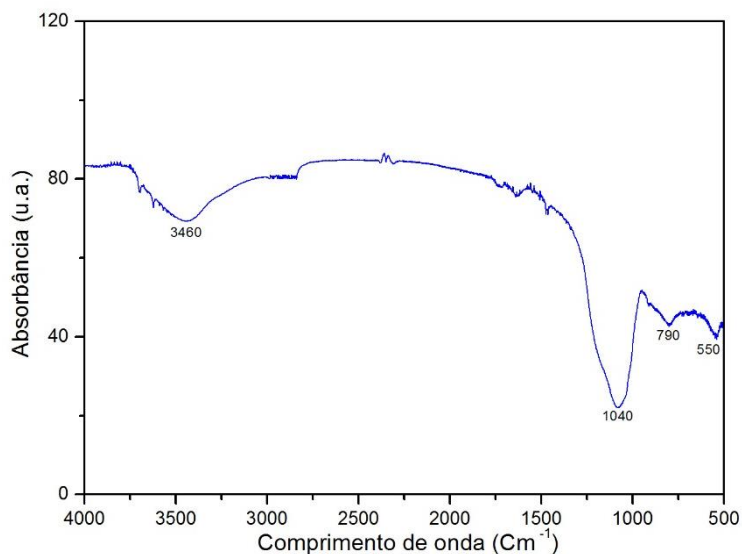


Fonte: O Autor,2021

5.1.6 Espectroscopia de infravermelho das matérias-primas

No Gráfico 4, são apresentadas as bandas de absorção no infravermelho do metacaulim, que apresenta uma vibração em 550 cm^{-1} que pode ser associada a deformação axial do Al-O-Si (VALCKE *et al.*, 2015; ALVARENGA, 2018). Nas bandas, 790 cm^{-1} , 950 cm^{-1} e 1040 cm^{-1} é atribuído à deformação axial do Si-O-Si (GARCÍA, 2013; SHAKHMENKO *et al.*, 2013; VALCKE *et al.*, 2015; ALVARENGA, 2018) e a banda 3460 cm^{-1} está relacionado à água adsorvida na estrutura. (GARCÍA, 2013; SANTA, 2016; ALVARENGA, 2018).

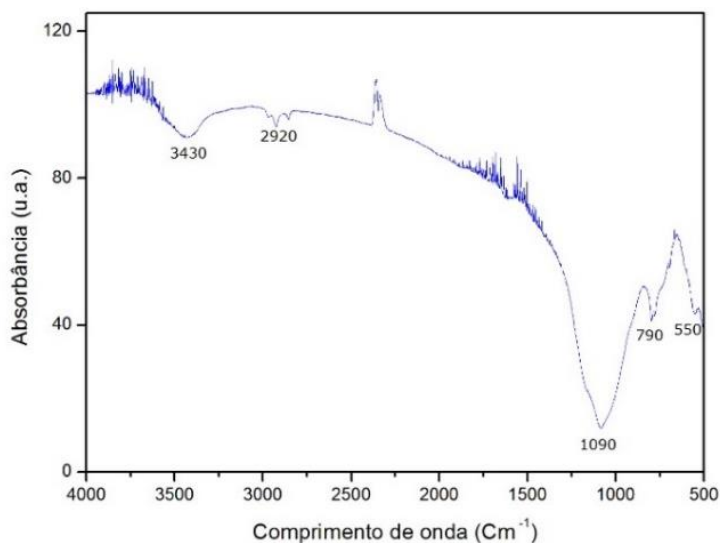
Gráfico 4 – Espectroscopia por infravermelho do metacaulim



Fonte: O Autor,2021

No Gráfico 5, temos o espectro do RCH, que apresenta as bandas em 550 cm^{-1} e 790 cm^{-1} que pode ser atribuída à deformação axial em Si-O-Al, na banda 1090 cm^{-1} e atribuído deformação axial em Al-OH e a banda 3430 cm^{-1} corresponde a deformação do agrupamento OH (SILVA, 2012). A Região compreendida entre 2300 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} é equivalente nos quartzos naturais (LIZ *et al.*, 2007).

Gráfico 5 – Espectroscopia por infravermelho do resíduo cerâmico hidrossanitário



Fonte: O Autor, 2021

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS

5.2.1 Densidade no estado endurecido

Pode-se observar, na Tabela 10, que os geopolímeros apresentam valores de densidade similares, sugerindo que a substituição de MK por RCH nos geopolímeros não interfere nos valores de densidade. Todas as amostras apresentaram valores de densidade no intervalo entre 1740 e 1776 kg/m^3 , característicos de materiais leves.

Tabela 10 - Densidade dos materiais

Amostras	Densidade Média (kg/m ³)
2,5REF	1753,72
2,5SP5	1755,84
2,5SP10	1766,45
2,5SP15	1772,82
3,0REF	1740,98
3,0SP5	1747,35
3,0SP10	1774,95
3,0SP15	1732,48
3,5REF	1751,59
3,5SP5	1764,33
3,5SP10	1730,36
3,5SP15	1762,21

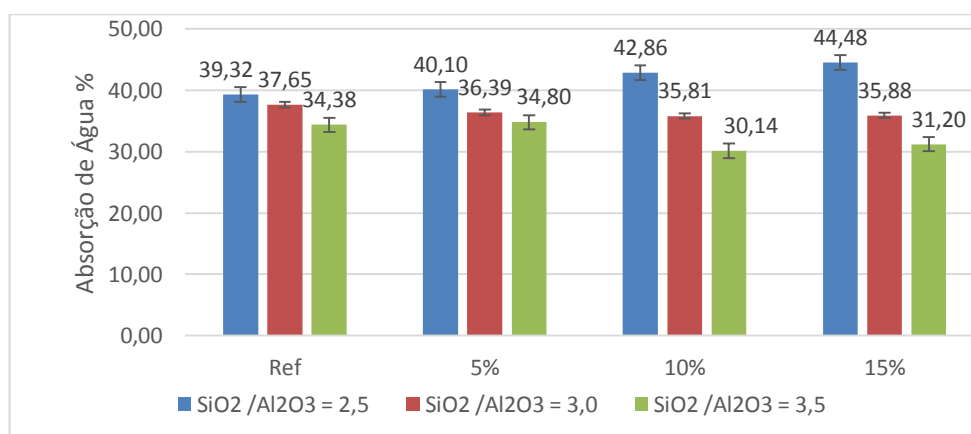
Fonte: O Autor,2021

Os resultados encontrados estão de acordo com a literatura. Skaf (2008), publicou resultados de densidade na faixa 1300 a 1700 kg/m³ e Wang e Cheng (2003) encontraram valores de densidade no intervalo de 1400 a 1700 kg/m³.

5.2.2 Absorção de água por imersão

Os resultados obtidos da absorção de água por imersão nos geopolímeros com 28 dias de cura são mostrados no Gráfico 6.

Gráfico 6 – Absorção de água dos geopolímeros aos 28 dias



Fonte: O Autor,2021

Nota-se que existe uma tendência à diminuição da absorção de água com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A capacidade de absorção de água chega a ser 12,7% menor para o geopolímero com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3,5 do que para o geopolímero com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 2,5.

A substituição parcial de MK por RCH também resultou na redução de absorção de água dos geopolímeros. As reduções observadas foram de 13,22%, 29,67% e 29,86%, respectivamente para as substituições de 5%, 10% e 15%. Desempenho similar foi publicado por Silva (2005) e Souza (2007), onde o aumento da quantidade de resíduo de polimento de porcelanato, resulta em menor absorção de água no geopolímero. Silva (2005) destaca que o seu resíduo agiu como filler, proporcionando um maior refinamento na estrutura dos poros de seu material, e um maior preenchimento de vazios. É possível que neste caso também tenha ocorrido a contribuição do efeito filler na matriz geopolimérica, uma vez que as partículas de RCH são muito finas e que a atividade pozolânica é menor do que o MK para explicar o ganho desempenho.

