

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS**  
**MATERIAIS**  
**NÍVEL MESTRADO**

**CRISTYAN ZENATO RISSARDI**

**DESENVOLVIMENTO DE CIMENTOS À BASE DE SILICATOS UTILIZANDO**  
**ROCHAS VULCÂNICAS**

**Caxias do Sul**

**2019**

Cristyan Zenato Rissardi

DESENVOLVIMENTO DE CIMENTOS À BASE DE SILICATOS UTILIZANDO  
ROCHAS VULCÂNICAS

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade do Caxias do Sul.

Orientadora: Prof. Dra. Ana Maria Bastos da Costa Segadães

Coorientador: Prof. Dr.-Ing. Robinson Carlos Dudley Cruz

Caxias do Sul

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

R596d Rissardi, Cristyan Zenato

Desenvolvimento de cimentos à base de silicatos utilizando rochas vulcânicas / Cristyan Zenato Rissardi. – 2019.

112 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2019.

Orientação: Ana Maria Bastos da Costa Segadães.

Coorientação: Robinson Carlos Dudley Cruz.

1. Cimento. 2. Material cerâmico. 3. Rochas. I. Segadães, Ana Maria Bastos da Costa, orient. II. Cruz, Robinson Carlos Dudley, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 691.544

Catálogo na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)  
Michele Fernanda Silveira da Silveira - CRB 10/2334

**CRISTYAN ZENATO RISSARDI**

**DESENVOLVIMENTO DE CIMENTOS À BASE DE SILICATOS UTILIZANDO  
ROCHAS VULCÂNICAS**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade do Caxias do Sul.

Aprovado em: \_\_/\_\_/\_\_

**Banca examinadora:**

---

Prof. Dr. Ana Maria Bastos da Costa Segadães  
Universidade de Aveiro

---

Prof. Dr.-Ing Robinson Carlos Dudley Cruz  
Universidade de Caxias do Sul

---

Prof. Dr. Erich D. Rodríguez  
Universidade Federal de Santa Maria

---

Prof. Dr. Jadna Catafesta  
Universidade de Caxias do Sul

---

Dr. Jaíne Webber  
Fras-le S.A.

*Dedico esse trabalho  
aos meus pais Valmor e Ivete, à  
minha irmã Natália e à minha  
namorada Ana Paula*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Valmor e Ivete e à minha irmã Natália que com sua dedicação, esforço, apoio e amor possibilitaram que eu tivesse o privilégio de estar cursando uma pós-graduação, me dedicando quase que integralmente a isso. Agradeço à minha namorada Ana Paula, por ter me suportado nessa época tão conturbada, teu amor, carinho e apoio foram indispensáveis para que eu tenha chegado até aqui com o mínimo de sanidade.

Este trabalho representa, para mim, o fim de um ciclo que iniciou em meados de 2013, quando fui aceito pelo Prof. Dr. Mauricio Mancio, para uma bolsa de iniciação científica. Na época fui apresentado ao mundo dos “Geopolímeros”, suas particularidades chamaram a minha atenção e mexeram com a minha curiosidade. Por isso, agradeço ao Prof. Dr. Maurício Mancio por ter plantado a “semente” que originou esse trabalho e essa formação acadêmica.

Agradeço ao meu coorientador Prof. Dr.-Ing Robinson Cruz por, desde o início, não ter medido esforços para que eu pudesse concluir esse trabalho. Rompendo barreiras burocráticas (1º estagiário de outra universidade), culturais (1º Eng. Civil do PGMAT) e pelo empenho e dedicação na busca e obtenção de recursos externos (privados) para o financiamento do meu e de outros projetos (atitude que eu valorizo muito), sempre confiando, apoiando e orientando meu trabalho. Agradeço à minha orientadora Prof. Dra. Ana M. Segadães, que apesar da distância e dos contratempos, contribuiu profundamente no entendimento dos fenômenos e mecanismos por trás do comportamento do material, além de se dedicar de forma excepcional na revisão e correção do texto.

Ao Prof. Dr. Pedro Mantas pela revisão do texto e pelos questionamentos e discussões que me fizeram refletir e chegar às conclusões apresentadas neste trabalho. À Dr. Jaíne Webber pela revisão detalhada, auxílio nos ensaios e contribuições na etapa de qualificação. Agradeço aos amigos que fiz nessa etapa. Aos bolsistas Luiza, Paula e Alessandro pelas inúmeras discussões (nem tão amigáveis), que com certeza me fizeram e fazem evoluir como profissional e ser humano. Aos funcionários, Kátia, Artur, Angelo, Maira, Miltiele, que aturaram minhas bagunças e sempre me ajudaram no que precisei.

Aos demais colegas, William, Carlos, Francisco, Marcelo, Daniele, Gabriele, Gabriel e Rodrigo, e a todos os professores do PGMAT, agradeço muito pelo conhecimento, experiências compartilhadas e realização de ensaios. Agradeço aos amigos que fiz e às pessoas com quem convivi ao longo desses 25 anos de vida que contribuíram, cada um do seu jeito, para que eu chegasse até aqui. Agradeço também à Universidade de Caxias do Sul e ao governo Federal e Estadual pelo financiamento da minha bolsa e por oferecer toda a infraestrutura e materiais de insumo necessários para realização do trabalho.