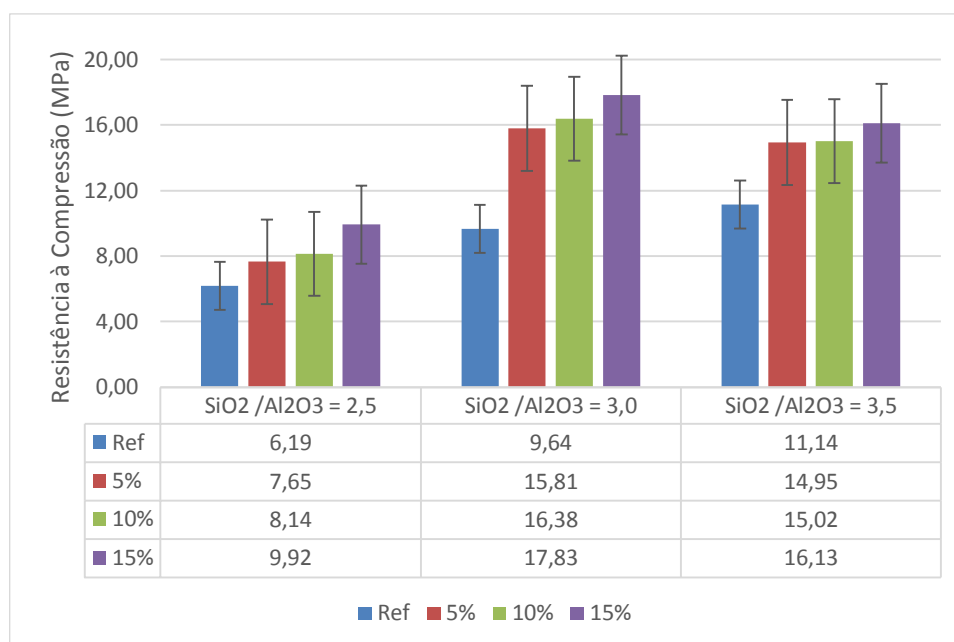
Os geopolímeros produzidos na razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,5 demandaram uma maior quantidade de água para manter uma fluidez semelhante às demais razões de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Estes resultados estão em concordância com a literatura que mostra que quanto maior a quantidade de água usada no sistema, maior é o aumento da porosidade. (HAJJAJI *et al.*, 2013; ARAÚJO *et al.*, 2017; KOSHY *et al.*, 2019).

5.2.3 Resistência à compressão

Foram realizados ensaios de resistência à compressão em todos os tipos de geopolímeros, com idades de 7 e 28 dias de cura em temperatura ambiente, representados pelo valor médio de 5 corpos de prova.

No Gráfico 7, são apresentados os resultados da resistência à compressão dos geopolímeros com idade de 7 dias de cura.

Gráfico 7 – Resistência à compressão com 7 dias de idade.



Fonte: O Autor,2021.

Pode-se observar acima que, em todas as razões molares, há um aumento na resistência à compressão do material. Ao analisarmos apenas os geopolímeros de referência vemos que à medida que aumentamos a razão molar SiO₂/Al₂O₃, a resistência também aumenta. Esse fenômeno ocorre devido ao aumento de silicato na reação, que tende a aumentar a resistência mecânica do produto geopolimérico. No entanto, ainda existem lacunas de conhecimento sobre o ponto ótimo de silicato contido no precursor e no ativador para se obter o melhor desempenho. (PROVIS e VAN DEVENTER,2009; DUXSON *et al.*, 2009; RYU *et. al.*, 2013; HE *et. al.*, 2016; ZHUANG *et. al.*, 2016).

Nos geopolímeros com substituição parcial do metacaulim por RCH, observamos que a resistência à compressão aumentou à medida que aumentamos a concentração do resíduo, sugerindo a formação de uma matriz geopolimérica mais compacta e resistente. Esse fato também observado na literatura (SANTA,2012; ROCHA,2016; ROSSETTO, 2017; RAMOS,2017), em que a resistência à compressão aumentou com uso de fontes suplementares. Este resultado concorda com os dados de absorção de água por imersão, e que podem possivelmente estar relacionados a efeitos de preenchimento da matriz, além dos prováveis fenômenos reacionais, consequentes ao uso de material pozolânico.

Na Tabela 11, são apresentados os percentuais de variação nos valores de resistência dos geopolímeros com RCH, onde é possível visualizar melhor a magnitude dos incrementos no desempenho. Os resultados em todas as razões molares mostram que à medida que o percentual de RCH aumenta, a resistência aumenta. Nos geopolímeros com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,0 e 15% de RCH, observou-se desempenho mecânico 85% maior do que a referência sem resíduo.

Tabela 11- Variação de resistência em relação a referência (%)

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5 % RCH	10% RCH	15% RCH
2,5	+ 23,6	+ 31,5	+ 60,25
3,0	+ 64,0	+ 69,92	+ 85,06
3,5	+ 34,2	+ 34,82	+ 44,79

Fonte: O Autor,2021.

Uma análise de variância foi realizada para investigar diferenças significativas entre as médias encontradas no estudo e determinação da influência de cada componente na resistência mecânica. A Tabela 12 refere-se aos resultados obtidos da análise de variância, por meio da ANOVA, onde foi adotado um coeficiente de correlação de 95%.

Tabela 12- Análise de variância da resistência mecânica com 7 dias de idade.

Fonte da Variação	SQ	gl	MQ	$F_{\text{Calculado}}$	Valor-P	$F_{\text{Crítico}}$	R^2
Entre grupos	922,90	11	83,90	94,71	0,00119	1,99	0,96
Dentro dos grupos	42,52	48	0,89				
Total	965,43	59					

SQ = soma dos quadrados; gl = graus de liberdade; MQ = médias quadráticas; F = teste de Fischer; R^2 =coeficiente de determinação

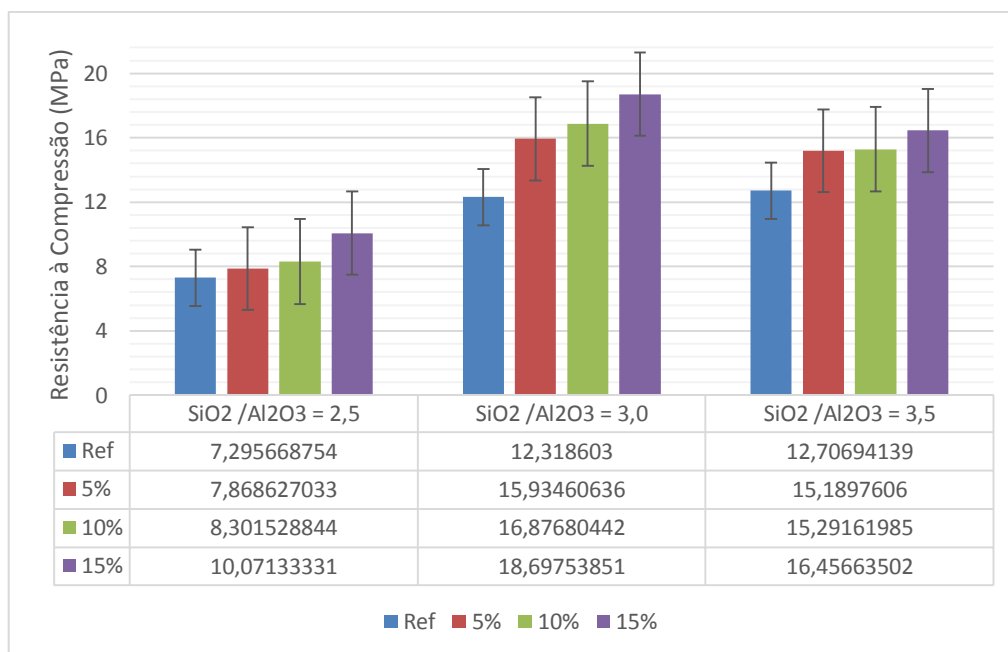
Fonte: O Autor,2021.

Pela análise dos resultados da ANOVA, pode-se concluir que $F_{\text{Calculado}}$ é maior do que o $F_{\text{Crítico}}$, ($94,71 > 1,99$), sendo assim dizemos que existem evidências estatísticas para rejeita-se a hipótese de que as médias sejam iguais, o que significa que a quantidade de resíduo está influenciando no ganho da resistência à compressão.

O R^2 na tabela varia de 0 a 1 e representa a porcentagem de variação na resposta que é explicada pelo modelo. O alto valor de R^2 indica que o modelo está ajustado para os dados apresentados.

No Gráfico 8, são apresentados os resultados da resistência à compressão dos geopolímeros com idade de 28 dias de cura.

Gráfico 8– Resistência à compressão com 28 dias de idade.



Fonte: O Autor,2021.

Ao analisarmos apenas os geopolímeros de referências vemos que à medida que aumentamos a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a resistência também aumenta. Esse fenômeno também está relacionado ao aumento de silicato na reação, que tende a aumentar a resistência mecânica do produto geopolimérico, apesar de ainda haver lacunas de conhecimento sobre o ponto ótimo de silicato contido no precursor e no ativador para obter-se o melhor resultado. (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009; DUXSON *et al.*, 2009; RYU *et al.*, 2013; HE *et al.*, 2016; ZHUANG *et al.*, 2016).

Nos geopolímeros com a substituição parcial do metacaulim por RCH, observamos que a resistência à compressão aumentou à medida que aumentamos a concentração do resíduo, sugerindo a formação de uma estrutura mais compacta e mais resistente. Fato também observado na literatura (SANTA,2012; ROCHA,2016; ROSSETTO, 2017; RAMOS,2017), em que a resistência à compressão aumentou com uso de fontes suplementares.

Tabela 13 - Variação de resistência em relação a referência (%)

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5 % RCH	10% RCH	15% RCH
2,5	+ 7,82	+ 13,85	+ 38,13
3,0	+ 29,41	+ 37,12	+ 51,91
3,5	+ 19,53	+ 20,30	+ 29,42

Fonte: O Autor,2021.

Na Tabela 13, podemos observar a variação da resistência à compressão ao adicionarmos o RCH, em relação a sua amostra de referência. Tais resultados confirmam que, os geopolímeros produzidos na razão molar SiO₂/Al₂O₃ de 3,0 obtiveram um melhor resultado.

Uma análise de variância foi realizada para investigar diferenças significativas entre as médias encontradas no estudo e determinação da influência de cada componente na resistência mecânica. A Tabela 14 refere-se aos resultados obtidos da análise de variância, por meio da ANOVA, onde foi adotado um coeficiente de correlação de 95%.

Tabela 14 - Análise de variância da resistência mecânica com 28 dias de idade

Fonte da Variação	SQ	gl	MQ	F _{Calculado}	Valor-P	F _{Crítico}	R ²
Entre grupos	840,43	11	76,40	71,37	0,004,37	1,99	0,94
Dentro dos grupos	51,38	48	1,07				
Total	891,82	59					

SQ = soma dos quadrados; gl = graus de liberdade; MQ = médias quadráticas; F = teste de Fischer; R² = coeficiente de determinação

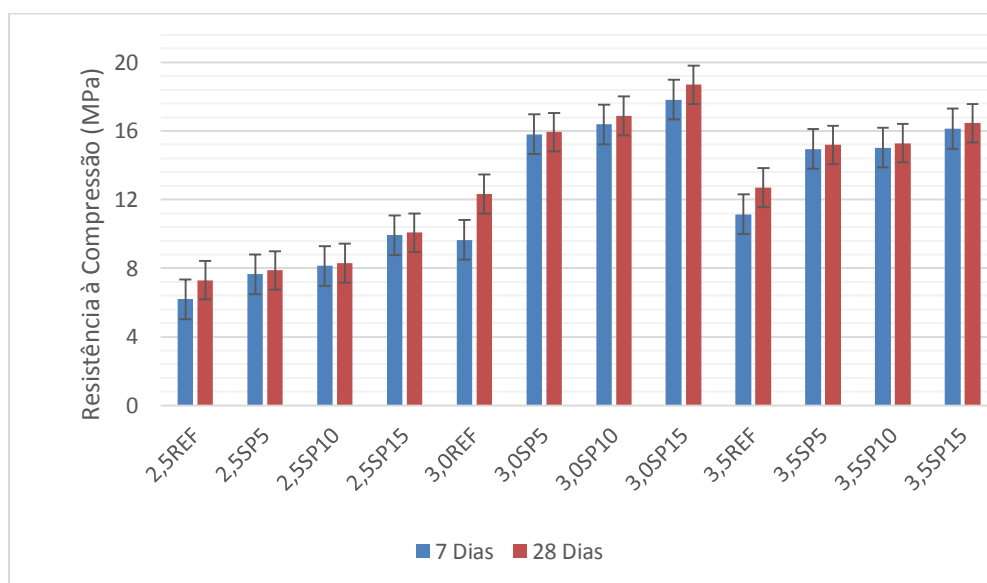
Fonte: O Autor,2021.

Pela análise dos resultados da ANOVA, pode-se concluir que F_{Calculado} é maior do que o F_{Crítico}, (71,37 > 1,99), sendo assim dizemos que existem evidências estatísticas para rejeita-se a hipótese de que as medias sejam iguais, o que significa que a quantidade de resíduo está influenciando no ganho da resistência à compressão.

O R^2 na tabela varia de 0 a 1 e representa a porcentagem de variação na resposta que é explicada pelo modelo. O alto valor de R^2 indica que o modelo está ajustado para os dados apresentados.

O gráfico 9 nos mostra as resistências à compressão nas idades de 7 e 28 dias e, permite constatar, o aumento da resistência propiciado pelo tempo de cura em as ambas as amostras.

Gráfico 9 – Comparação da resistência à compressão com 7 e 28 dias de idade.



Fonte: O Autor,2021.

De acordo com trabalhos da literatura (VAN JAARSVELD *et al.*, 1997; PALOMO *et al.*, 2004; DUXSON *et al.*, 2007a; OSÓRIO, 2006; HARDJITO e RANGAN, 2005; DAVIDOVITS, 2013; PINTO, 2004; BIGNO, 2008; THOMAZ, 2000; SILVA 2006), os resultados sugerem que os geopolímeros possuem alta resistência inicial nas primeiras idades. Mas que o incremento da resistência continua em uma velocidade menor devido a continuidade das reações de geopolimerização. (ZHANG *et al.*,2012). Entretanto, nos geopolímeros com RCH observa-se que não há mudanças significativas de resistência à compressão entre os dias 7 e 28 de cura.

Na Tabela 15, são apresentadas as variações percentuais dos valores de resistência à compressão.