*Alimentar ciência aplicada enquanto a ciência básica morre de fome é como economizar nas fundações de um edifício com a expectativa de torná-lo cada vez mais alto. É apenas uma questão de tempo até que todo o edifício colapse.*

**George Porter**

## RESUMO

Os cimentos à base de silicatos (CBS) são materiais cerâmicos obtidos através das reações entre materiais sólidos ricos em silício e alumínio e uma solução alcalina forte. Estes CBS são produzidos a temperaturas próximas da temperatura ambiente e podem apresentar elevadas resistência mecânica, estabilidade química e térmica quando processados corretamente. Os precursores sólidos empregados na produção desses materiais, apresentam, na sua grande maioria, estruturas amorfas, o que favorece a sua dissolução e reatividade em geral em ambientes alcalinos. Observa-se que, quando utilizados precursores sólidos com estrutura predominantemente cristalina, a estabilidade química (resistência hidrolítica) destes materiais não é adequada. Neste trabalho, avaliou-se o desempenho de rochas basálticas em três distribuições de tamanho de partícula e soluções de silicato de sódio de diferentes composições químicas. Notou-se que o método de processamento convencional e os modelos cinéticos de formação apresentados na literatura não resultaram na formação de CBS estáveis quimicamente. Desta forma, propôs-se um modelo cinético simplificado e uma nova rota de processamento que permitiram o desenvolvimento de CBS estáveis quimicamente produzidos com matéria-prima cristalina e silicato de sódio. Concluiu-se, portanto, que a estabilidade química dos CBS não está relacionada com a natureza da estrutura atômica dos seus precursores sólidos, mas sim com as relações químicas ideais de óxidos equivalentes e a retirada ou a estabilização total da água presente na estrutura do material.

## ABSTRACT

Silicate based cements (SBC) are ceramic materials obtained through the reaction between solid silicon and aluminium-rich materials and a strong alkaline solution. Such SBC are produced at temperatures close to ambient and can present high mechanical strength and chemical and thermal stability, if correctly processed. The solid precursors used in the production of these materials present, in most cases, amorphous structures, which favour their dissolution and general reactivity in alkaline environments. It has been observed that, when predominantly crystalline solid precursors are used, the material's chemical stability (hydrolytic resistance) is not adequate. In this work, the performance of basaltic rocks with three different particle size distributions was evaluated against sodium silicate solutions with different compositions. It was observed that the conventional processing route and formation kinetic models reported in the literature did not result in chemically stable SBC. Therefore, a simplified kinetic model and a new processing route were set forward to enable the development of chemically stable SBC from crystalline raw materials and sodium silicate. Thus, it could be concluded that chemical stability is not dependent on the nature of the atomic structure of the solid precursors but rather on ideal chemical relationships between equivalent oxides and the removal or complete stabilization of the water remaining in the material's structure.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema representando as espécies $Q_0(A)$ , $Q_1$ , $Q_2 (A, B)$ e $Q_3(C)$ presentes nas estruturas de silicatos.....	22
Figura 2 – Classificação, composição e características dos diferentes tipos de rochas ígneas.....	23
Figura 3 – Representação esquemática da estrutura cristalina da caulinita .....	24
Figura 4 –Esquema representando a estrutura química da metacaulinita. ....	26
Figura 5 – Distribuição granulométrica de metacaulinitas comerciais: MetaMax (BASF, Germany), MetaStar 501 (Imerys, UK) e Argical M1200 (Imerys, UK) utilizadas na produção de cimentos à base de silicatos.....	26
Figura 6 – Estrutura de um material cristalino (a) e amorfo (b).....	27
Figura 7 – Diagrama de fases parcial do sistema $Na_2O-SiO_2$ .....	28
Figura 8 – Esquema dos processos de fabricação de silicatos solúveis.....	29
Figura 9 – Estrutura molecular de vidros compostos por Na e Si em função da relação $SiO_2:Na_2O$ .....	31
Figura 10 – Dureza Vickers, HV10 e silício dissolvido em água a temperatura ambiente versus relação molar $SiO_2:Na_2O$ em um vidro de silicato de sódio desidratado .....	32
Figura 11 – Representação da microestrutura 3D de um vidro composto por silício, alumínio, oxigênio e sódio.....	33
Figura 12 – Silício dissolvido em água a temperatura ambiente versus relação atômica Si:Al em um vidro de silicato de sódio desidratado .....	34
Figura 13 – Linha do tempo representando os principais eventos relacionados ao desenvolvimento dos cimentos à base de silicatos .....	35
Figura 14 – Proposta da cinética de formação de cimentos à base de silicatos produzidos a partir de materiais amorfos com baixo teor em cálcio .....	36
Figura 15 – Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura de amostras de cimento à base de silicatos produzido com metacaulinita.....	37
Figura 16 – Diagrama ternário (em massa) do sistema $Na_2O-SiO_2-Al_2O_3$ (N-S-A), mostrando a relação entre a composição do CBS típico e as das matérias-primas usadas .....	38
Figura 17 – Diagrama de equilíbrio de fases (em massa) do sistema $Na_2O-SiO_2-Al_2O_3$ (N-S-A), mostrando a composição do CBS típico e as das matérias-primas usadas...	40
Figura 18 – Cimentos à base de silicatos produzidos a partir de materiais com estrutura predominantemente cristalina e baixo teor de cálcio .....	41
Figura 19 – Microestrutura de CBS formados por rochas graníticas (a) e albita em conjunto com cinza volante e caulinita (b).....	41