Tabela 15 - Variação de resistência à compressão entre idades

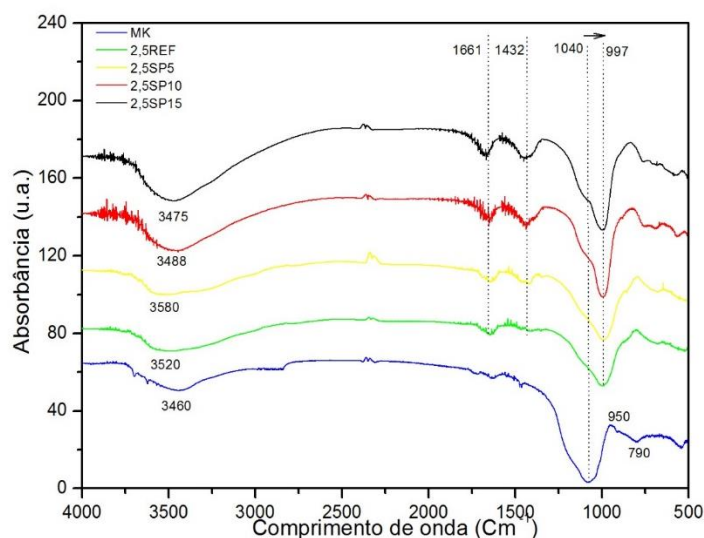
Amostra	Resistência à 7 Dias (MPa)	Resistência à 28 Dias (MPa)	Variação de Resistência (%)
2,5REF	6,19	7,87	+ 18
2,5SP5	7,08	7,30	+ 3
2,5SP10	8,14	8,30	+ 2
2,5SP15	9,92	10,07	+ 2
3,0REF	9,64	12,32	+ 28
3,0SP5	15,81	15,93	+ 1
3,0SP10	16,38	16,88	+ 3
3,0SP15	17,83	18,70	+ 5
3,5REF	11,14	12,71	+ 14
3,5SP5	14,95	15,19	+ 2
3,5SP10	15,02	15,29	+ 2
3,5SP15	16,13	16,46	+ 2

Fonte: O Autor, 2021.

Podemos observar que as amostras que possuem maiores ganhos de resistência à compressão, são as amostras de referências, com ganhos de quase 30% após 28 dias de cura. As demais amostras com substituição parcial não tiveram ganhos significativos nos valores de resistência após período prolongado de cura. Isso sugere que independente dos fenômenos responsáveis por esse maior desempenho com resíduo, a taxa de geopolimerização é maior quando ocorre substituição. Ainda não podendo estabelecer se por reação de sílica ativa ou por efeito filler das partículas do resíduo.

5.2.4 FTIR

Os espectros dos geopolímeros produzidos nas razões molares 2,5; 3,0 e 3,5 obtidos, no ensaio de FTIR são apresentados nos Gráficos 10, 11 e 12, respectivamente.

Gráfico 10 – Espectros de FTIR dos geopolímeros com razão molar SiO₂/Al₂O₃ 2,5 e MK.

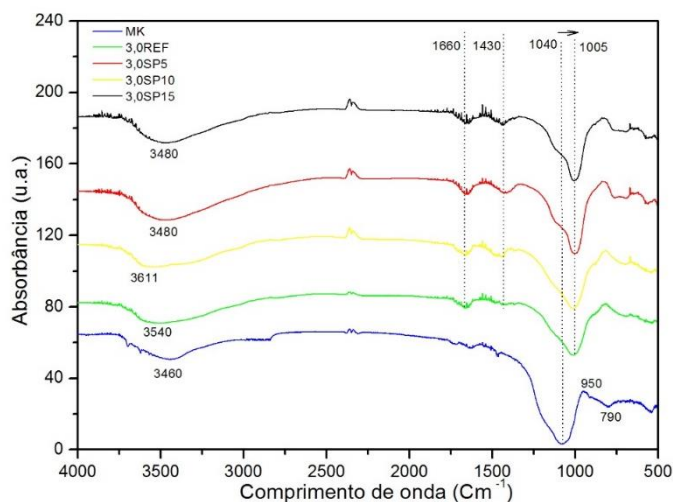
Fonte: O Autor, 2021.

No ensaio de FTIR realizado nas amostras de geopolímeros perceber-se o deslocamento do pico de 1040 cm⁻¹ do MK para 997 cm⁻¹, isso ocorre em todas as amostras de geopolímeros, evidenciando-se a formação de um gel de aluminossilicatos que ocorre no processo de geopolimerização (GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013; CATAURO *et al.*, 2015; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016; BELMOKHTAR *et al.*, 2017).

Os picos em 790 cm⁻¹ e 950 cm⁻¹ do MK, são referentes a ligação simétrica de Si-O-Si, são relativos à superfície das partículas sólidas do MK (KANI; MEHDIZADEH, 2017; KAMSEU *et al.*, 2017). Os picos não são encontrados nos espectros dos geopolímeros, indicado uma total dissolução.

O pico em torno da faixa de 1432 cm⁻¹ está relacionado ao fenômeno de eflorescência, na formação de carbonato de sódio (Na₂CO₃). Característica essa que ocorre com a passagem de água através da massa do material, e arrasta o sódio que não reagiu para a superfície, e ao entrar em contato com o dióxido de carbono (CO₂) atmosférico. (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009; ARIOZ; ARIOZ; KOCKARA, 2012; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016; BELMOKHTAR *et al.*, 2017).

As amostras possuem picos na faixa de 3475-3580 cm⁻¹ e 1661 cm⁻¹ indicam a presença de moléculas de água aprisionadas em cavidades da estrutura ou absorvida devido ao processo de geopolimerização. (GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013; CATAURO *et al.*, 2015; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016; BELMOKHTAR *et al.*, 2017).

Gráfico 11 – Espectros de FTIR dos geopolímeros com razão molar SiO₂/Al₂O₃ 3,0 e MK.

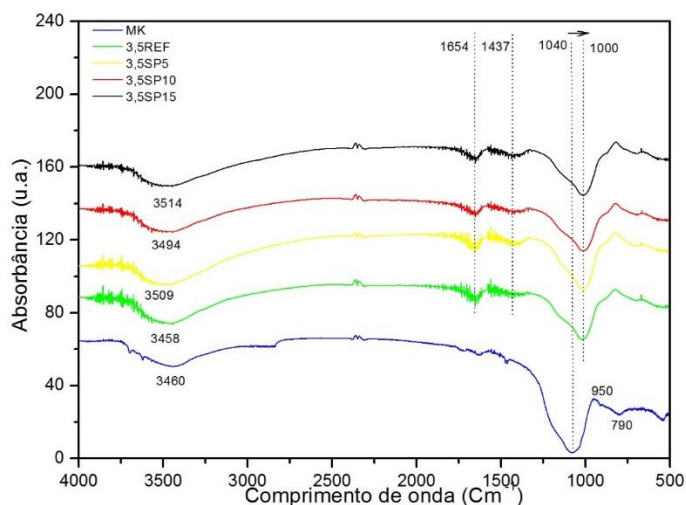
Fonte: O Autor, 2021.

No ensaio de FTIR realizado nas amostras de geopolímeros perceber-se o deslocamento do pico de 1040 cm^{-1} do MK para 1005 cm^{-1} , isso ocorre em todas as amostras de geopolímeros, evidenciando-se a formação de um gel de aluminossilicatos que ocorre no processo de geopolimerização (GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013; CATAURO *et al.*, 2015; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016; BELMOKHTAR *et al.*, 2017).

Os picos em 790 cm^{-1} e 950 cm^{-1} do MK, são referentes a ligação simétrica de Si-O-Si, são relativos à superfície das partículas sólidas do MK (KANI; MEHDIZADEH, 2017; KAMSEU *et al.*, 2017). Os picos não são encontrados nos espectros dos geopolímeros, indicado uma total dissolução.

O pico em torno da faixa de 1430 cm^{-1} está relacionado ao fenômeno de eflorescência, na formação de carbonato de sódio (Na_2CO_3). Característica essa que ocorre com a passagem de água através da massa do material, e arrasta o sódio que não reagiu para a superfície, e ao entrar em contato com o dióxido de carbono (CO_2) atmosférico. (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009; ARIOZ; ARIOZ; KOCKARA, 2012; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016; BELMOKHTAR *et al.*, 2017).

As amostras possuem picos na faixa de $3460\text{--}3611\text{ cm}^{-1}$ e 1660 cm^{-1} indicam a presença de moléculas de água aprisionadas em cavidades da estrutura ou absorvida devido ao processo de geopolimerização. (GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013; CATAURO *et al.*, 2015; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016; BELMOKHTAR *et al.*, 2017).

Gráfico 12 – Espectros de FTIR dos geopolímeros com razão molar SiO₂/Al₂O₃ 3,5 e MK.

Fonte: O Autor, 2021.

No ensaio de FTIR realizado nas amostras de geopolímeros perceber-se o deslocamento do pico de 1040 cm⁻¹ do MK para 1000 cm⁻¹, isso ocorre em todas as amostras de geopolímeros, evidenciando-se a formação de um gel de aluminossilicatos que ocorre no processo de geopolimerização (GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013; CATAURO *et al.*, 2015; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016; BELMOKHTAR *et al.*, 2017).

Os picos em 790 cm⁻¹ e 950 cm⁻¹ do MK, são referentes a ligação simétrica de Si-O-Si, são relativos à superfície das partículas sólidas do MK (KANI; MEHDIZADEH, 2017; KAMSEU *et al.*, 2017). Os picos não são encontrados nos espectros dos geopolímeros, indicado uma total dissolução.

O pico em torno da faixa de 1437 cm⁻¹ está relacionado ao fenômeno de eflorescência, na formação de carbonato de sódio (Na₂CO₃). Característica essa que ocorre com a passagem de água através da massa do material, e arrasta o sódio que não reagiu para a superfície, e ao entrar em contato com o dióxido de carbono (CO₂) atmosférico. (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009; ARIQZ; ARIQZ; KOCKARA, 2012; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016; BELMOKHTAR *et al.*, 2017).

As amostras possuem picos na faixa de 3458-3514 cm⁻¹ e 1660 cm⁻¹ indicam a presença de moléculas de água aprisionadas em cavidades da estrutura ou absorvida devido ao processo de geopolimerização. (GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013; CATAURO *et al.*, 2015; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016; BELMOKHTAR *et al.*, 2017).

6 CONCLUSÕES

A presente pesquisa produziu geopolímeros a partir de resíduos industriais que continham aluminossilicatos em sua composição. O resíduo utilizado foi proveniente a cerâmica hidrossanitária.

Foi possível produzir geopolímeros nas razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,5; 3,0 e 3,5 com diferentes teores (5,10 e 15%) de resíduo de cerâmica hidrossanitária como substituição parcial de metacaulim, nas mesmas razões molares.

Com os resultados das composições químicas de ambas as matérias-primas, pode se observar que devido a uma maior quantidade de sílica presente no RCH do que no MK, não é possível aumentar a quantidade de RCH, nestas razões molares, exceto se houvesse a adição de alguma fonte complementar de alumina.

A utilização de RCH em substituição parcial de metacaulim apresentou resultados promissores em relação às propriedades dos geopolímeros no estado endurecido.

A densidade no estado endurecido, em todas as amostras apresentou valores similares, uma vez que o RCH apresenta densidade próxima ao metacaulim.

Foi observado que existe uma tendência à diminuição da absorção de água à medida que aumentamos a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e o percentual de substituição de metacaulim por RCH. Geopolímeros com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3,5 apresentaram os menores valores de absorção de água, e demandaram menor quantidade de água para mistura dos reagentes. A substituição de MK por RCH não aumentou a demanda de água de mistura, resultando em pastas de trabalhabilidade semelhante aos geopolímeros produzidos apenas com MK

A substituição parcial do metacaulim por RCH aumentou a resistência à compressão dos geopolímeros produzidos. Também se observou que os geopolímeros com RCH são os que absorvem menor percentual de água. Os espectros de FTIR confirmam que a reação de geopolimerização acontece também na presença de resíduo. O mecanismo exato pelo qual os geopolímeros com RCH apresentam melhor desempenho pode ser relacionado ao grau de geopolimerização, e efeito filler. As partículas de RCH são levemente maiores às do MK, e tem reatividade menor, o que poderia sugerir que estariam menos disponíveis para reação.

No entanto, o desempenho maior nestes geopolímeros sugere que é possível existência de efeitos de preenchimento na microestrutura. Os geopolímeros com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,0 e 15% de substituição obtiveram o melhor resultado mecânico.

Conclui-se que o uso de RCH para produzir geopolímeros é viável, apresenta melhor desempenho do que geopolímeros produzidos apenas MK, se tornando uma tecnologia interessante para destinação de resíduo de cerâmica hidrossanitária.

REFERÊNCIAS

ARIOZ, E., ARIOS, O, KOCKARA, O. M.. Leaching of F-type Fly Ash Based Geopolymers. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 1114 – 1120, 2012

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Disponível em <<http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=4&submenu=47>> acesso em 22/07/2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR6502**: Rochas e Solos. Rio de Janeiro, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13280**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa aparente no estado endurecido. Rio de Janeiro, 2005.

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

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

ÁLVAREZ-AYUSO, X.;QUEROL, F.;PLANA, A.;ALASTUEY, N.;MORENO, M.; IZQUIERDO, O.;FONT, T.;MORENO, S.;DIEZ, E.;VÁZQUEZ, M.; Barra Environmental, physical and structural characterisation of geopolymer matrixes synthesised from coal (co-) combustion fly ashes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1-3, p. 175-183, 2008.

ALONSO, Santiago; PALOMO, Angel. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide–metakaolin solid mixtures. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 1, p. 25-30, 2001.

ALVARENGA, Cristiane do Bom Conselho Sales. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS À BASE DE METACAULIM E MICROPARTÍCULAS DE VIDRO SODA-CAL**. 2018.81f. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

ANFACER – ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA DE REVESTIMENTOS. Informações fornecidas ao IPT (inédito). 2018

APOLONIO, P.H. **PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS USANDO CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO FONTE COMPLEMENTAR DE SÍLICA.** 2017. 98f. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2017.

ARAÚJO, L.; MEERT, R.; LABRINCHA, J.A.; SENFF, L. Desenvolvimento de geopolímeros a partir de resíduo de construção como agregado. In: **Forum Internacional de Resíduos Sólidos**, 2017, Curitiba/PR. Anais. Curitiba, 2017

AZEVEDO, AG de S.; STRECKER, K.; LOMBARDI, C. T. Metakaolin and red ceramic based geopolymers production. **Cerâmica**, v. 64, n. 371, p. 388-396, 2018.

BELMOKHTAR, N.; BRIGUI J.; AMMARI, M.; BEN ALLAL L. Comparison of the microstructure and the compressive strength of two geopolymers derived from Metakaolin and an industrial sludge. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 621-629, 2017.

BIGNO, I. C. **GEOPOLÍMEROS À BASE DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS E AGROINDUSTRIAIS.** 2008. Tese de Doutorado. PhD Thesis, IME, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

BORTNOVSKY, O.; DVORAKOVA, K.; ROUBICEK, P.; BOUSEK, J.; PRUDKOVA, Z.; BAXA, P. Development, properties and production of geopolymers based on secondary raw materials. In: **Alkali activated materials—research, production and utilization 3rd conference, Prague, Czech Republic**, p. 83-96, 2007.

BUCHWALD, A.; Vanooteghem M.; GRUYAERT E.; HILBIG H.; BELIE, N. Purdocement: application of alkali-activated slag cement in Belgium in the 1950s. **Materials and Structures**, v. 48, n. 1-2, p. 501-511, 2015.

CABRAL JUNIOR, M.; BOSCHI, A.; MOTTA, J.F.M.; TANNO, L.C.; SINTONI, A.; COELHO, J.M.; CARIDADE.M. Panorama da indústria de cerâmica de sanitários no Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 15, p. 12 – 18, 2010.

CATAURO, Michelina *et al.* Geopolymer/PEG Hybrid Materials Synthesis and Investigation of the Polymer Influence on Microstructure and Mechanical Behavior. **Materials Research**, n. AHEAD, p. 0-0, 2015

CAVALCANTE, W. F. V. **APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS CERÂMICOS DA INDÚSTRIA DE LOUÇA SANITÁRIA PARA PRODUÇÃO DE MASSAS PARA REVESTIMENTO CERÂMICO.** 2005. 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

CESARI, V. F. **INFLUÊNCIA DO USO DE ADITIVOS DISPERSANTES EM PASTAS DE GEOPOLÍMERO PRODUZIDO COM CINZA VOLANTE E HIDRÓXIDO DE SÓDIO.** 2015. 128f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2015.