Figura 20 – CBS produzidos a partir de rochas graníticas pelo processo de fusão alcalina com teores crescentes de sódio de (a) a (e), após 60 dias de imersão em água .....	43
Figura 21 – Efeito do tempo de moagem vibratória na resistência à compressão de CBS obtidos a partir de cinza volante.....	43
Figura 22 – Fluxograma do processamento e caracterização da rocha .....	46
Figura 23 – Fluxograma da metodologia utilizada para processamento convencional e caracterização dos CBS .....	51
Figura 24 – Material processado pelo método convencional em recipientes plásticos	52
Figura 25 – Resumo do método alternativo para produção de CBS.....	53
Figura 26 – Aparato para realização do ensaio B3B .....	56
Figura 27 – Ensaio para determinação da solubilidade em água a 25 °C .....	57
Figura 28 – Ensaio para determinação da solubilidade em água a 110 °C, amostra antes do ensaio (a) e durante o ensaio (b) .....	58
Figura 29 – Distribuição acumulada de tamanhos de partícula da rocha após moagem em moinho de disco.....	60
Figura 30 – Distribuição de tamanhos de partícula fracionada e acumulada da amostra após 20 h de moagem em moinho de bolas.....	60
Figura 31 – Distribuição de tamanhos de partícula fracionada (a) e acumulada (b) da rocha para diferentes tempos de moagem em moinho de alta energia .....	61
Figura 32 – Distribuição de tamanhos de partícula fracionada (a) e acumulada (b) da rocha, após moagem e após secagem e redispersão, e da metacaulinita .....	62
Figura 33 – Distribuição de tamanhos de partícula fracionada (a) e acumulada (b) da rocha após processamento em moinho de disco, bolas e alta energia.....	63
Figura 34 – Localização das matérias-primas e correspondentes CBS em composições nominais $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (a) e em óxidos equivalentes $\text{SiO}_2 + (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) + (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO})$ (b).....	68
Figura 35 – CBS produzidos com rocha (marrom) e com metacaulinita (branco) após processamento pelo método convencional .....	70
Figura 36 – CBS pós método de processamento convencional e cura a 110°C.....	72
Figura 37 – Proposta de cinética de formação de cimentos à base de silicatos produzidos a partir de materiais com estrutura predominantemente cristalina e baixo teor de cálcio .....	73
Figura 38 – Análise térmica das amostras de silicato de sódio com relação molar $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 2,4 e 3,3 .....	74
Figura 39 – Análise térmica das amostras de CBS-AE, CBS-B, CBS-D e CBS-M preparadas com os silicatos SS 2,4 e SS 3,3.....	75

Figura 40 – Amostras CBS-M 2,4, CBS-AE 2,4 e CBS-B 2,4 secas a 110 °C e após o tratamento térmico a 620 °C .....	77
Figura 41 – Amostras CBS-M 3,3 e CBS-B 3,3 secas a 110 °C e após o tratamento térmico a 620 °C .....	78
Figura 42 –Degradação causada pelo tratamento térmico a 620 °C nas amostras CBS-M .....	78
Figura 43 – Amostras CBS-AE 3,3 e CBS-D 3,3 secas a 110°C e após o tratamento térmico de 620 °C .....	79
Figura 44 – Amostras SS 2,4 e SS 3,3 secas a 110 °C e após o tratamento térmico a 620 °C .....	79
Figura 45 – Variação dimensional (expansão) das amostras SS 2,4 e SS 3,3 secas a 110 °C e após o tratamento térmico a 620 °C .....	80
Figura 46 – Variação dimensional das amostras de CBS preparados com SS 2,4 e SS 3,3 secas até 110 °C e após o tratamento térmico a 620 °C .....	81
Figura 47 – Densidade média das amostras antes e após secagem até 110°C e tratamento térmico a 620°C .....	81
Figura 48 – % de água residual após o tratamento térmico em 110°C e 620°C .....	83
Figura 49 – Microestrutura das amostras de silicato de sódio SS 2,4 e SS 3,3 após secagem a 110 °C e tratamento térmico a 620 °C .....	84
Figura 50 – Espectroscopia por dispersão de energia das amostras de silicato de sódio com relação SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O de 2,4 após secagem a 110 °C .....	85
Figura 51 – Espectroscopia por energia dispersiva das amostras de silicato de sódio com relação SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O de 3,3 após secagem a 110 °C .....	83
Figura 52 – Microestrutura das amostras de CBS-M preparados com SS 2,4 e SS 3,3 após secagem a 110 °C.....	86
Figura 53 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-M preparados com SS 2,4 após secagem a 110 °C.....	86
Figura 54 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-M preparados com SS 3,3 após secagem a 110 °C.....	87
Figura 55 – Microestrutura das amostras de CBS-AE preparados com SS 2,4 e SS 3,3 após secagem a 110 °C e tratamento térmico a 620 °C.....	88
Figura 56 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-AE preparados com SS 2,4 e SS 3,3 após secagem a 110 °C .....	89
Figura 57 – Microestrutura das amostras de CBS-B preparados com SS 2,4 e SS 3,3 após secagem a 110 °C e tratamento térmico a 620 °C.....	90
Figura 58 – Microestrutura das amostras de CBS-D preparados com SS 2,4 e SS 3,3 após secagem a 110 °C e tratamento térmico a 620 °C.....	91