CHINDAPRASIRT, P.; CHAREERAT, T.; SIRIVIVATNANON, V. Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer. **Cement and concrete composites**, v. 29, n. 3, p. 224-229, 2007.

CORDEIRO, L. N. P.. **ANÁLISE DA VARIAÇÃO DO ÍNDICE AMORFISMO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ SOBRE A ATIVIDADE POZOLÂNICA**. 2009. 98 f. Dissertação (Mestrado) -Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009

DAL MOLIN, Denise Carpena Coitinho. Adições minerais para concreto estrutural. **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. São Paulo: IBRACON, v. 1, p. 345-379, 2005.

DAVIDOVITS, Joseph. **Process for the fabrication of sintered panels and panels resulting from the application of this process**. U.S. Patent n. 3,950,470, 13 abr. 1976.

DAVIDOVITS, Joseph. **Mineral polymers and methods of making them**. U.S. Patent n. 4,349,386, 14 set. 1982.

DAVIDOVITS, Joseph; Douglas C. Comrie; John H. Paterson; Douglas J. Ritcey. Geopolymeric concretes for environmental protection. **Concrete International**, v. 12, n. 7, p. 30-40, 1990.

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

DAVIDOVITS, Joseph. Properties of geopolymer cements. In: **First international conference on alkaline cements and concretes**. Scientific Research Institute on Binders and Materials Kiev, Ukraine, p. 131-149, 1994.

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

DAVIDOVITS, Joseph. 30 years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs. In: **Geopolymer 2002 Conference**. Saint-Quentin, France; Melbourne, Australia: Geopolymer Institute, p. 29. 2002.

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

DAVIDOVITS, Joseph. Application of Ca-based geopolymer with blast furnace slag, a review. In: **2nd International Slag Valorisation Symposium**. p. 33-49. 2011.

DAVIDOVITS, Joseph. Geopolymer cement. **A review**. **Geopolymer Institute, Technical papers**, v. 21, p. 1-11, 2013.

DEB, Partha Sarathi; SARKER, Prabir Kumar; BARBHUIYA, Salim. Effects of nano-silica on the strength development of geopolymer cured at room temperature. **Construction and building materials**, v. 101, p. 675-683, 2015.

DIAS, D. P.; THAUMATURGO, C. Geopolymer cements resistant to aggressive agents. In: **Proceedings of the International Conference on the Sustainable construction into the next millennium: Environmentally friendly and Innovative cement based materials**. João Pessoa. p. 613. 2000.

DOLEZAL, J., ŠKVÁRA, F.; SVOBODA, P.; ŠULC, R.; KOPECKÝ, L.; PAVLASOVÁ, S.; MYŠKOVÁ, L.; LUCUK, M.; DVOÁ!EK, K Concrete based on fly ash geopolymers. **Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization** 3rd Conference, 185-197, ISBN 978-80- 867- 42-19-9. Edited by Agentura Action, Praga, República Checa (2007).

DUXSON, P.; PROVIS, J.L.; LUKEY, G.C.; SEPAROVIC, F.; VAN DEVENTER, J.S.J. Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 4, p. 832-839, 2005

DUXSON, Peter; LUKEY, Grant C.; VAN DEVENTER, Jannie SJ. Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1–Physical evolution. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 52-54, p. 5541-5555, 2006.

DUXSON, P.; PROVIS, J.L.; LUKEY, G.C.; VAN DEVENTER, J.S.J. The role of inorganic polymer technology in the development of “green concrete”. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 12, p. 1590-1597, 2007a

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A.; PROVIS, J.L.; LUKEY, G.C.; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J.S.J. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of materials science**, v. 42, n. 9, p. 2917-2933, 2007b.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; et al Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, n. 1-3, p. 47-58, 2005., v. 269, p. 47–58, 2009.

EDUOK, E. I. **THERMAL PROPERTIES OF GEOPOLYMER MATERIALS**.2016. 84f. Dissertação (Mestrado em Matemática e Física) – University of Stavanger, Norway, Stavanger,2016.

ELIMBI, A.; TCHAKOUTÉ, H. K.; NJOPWOUO, Daniel. Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 6, p. 2805-2812, 2011.

FAN, F.; LIU, Z.; XU, G.; PENG, H.; CAI, C.S. Mechanical and thermal properties of fly ash based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 160, p. 66-81, 2018.

FENG, Dingwu; PROVIS, John L.; VAN DEVENTER, Jannie SJ. Thermal activation of albite for the synthesis of one-part mix geopolymers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 2, p. 565-572, 2012.

FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A.; TORRE, A.G.; PALOMO, A.; LÓPEZ-OLMO, G.; ALONSO, M. M.; ARANDA, M. A. G. Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity. **Fuel**, v. 85, n. 5-6, p. 625-634, 2006.

FREITAS, C.P.A., **RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS GEOPOLÍMEROS: INFLUÊNCIA DO LIGANTE, DO ATIVADOR E DOS AGREGADOS**. 2017. 79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade de Coimbra, Portugal, 2017.

GARCÍA, C. I. V. **Síntesis de Geopolímeros Empleando Activación Alcalina de Aluminosilicatos Minerales**. Chihuahua: Tese - Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Posgrado, 2013. 120 p.

GERALDO, R. H.; FERNANDES, L. F. R.; CAMARINI, G. Water treatment sludge and rice husk ash to sustainable geopolymer production. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 146 – 155, 2017.

GONÇALVES, Dayana Keitty Carmo. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTOS GEOPOLIMÉRICOS COMERCIAIS**. 2016. 107f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016. HAJJAJI, W.; ANDREJKOVIČOVÁ, S.; ZANELLI, C.; ALSHAAER, M.; DONDI, M.; LABRINCHA, J.A.; ROCHA, F. Composition and technological properties of geopolymers based on metakaolin and red mud. **Materials & Design (1980-2015)**, v. 52, p. 648-654, 2013.

HARDJITO, D.; WALLAH, S. E.; SUMAJOUW, D. M. J.; RANGAN, B. V. Fly ash-based geopolymer concrete, construction material for sustainable development. **Invited paper, Concrete World: Engineering and Materials, American Concrete Institute, India Chapter, Mumbai, India**, p. 9-12, 2004.

HARDJITO, D.; RANGAN, B. Vijaya. **Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete**. Faculty of Engineering, Curtin University of Technology. Perth, Australia. 2005.

HE, P.; WANG, M.; FU, S.; JIA, D.; YAN, S.; YUAN, J.; XU, J.; WANG, P.; ZHOU, Y. Effects of Si/Al ratio on the structure and properties of metakaolin based geopolymer. **Ceramics International**, v. 42, p. 14416–14422, 2016.

KANI, E. N.; MEHDIZADEH, H. Investigating Gel Molecular Structure and Its Relation with Mechanical Strength in Geopolymer Cement Based on Natural Pozzolan Using in Situ ATRFTIR **Spectroscopy**. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 8, p. 04017078,2017

KAMSEU, E.; BELEUK À MOUNGAM, L. M.; CANNIO, M.; BILLONG, N.; CHAYSUWAN, D.; MELO, U. C.; LEONELLI, C. Substitution of sodium silicate with rice husk ash-NaOH solution in metakaolin based geopolymer cement concerning reduction in global warming. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 3050-3060, 2017.

KHALE, Divya; CHAUDHARY, Rubina. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. **Journal of materials science**, v. 42, n. 3, p. 729-746, 2007.

KLAARTJE, WEERDT. Geopolymers-State of the art COIN Project Report 37-2011. **Oslo:[sn]. Disponível em:< [http://www. sintef.com/home/Publications/EmployeePublications](http://www.sintef.com/home/Publications/EmployeePublications)**.