Figura 59 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-B preparados com SS 2,4 após secagem a 110 °C.....	92
Figura 60 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-B preparados com SS 2,4 após tratamento térmico a 620 °C.....	92
Figura 61 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-B preparados com SS 3,3 após secagem a 110°C.....	93
Figura 62 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-B preparados com SS 3,3 após tratamento térmico a 620 °C.....	93
Figura 63 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-D preparados com SS 2,4 após secagem a 110 °C.....	94
Figura 64 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-D preparados com SS 2,4 após tratamento térmico a 620 °C.....	95
Figura 65 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-D preparados com SS 3,3 após secagem a 110 °C.....	95
Figura 66 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-D preparados com SS 3,3 após tratamento térmico a 620°C.....	96
Figura 67 – Difractogramas de raios X dos CBS-AE preparados com SS 2,4 e SS 3,3 após secagem a 110 °C e após tratamento a 620 °C.....	97
Figura 68 – Difractogramas de raios X dos CBS-B preparados com SS 2,4 e SS 3,3 após secagem a 110 °C e após tratamento a 620°C .....	97
Figura 69 – Difractogramas de raios X dos CBS-D preparados com SS 2,4 e SS 3,3 após secagem a 110 °C e após tratamento a 620°C .....	98
Figura 70 – Amostras de silicato de sódio com relação SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O de 2,4 (a) e SS 3,3 (b) depois da queima a 620°C, após 2h em contato com a água .....	99
Figura 71 – Condutividade elétrica das soluções em contato com as amostras de silicato de sódio com relação SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O 2,4 e 3,3 e de CBS-M preparados com esses silicatos .....	99
Figura 72 – Condutividade elétrica das soluções em contato com as amostras de CBS-B e CBS-D preparados com SS 2,4 e SS 3,3.....	100
Figura 73 – Condutividade elétrica das soluções em contato com as amostras de CBS-AE preparados com SS 2,4 e SS 3,3 .....	101
Figura 74 – Resistência à flexão dos CBS no ensaio Ball on three Balls (B3B) .....	103
Figura 75 – Amostras após o ensaio de resistência à flexão B3B .....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições químicas de vidros de importância tecnológica .....	28
Tabela 2 – Silicatos de sódio encontrados comercialmente .....	30
Tabela 3 – Composição química (FRX) e mineralógica (DRX) da rocha e da metacaulinita.....	45
Tabela 4 – Propriedades do lote das soluções de silicato de sódio comerciais utilizadas .....	46
Tabela 5 – Quantidades de materiais utilizados na formulação de CBS com metacaulinita.....	50
Tabela 6 – Coeficientes em função do coeficiente de Poisson para cálculo da resistência à flexão B3B .....	57
Tabela 7 – Área superficial específica das matérias-primas utilizadas .....	64
Tabela 8 – Características físicas das amostras moídas em moinho de disco, bolas e alta energia, e da metacaulinita conforme recebida .....	65
Tabela 9 – Características nominais das composições estudadas.....	67
Tabela 10 – Características das composições estudadas corrigidas para óxidos equivalentes $\text{SiO}_2 + (\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) + (\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{MgO})$ .....	69
Tabela 11 – Tabela resumo dos resultados obtidos nos ensaios de análise térmica...	76
Tabela 12 – Teor em água das amostras após 110 °C e 620 °C .....	82
Tabela 13 – Degradação em água a 100 °C após 2 horas de exposição .....	102

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
1.1 OBJETIVOS.....	20
<b>1.1.1 Objetivo Geral</b> .....	<b>20</b>
<b>1.1.2 Objetivos Específicos</b> .....	<b>20</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>21</b>
2.1 FORMAÇÃO, ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS SILICATOS .....	21
<b>2.1.1 Silicatos naturais</b> .....	<b>21</b>
2.1.1.1 Rochas.....	23
2.1.1.2 Argilominerais .....	24
<b>2.1.2 Silicatos sintéticos</b> .....	<b>25</b>
2.1.2.1 Metacaulinita.....	25
2.1.2.2 Vidros à base de sílica.....	26
2.1.2.3 Silicatos solúveis.....	28
<b>2.1.3 Estabilização de estruturas vítreas</b> .....	<b>32</b>
2.2 CIMENTOS À BASE DE SILICATOS .....	34
<b>2.2.1 Histórico e definição</b> .....	<b>34</b>
<b>2.2.2 Componentes comumente empregados na produção de CBS</b> .....	<b>35</b>
<b>2.2.2 Cinética de formação</b> .....	<b>36</b>
<b>2.2.3 Desempenho de CBS produzidos com matérias-primas cristalinas</b> .....	<b>42</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>45</b>
3.1 MATERIAIS .....	45
3.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	46
<b>3.2.1 Moagem e preparação da rocha</b> .....	<b>47</b>
<b>3.2.2 Caracterização física e química dos materiais sólidos</b> .....	<b>48</b>
3.2.2.1 Determinação da distribuição granulométrica por Peneiramento.....	48
3.2.2.2 Determinação do tamanho de partícula por difração a Laser .....	48
3.2.2.3 Determinação da área superficial das partículas .....	49
3.2.2.5 Determinação de condutividade elétrica e pH das matérias-primas em suspensão .....	49
3.3 PROCESSAMENTO DOS CIMENTOS À BASE DE SILICATOS.....	49
<b>3.3.1 Proporções utilizadas</b> .....	<b>49</b>
<b>3.3.2 Processamento convencional</b> .....	<b>50</b>