KOMNITSAS, Kostas; ZAHARAKI, Dimitra. Geopolymerisation: A review and prospects for minerals industry. **Minerals Engineering**, V. 20, N. 14, p. 1261-1277, 2007.

KONAN, K.; PEYRATOUTA, C.; SMITH, A.; BONNET, J.; ROSSIGNOL, S.; OYETOLA,S. Comparison of surface properties between kaolin and metakaolin in concentrated lime solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 339, n.1, p. 103 – 109, 2009.

KOSHY, N.; DONDROB, K.; HU, L.; WEN, Q.; MEEGODA, J. N. Mechanical Properties of Geopolymers Synthesized from Fly Ash and Red Mud under Ambient Conditions. **Crystals**, v. 9, n. 11, p. 572, 2019.

KRIVENKO, Pavel V. Alkaline cements. In: **Proceedings of the 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, 1994**. VIPOL Stock Company. p. 11-129, 1994.

LEAY, L.;POTTS,A.;DONOCLIFT,T. Geopolymers from fly ash and their gamma irradiation. **Materials Letters**, v.227, p.240 – 242, 2018.

LEMOUGNA, P.; WANG, K.-T.; TANG, Q.; CUI, X.-M. Synthesis and characterization of, low temperature (<800°C) ceramics from red mud geopolymer precursor. **Construction and Building Materials**, v. 131, p. 564 – 573, 2017.

LI, Chao; SUN, Henghu; LI, Longtu. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+ Ca) and metakaolin (Si+ Al) cements. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 9, p. 1341-1349, 2010.

LI, Zongjin; DING, Zhu; ZHANG, Yunsheng. Development of sustainable cementitious materials. In: **Proceedings of the international workshop on sustainable development and concrete technology**. Iowa State University, p. 55-76, 2004.

LIEW, Yun-Ming; HEAH, C.-Y.; MUSTAFA, A.B. MOHD; KAMARUDIN, H. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. **Progress in Materials Science**, v. 83, p. 595-629, 2016.

LIMA, J.S. **EFEITO DA RELAÇÃO MOLAR SiO_2/Al_2O_3 E DAS CONDIÇÕES DE CURA NAS PROPRIEDADES DE GEOPOLÍMEORS OBTIDOS COM SILÍCATO DE CINZA DA CASCA DE ARROZ**. 2018. 96p. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2018.

LIZ, O.S.R.; MELO V.A. R; LAMEIRA F.S. Eletrodifusão do lítio no quartzo natural. In: **Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 51, 2007, Salvador/BA. Anais. Salvador, 2007. p 63-70.

MAZZA, S. D. C. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DA ADERÊNCIA DO SISTEMA ARGAMASSA DE REPARO COM CIMENTO GEOPOLIMÉRICO/SUBSTRATO DE CONCRETO COM CIMENTO PORTLAND**. 2010. 189f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

MEDEIROS, S. G. et al. Preparação de compósitos alumina-mulita de baixo custo via sinterização reativa entre uma argila caulínica da Paraíba e hidróxido de alumínio. **Cerâmica**, v. 62, n. 363, p. 266-271, 2016.

MEDINA, E. A. **Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e Hidróxido de Cálcio**. 2011. 151p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

MONTE, Marisa Bezerra de Mello; PAIVA, Paulo Renato Perdigão de; TRIGUEIRO, Flávia Elias. Técnicas alternativas para a modificação do caulim. **Série Rochas e Minerais Industriais**, Vol 8, 50 p., 2003.

MOTTA, José Francisco Marciano; ZANARDO, Antenor; JUNIOR, Marsis Cabral. As matérias-primas cerâmicas. Parte I: o perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 28-39, 2001

MOTHÉ, L. P. **Avaliação das condições ideais para a produção de metacaulinita através da análise da sua atividade pozolânica**. 2004. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, 2004.

OSÓRIO, Paulo Dias Lopes. **CONCEPÇÃO DE UM SAFEROOM ANTI-TORNADO EM BETÃO GEOPOLIMÉRICO**. 2006. 228f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade do Minho, Portugal, 2006.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. Alkali-activated fly ashes: a cement for the future. **Cement and concrete research**, v. 29, n. 8, p. 1323-1329, 1999a.

PALOMO, A.; BLANCO-VARELA, M.T.; GRANIZO, M.L.; PUERTAS, F.; VAZQUEZ, T.; GRUTZECK, M.W. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 7, p. 997-1004, 1999b.

PALOMO, A.; SANTIAGO ALONSO, S.; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, A.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction Products. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 6, p. 1141-1145, 2004.

PALOMO, A; RUIZ S, C.; FERNANDEZ J, A. Cementos de bajo impacto ambiental: activación alcalina de aluminosilicatos. In: **X Congreso Latinoamericano de Patología y XII Congreso de Calidad en la Construcción. CONPAT**. Valparaíso-Chile, 2009.

PARK, Sungwoo; POUR-GHAZ, Mohammed. What is the role of water in the geopolymerization of metakaolin? **Construction and Building Materials**, v. 182, p. 360-370, 2018.

PASSUELLO, A.; RODRÍGUEZ, E. D.; HIRT, E.; LONGHI, M.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; KIRCHHEIM, A. P. Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators. **Journal of cleaner production**, v. 166, p. 680-689, 2017.

PEÇANHA, E.F. **ESTUDO SOBRE RETRAÇÃO, PERMEABILIDADE, POROSIDADE, RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E MÓDULO DE ELASTICIDADE DO CONCRETO GEOPOLIMÉRICO**. 2012. 103p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, 2012.

PEREIRA, D. S. T. **CONCRETO DE CIMENTO GEOPOLIMÉRICO REFORÇADO COM FIBRAS DE AÇO PARA PAVIMENTAÇÃO**. 2006. 202f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2006.

PETERMANN, Jeffrey C.; SAEED, Athar; HAMMONS, Michael I. **Alkali-activated geopolymers: A literature review**. APPLIED RESEARCH ASSOCIATES INC PANAMA CITY FL, 2010.

PINTO, A. T. **SISTEMAS LIGANTES OBTIDOS POR ACTIVAÇÃO ALCALINA DO METACAULINO**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade do Minho, Portugal, 2004.

PINTO, A. T. Introdução ao estudo dos geopolímeros. **Universidade De Trás-Os-Montes E Alto Douro: Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro**, Portugal, 88 p., 2006.

PIRES, E. F. C. **Propriedades de fratura e análise não-linear de vigas pré-moldadas de concreto geopolimérico: estudo comparativo**. 2015. 301f. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2015.

PODE, R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass powerplant. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1468-1485, 2016.

POUHET, Raphaëlle; CYR, Martin. Formulation and performance of flash metakaolin geopolymer concretes. **Construction and Building Materials**, v. 120, p. 150-160, 2016.

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

PROVIS, L.; VAN DEVENTER, J. Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry. **Chemical engineering science**, v. 62, n. 9, p. 2309-2317, 2007.

PROVIS, L.; VAN DEVENTER, J. (Ed.). **Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications**. Elsevier, 2009.

RAHMAN, I. A. *et al.* An optimized sol–gel synthesis of stable primary equivalent silica particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 294, p. 102–110, 2007.

RAMOS, G.A. **CIMENTO GEOPOLIMÉRICO CONTENDO REÍDUO DO POLIMENTO DE PLACAS CERÂMICAS**. 2017. 116 f. Dissertação (Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

RATTANASAK, Ubolluk; CHINDAPRASIRT, Prinya. Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. **Minerals Engineering**, v. 22, n. 12, p. 1073-1078, 2009.

RAVERDY, M., BRIVOT, F., PAILLÈRE, A. M., BRON, R.. “Appréciation de l’activité pouzzolanique de constituents secondaires”. **Congrés International de la Chimie des Ciments**, Paris, France, v. 3, pp. 36-41, 1980.

RIBEIRO, R. de M. **CONCRETO APARETE: UMA CONSTIBUIÇÃO PARA A CONSTRUÇÃO SUSTENTÁVEL**. 2010. 112f. Monografia (Especialização em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Geral, Belo Horizonte, 2010.