<b>3.3.3 Processamento alternativo</b> .....	<b>51</b>
<b>3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS À BASE DE SILICATOS (CBS)</b> .....	<b>53</b>
<b>3.4.1 Variação dimensional e teor em umidade</b> .....	<b>53</b>
<b>3.4.2 Ação da temperatura sobre a amostra</b> .....	<b>53</b>
<b>3.4.3 Microestrutura</b> .....	<b>54</b>
<b>3.4.4 Alterações de fases e estrutura cristalina</b> .....	<b>54</b>
<b>3.4.5 Propriedades mecânicas</b> .....	<b>55</b>
<b>3.4.6 Estabilidade química dos corpos de CBS em água – 25°C</b> .....	<b>57</b>
<b>3.4.7 Estabilidade química dos corpos de CBS em água – 100°C</b> .....	<b>58</b>
<b>4 RESULTADOS</b> .....	<b>59</b>
<b>4.1 PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA</b> .....	<b>59</b>
<b>4.1.1 Moagem em moinho de disco</b> .....	<b>59</b>
<b>4.1.2 Moagem em moinho de bolas</b> .....	<b>60</b>
<b>4.1.3 Moagem de alta energia</b> .....	<b>61</b>
<b>4.2 CARACTERÍSTICAS DAS PARTÍCULAS DE ROCHA APÓS MOAGEM</b> .....	<b>62</b>
<b>4.2.1 Comparação das DTP para moinhos de bolas, disco e alta energia</b> .....	<b>62</b>
<b>4.2.2 Área superficial específica</b> .....	<b>64</b>
<b>4.2.3 Condutividade elétrica e pH das suspensões</b> .....	<b>64</b>
<b>4.3 FORMULAÇÃO DOS CIMENTOS À BASE DE SILICATOS</b> .....	<b>65</b>
<b>4.4 ESTUDOS PRELIMINARES</b> .....	<b>70</b>
<b>4.4.1 Análise do processamento pelo método convencional</b> .....	<b>70</b>
<b>4.4.2 Proposta de um modelo cinético simplificado para formação de CBS-II com matérias-primas de baixo teor de cálcio e estrutura cristalina</b> .....	<b>72</b>
<b>4.4.3 Ação da temperatura sobre as amostras</b> .....	<b>74</b>
<b>4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CBS</b> .....	<b>76</b>
<b>4.5.1 Análise qualitativa das amostras</b> .....	<b>77</b>
<b>4.5.2 Variação dimensional e densidade média das amostras</b> .....	<b>80</b>
<b>4.5.3 Teor em água</b> .....	<b>82</b>
<b>4.5.4 Microestrutura</b> .....	<b>84</b>
<b>4.5.5 Alterações de fase e estrutura cristalina</b> .....	<b>96</b>
<b>4.5.6 Estabilidade química dos CBS em água – 25 °C</b> .....	<b>98</b>
<b>4.5.7 Estabilidade química dos CBS em água – 100 °C</b> .....	<b>101</b>
<b>4.5.8 Propriedades mecânicas</b> .....	<b>102</b>
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	<b>107</b>

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	108
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>109</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O norte do Rio Grande do Sul pertence à província geológica Paraná-Etendeka, que possui cerca de 12.000.000 km<sup>2</sup> de extensão ao longo do território sul-americano e africano. Essa província foi originada após um intenso derramamento de lava, durante o período cretáceo inferior, antecedendo a separação do continente de Gondwana, sendo formada principalmente por rochas vulcânicas, nomeadamente basaltos e andesitos basálticos (97,5%) e uma pequena porção de rochas ácidas (2,5%)<sup>1</sup>.

Essas rochas, no Brasil, são utilizadas principalmente como produtos de baixo valor agregado, como por exemplo, agregados para construção civil<sup>2,3</sup>. No ano de 2015, aproximadamente 17 mil toneladas de brita e areia de britagem foram comercializadas no estado do Rio Grande do Sul, movimentando cerca de R\$ 390 milhões. Caxias do Sul ocupa a quinta posição entre os produtores desses materiais no estado<sup>4</sup>. A areia natural vem tornando-se cada vez mais escassa, favorecendo a utilização da areia de britagem de rochas vulcânicas, que é um material com características semelhantes<sup>5</sup>.

Estima-se que a fração de finos gerados na britagem seja de 10 a 20 % em massa do total de areia de britagem produzida<sup>5</sup>. Esta grande quantidade de partículas com dimensões inferiores a 75 µm é inadequada para a produção de concretos e argamassas e algumas aplicações já vêm sendo propostas para utilização desses finos, como por exemplo, a utilização em fertilizantes<sup>6,7</sup> e pozolanas naturais<sup>8</sup>.

Neste trabalho propõe-se a avaliação de uma aplicação alternativa para esses materiais: a utilização na produção de cimentos à base de silicatos (CBS). Os CBS são materiais cerâmicos produzidos em temperaturas próximas da temperatura ambiente, a partir de materiais sólidos em pó, cujas composições químicas são próximas ao do pó de rocha vulcânica mencionada anteriormente. A utilização desses materiais como precursores dos CBS possibilitará que a rocha seja utilizada em aplicações com maior valor agregado, tais como: revestimentos de tubos para efluentes líquidos<sup>9</sup>, moldes para fundição<sup>10</sup>, compósitos utilizados em temperaturas elevadas<sup>11</sup> e como ligantes na construção civil<sup>12</sup>.

Sabendo-se que a granulometria do pó precursor do CBS é um dos parâmetros que mais condiciona a reação de formação, serão avaliados materiais provenientes

de três rotas de processamento distintas: moagem em moinho de disco, moagem em moinho de bolas e moagem em moinho de alta energia.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver formulações de cimento à base de silicatos estáveis quimicamente na presença de água (CBS-II) a partir de soluções alcalinas de silicato de sódio e pó de rocha vulcânica.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Produzir materiais particulados através da moagem de rochas vulcânicas com área superficial e distribuição granulométrica semelhantes às de metacaulinitas comerciais utilizadas na produção de cimentos à base de silicatos;
- b) Avaliar a influência da área superficial dos materiais particulados cristalinos precursores na microestrutura, propriedades mecânicas e estabilidade química de cimentos à base de silicatos;
- c) Desenvolver um modelo cinético simplificado que explique o desenvolvimento de uma rota de processamento alternativa para CBS-II produzidos a partir de precursores sólidos cristalinos;
- d) Determinar a relevância da estrutura atômica dos materiais particulados (cristalinos e amorfos) na obtenção de CBS estáveis quimicamente.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica deste trabalho é dividida em dois subitens. O primeiro trata da formação, estrutura e propriedades dos silicatos, para que se possa entender o comportamento e o desenvolvimento dos cimentos à base de silicatos (CBS). O segundo trata de como são formados os CBS, suas propriedades e características, relatando os resultados e conclusões apresentadas por outros autores.

### 2.1 FORMAÇÃO, ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS SILICATOS

Os silicatos podem ser subdivididos em duas grandes categorias: os silicatos naturais e os silicatos sintéticos. Essas duas categorias diferenciam-se pelo seu processo de formação. Os silicatos naturais, como o próprio nome diz, existem como tal na Natureza e são formados por processos geológicos naturais. Os silicatos sintéticos, por sua vez, são formados após processos artificiais que alteram as propriedades físicas e químicas dos materiais originais, como por exemplo, tratamentos térmicos ou químicos. No último item deste capítulo, apresentam-se formas de estabilização dos silicatos sintéticos, ou seja, técnicas adotadas para tornar os silicatos sintéticos estáveis quimicamente.

#### 2.1.1 Silicatos naturais

Os elementos mais abundantes na crosta terrestre são o oxigênio (62,5 %), o silício (21,2 %) e o alumínio (6,5 %). Outros elementos como o ferro, magnésio, cálcio e sódio aparecem em quantidades menos significativas representando cada um 2-3 % da composição total da crosta terrestre<sup>13</sup>. A unidade básica de todos os silicatos é o tetraedro, com seu centro ocupado por um cátion de silício ( $\text{Si}^{4+}$ ) estabilizado por quatro ânions de oxigênio ( $\text{O}^{2-}$ ) em seus vértices. A forma estimada de como esses átomos estão ligados, utilizando o conceito de eletronegatividade de Pauling, é 50 % covalente e 50 % iônica<sup>13,14</sup>.

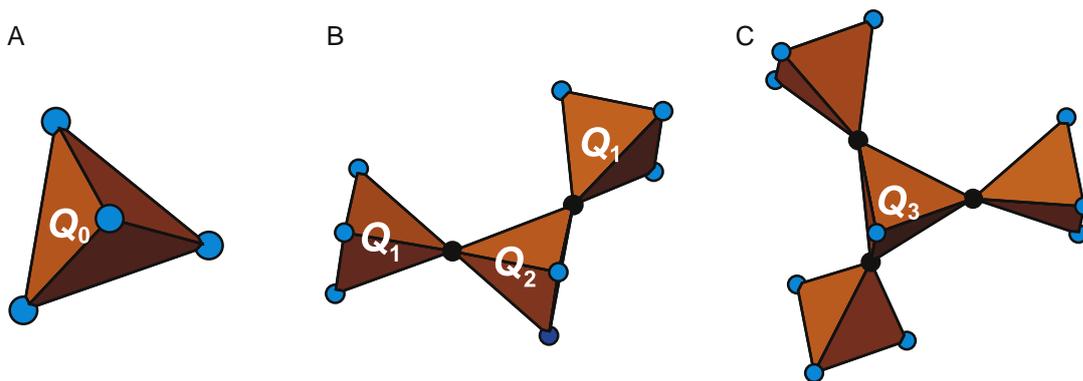
Neste tetraedro, ânions de oxigênio compartilham apenas metade da sua energia de ligação com o átomo de silício e isso torna-os disponíveis para realizar novas ligações químicas. Desta forma, cada ânion  $\text{O}^{2-}$  tem a capacidade de unir-se a outro cátion  $\text{Si}^{4+}$  presente em outro tetraedro, atuando, portanto, como uma ponte

entre dois tetraedros, mantendo-os unidos. Essa união entre tetraedros é denominada polimerização e a capacidade de polimerização é a origem para as mais diversas formas de silicatos presentes na crosta terrestre<sup>13</sup>.

Ao invés de ligar-se a outros tetraedros de forma covalente, a instabilidade energética gerada pelos oxigênios nos vértices desses tetraedros pode ser compensada por cátions alcalinos ou alcalinos terrosos através de interações eletrostáticas. Denomina-se o oxigênio estabilizado dessa forma como “oxigênio não-pontante (NBO<sup>\*</sup>)”. Os tetraedros estabilizados dessa forma são classificados em cinco espécies, Q<sub>0</sub>, Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub> e Q<sub>4</sub>, que correspondem, respectivamente à presença de quatro, três, dois, um e zero oxigênios não-pontantes<sup>15,16</sup>.

A Figura 1 apresenta, esquematicamente, as espécies Q<sub>0</sub>(A), Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub> (A, B) e Q<sub>3</sub>(C). Os círculos azuis representam NBOs<sup>15,16</sup>.