ROCHA, G.G.N. **CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO METACAUIM DE ALTA REATIVIDADE**. 2005. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Metalúrgica e de Minas), Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

ROCHA, T. **A INFLUÊNCIA DA NANO-TIO₂ EM PASTASGEOPOLIMÉRICAS**. 2016. 55f. Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2016.

ROMAGNOLI, M; LEONELLI, C.; KAMSE, E.; GUALTIERI, M. L. Rheology of geopolymer by DOE approach. **Construction and Building Materials**, v. 36, p. 251-258, 2012.

ROSSETTO, M. **DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMEROS COM A INCORPORAÇÃO DO LOGO DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA**. 2017. 65f. Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2017.

RYU, G. S.; Lee, Y. B.; Koh, K. T.; Chung, Y. The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 409-418, 2013.

SANTA, R.A.A.B. **DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR DE CINZAS PESADAS ORIUNDAS DA QUEIMA DO CARVÃO MINERAL E METACAULIM SINTETIZADO A PARTIR DE RESÍDUO DA INDUSTRIAL DE PAPEL**. 2012.135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SANTOS, Kirlyanne Christinne Vital et al. Formação de mulita a partir de composições de alumina com diferentes tamanhos de partículas e caulim. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 3, 2016.

SEVERO, C. G. S.; COSTA, D. L.; BEZERRA, I. M. T.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, n. 2, p. 55-67, 2013.

SHAKHMENKO, G. *et al.* Influence of Sol-Gel Nanosilica on Hardening Processes and Physically-Mechanical Properties of Cement Paste. **Procedia Engineering**, v. 57, p.1013-1021, 2013

SHI, C.;JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n.7, p. 750 – 763, 2011.

SILVA, F. J. **REFORÇO E FRATURA EM COMPÓSITOS DE MATRIZ ÁLCALI-ATIVADA**. 2000. 271f.Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2000.

SILVA, G. J. B. **Estudo do comportamento do concreto de cimento Portland produzido com a adição do resíduo de polimento do porcelanato**. 2005. 107p. Dissertação (mestrado). Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG, Belo Horizonte.

SILVA, A. C. R. **Comportamento do Concreto Geopolimérico para Pavimento sob Carregamento Cíclico**. Tese (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia. 184 p, Rio de Janeiro, 2006.

SILVA, P.; CRENSTIL, K.; SIRIVIVATNANON, V. Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n.4, p. 512-518, 2007.

SILVA, R.H.L., **INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO PÓS-SINTERIZAÇÃO DA INDÚSTRIA DE CERÂMICA HIDROSANITÁRIA A SUA PRÓPRIA FORMULAÇÃO**. 2012. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2012.

SILVA, R.H.L., **INCORPORAÇÃO DE MATÉRIAS PRIMAS ALTERNATIVAS EM MASSAS CERÂMICAS PARA GRÉS SANITÁRIO**. 2018. 101f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais.) Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2018.

SKAF, T. B., **INFLUÊNCIA DE MATÉRIAS-PRIMAS NA MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA DE COMPÓSITOS GEOPOLIMÉRICOS**. 2008. 118f. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais - Instituto Militar de Engenharia – IME, 2008.

SONAFRANK, C. Investigating 21st century cement production in interior Alaska using Alaskan resources. **Cold Climate Housing Research Center, Report**, v. 12409, 2010.

SOUZA, P. A. B. F. **Estudo do comportamento plásticos, mecânico, microestrutural e térmico do concreto produzido com resíduo de porcelanato**. 2007. 230p. Tese (doutorado). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), UFRN, Natal, 2007.

SULTAN, M., ABO-EL-ENEIN, S. A.; SAYED, A. Z.; EL-SOKKARY, T. M.; HAMMAD, H. A. Incorporation of cement bypass flue dust in fly ash and blast furnace slag-based geopolymer. **Case Studies in Construction Materials**, v.8, p. 315 – 322, 2018.

TCHAKOUTÉ, H.; RÜSCHER, C. H.; DJOBO, J. N. Y.; KENNE, B. B. D.; NJOPWOUO, D. Influence of gibbsite and quartz in kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymer cements. **Applied Clay Science**, v. 107, p. 188 – 194, 2015.

TCHAKOUTÉ, H. K. *et al.* Synthesis of sodium waterglass from white rice husk ash as an activator to produce metakaolin-based geopolymer cements. **Journal of Building Engineering**, v. 6, p. 252-261, 2016.

THOMAZ, E. C. S. **Desempenho do concreto geopolimérico**. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, 2000.

TOFFOLI, M. S. Materiais cerâmicos. **São Paulo: Poli USP**, 1997.

TONIOLO, N.; RINCÓN, A.; ROETHER, J.A.; ERCOLE, P.; BERNARDO, E.; BOCCACCINI, A.R., Extensive reuse of soda-lime waste glass in fly ash-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 188, p. 1077-1084, 2018.

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

TORGAL, F. P.; JALALI, S. Cimento Portland normal versus ligantes geopoliméricos: durabilidade e desempenho ambiental. **Teoria e Prática na Engenharia Civil**, n.15, p.1-9, 2010.

UL, A. N. *et al.* Synthesis and characterization of geopolymer from bagasse bottom ash, waste of sugar industries and naturally available china clay. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 491 – 495, 2016.

VALCKE, S. L. A. *et al.* FT-IR and ²⁹Si-NMR for evaluating aluminium–silicate precursors for geopolymers. **Materials and Structures**, v. 48, n. 3, p. 557–569, 2015.

VAN JAARVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LORENZEN, L. The Potential Use of Geopolymeric Materials to Immobilize Toxic Metals: Part I. Theory and Applications. **Minerals Engineering**, v. 10, n. 7, p. 659-669, 1997.

VAN JAARVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J. Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 38, n. 10, p. 3932-3941, 1999.

VASSALO, E.A.S. **OBTENÇÃO DE GEOPOLIMEROS A PARTIR DE METACAULIM ATIVADO**. 2013. 104 p. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

WALLAH, Steenie; RANGAN, B. Vijaya. **LOW-CALCIUM FLY ASH-BASED GEOPOLYMER CONCRETE: LONG-TERM PROPERTIES**. 2006. 107f. Faculty of Engineering Curtin University of Technology Perth, Australia, 2006.

WANG, J. W.; CHENG, T. W. Production geopolymer materials by coal fly ash. In: **Proceedings of the 7th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology**. p. 266. 2003.

WEIL, M.; DOMBROWSKI, K.; BUCHWALD, A. Development of geopolymers supported by systems analysis. In: **2nd International Symposium. Non-Traditional Cement & Concrete**. p. 25-31. 2005.

XU, H.; VAN DEVENTER, J. Effect of Source Materials on Geopolymerization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.42, n.8, p.1698-1706, 2003.

XU, M.X.; XU, M. X., HE, Y.; WANG, C. Q.; HE, X. F.; HE, X. Q.; LIU, J.; CUI, X. M. Preparation and characterization of a self-supporting inorganic membrane based on metakaolin-based geopolymers. **Applied Clay Science**, v. 115, p. 254 – 259, 2015.

YAO, X., ZHANG, Z.; ZHU, H.; CHEN, Y. Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 493, n. 1-2, p. 49-54, 2009.

ZENG, Shixin; WANG, Jialai. Characterization of mechanical and electric properties of geopolymers synthesized using four locally available fly ashes. **Construction and building materials**, v. 121, p. 386-399, 2016.

ZHANG, Z.; WANG, H.; YAO, X.; ZHU, Y. Effects of halloysite in kaolin on the formation and properties of geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 5, p. 709-715, 2012.

ZHUANG, X. Y.; Chen, L.; KOMARNENI, S.; ZHOU, C. H.; TONG, D. S.; YANG, H. M.; WANG, H. Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 125, p. 253-267, 2016.