Figura 1 – Esquema representando as espécies Q<sub>0</sub>(A), Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub> (A, B) e Q<sub>3</sub>(C) presentes nas estruturas de silicatos



Fonte: Éden (2015)<sup>16</sup>

O terceiro principal constituinte da crosta terrestre é o alumínio. Em sua forma iônica (Al<sup>3+</sup>), ele possui a capacidade de formar tanto estruturas tetraédricas quanto octaédricas quando ligado ao oxigênio. Assume-se que os tetraedros compostos por alumínio e oxigênio podem substituir tetraedros de silício e oxigênio em ligações fortes (predominantemente covalentes) em meio às estruturas polimerizadas. Os octaedros, por sua vez, unem essas estruturas polimerizadas através de ligações mais fracas (predominantemente iônicas)<sup>13</sup>.

\* NBO: refere-se à designação em inglês *Non-Bridging Oxygen*.

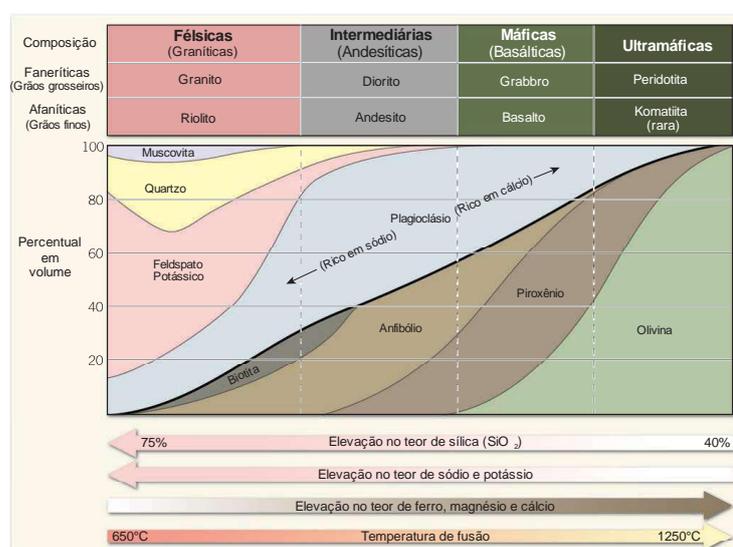
Além do  $\text{Al}^{3+}$ , os cátions de magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), de manganês ( $\text{Mn}^{2+}$ ) e de titânio ( $\text{Ti}^{4+}$ ) também podem formar octaedros de coordenação 6 com o oxigênio, unindo as cadeias tetraédricas de silício. Os cátions com maior raio atômico,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , unem-se aos ânions de oxigênio presentes nos minerais geralmente de forma cúbica com número de coordenação 8. Essas unidades formam estruturas denominadas minerais que diferenciam-se pela sua composição química e estrutura cristalina<sup>13</sup>.

### 2.1.1.1 Rochas

As rochas são constituídas pela associação de um ou mais minerais. A composição química das rochas deriva da composição química do magma que as originou, contendo majoritariamente elementos como silício (Si), oxigênio (O), alumínio (Al), cálcio (Ca), sódio (Na), potássio (K), magnésio (Mg) e ferro (Fe)<sup>17</sup>.

As rochas ígneas (ou magmáticas) são formadas a partir do resfriamento do magma, à superfície (vulcânicas, geralmente de grão fino) ou no interior da crosta (plutônicas, geralmente de grão grosseiro). Os elementos apresentados anteriormente combinam-se durante o resfriamento para formar diversos minerais. De acordo com os minerais presentes e com a composição química, as rochas são divididas em quatro classes: félsicas, intermediárias, máficas e ultramáficas. A Figura 2 apresenta as principais diferenças entre essas classes de rochas<sup>17</sup>.

Figura 2 – Classificação, composição e características dos diferentes tipos de rochas ígneas



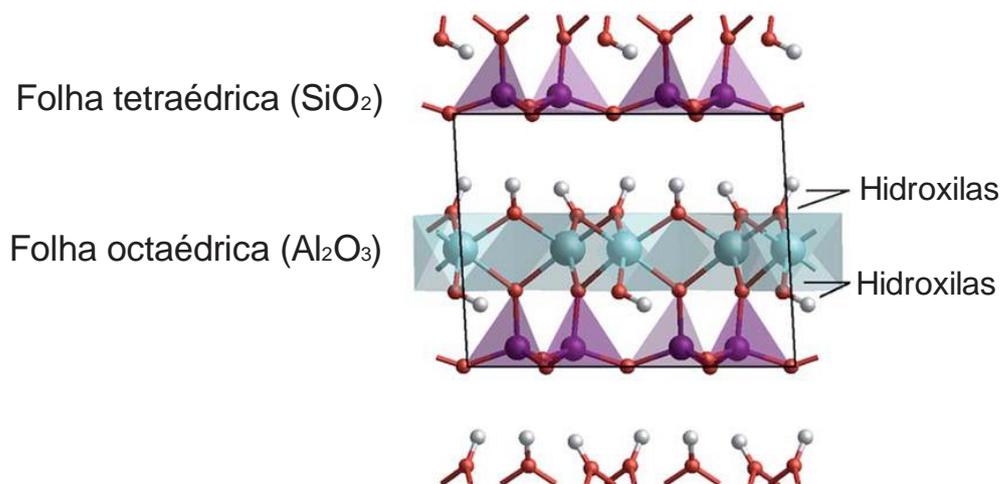
Fonte: Adaptado de Tarbuck et al. (2014)<sup>17</sup>

### 2.1.1.2 Argilominerais

As rochas sofrem degradação ao longo do tempo devido a processos químicos e físicos. Essa degradação origina novos minerais como, por exemplo, os argilominerais. A caulinita é um exemplo de argilomineral que é formado através da degradação de rochas ricas em silício e alumínio, como granitos e gnaisses, por processos hidrotérmicos, de intemperismo ou, raramente, vulcânicos. Esse argilomineral é um aluminossilicato hidratado de fórmula química  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (ou  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em termos de óxidos) que apresenta uma estrutura formada por camadas subdivididas em duas folhas, uma contendo predominantemente tetraedros de silício (folha tetraédrica) e a outra contendo octaedros de alumínio (folha octaédrica), como pode ser observado na Figura 3<sup>18</sup>.

A ligação entre as duas folhas é feita por meio de oxigênios apicais comuns a ambas (ligações covalentes e iônicas). Camadas sucessivas de duas folhas, que se repetem como folhas de um livro, são unidas entre si por ligações (pontes) de hidrogênio entre oxigênios de uma camada e hidroxilas da camada seguinte, que possuem uma energia de ligação bem inferior às ligações iônicas e covalentes. Isso explica a separação fácil das camadas (clivagem), típica do mineral. É claro que essa é uma estrutura idealizada e desordens são comuns na estrutura da caulinita<sup>19</sup>.

Figura 3 – Representação esquemática da estrutura cristalina da caulinita



Fonte: Adaptado de Sperinck et al. (2011)<sup>19</sup>

## 2.1.2 Silicatos sintéticos

Os silicatos sintéticos são materiais que contêm as unidades estruturais típicas dos silicatos, os tetraedros de silício, e que podem ser obtidos a partir dos silicatos naturais por exposição a processos térmicos ou químicos. Esses materiais são formados quando as estruturas ordenadas dos silicatos são desestabilizadas, tornando-se predominantemente desordenadas.

### 2.1.2.1 Metacaulinita

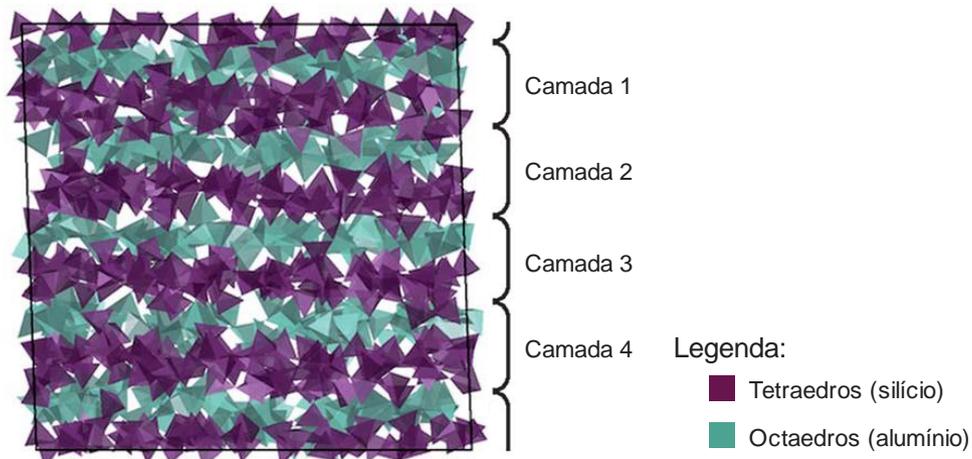
A metacaulinita é um exemplo de silicato sintético e tem a sua estrutura formada quando o argilomineral caulinita é tratado termicamente. Como observado no item 2.1.1.2 a caulinita é formada por camadas de tetraedros de silício e octaedros de alumínio unidas entre si por ligações de hidrogênio. Observa-se que há hidroxilas entre as camadas no mineral de caulinita em forma pura<sup>19</sup>.

Assim, ao aquecer esse mineral em temperaturas entre 500 e 700 °C ocorre o fenômeno denominado desidroxilação, que corresponde à perda das hidroxilas ligadas às folhas octaédricas desse material<sup>20,21</sup>. Como não há água presente entre as camadas estruturais da caulinita, o fenômeno de desidratação não é significativo nas mudanças estruturais causadas pelo tratamento térmico<sup>19</sup>.

A retirada das hidroxilas é uma reação endotérmica e faz com que a camada octaédrica do alumínio se desorganize e forme um arranjo desordenado, contendo alumínio em coordenação 4, 5 e 6<sup>20,21</sup>. Este material é geralmente designado por metacaulinita (Figura 4). Em temperaturas mais elevadas, entre 700 e 900 °C são formadas fases de sílica amorfa e espinélio cúbico. A 1100 °C é formada a fase mulita através de uma reação exotérmica acompanhada da cristalização da cristobalita a partir da sílica amorfa formada em etapas anteriores.

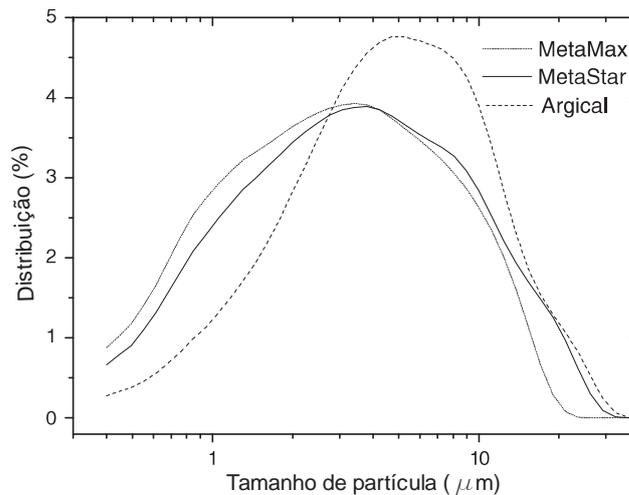
A metacaulinita utilizada na produção de cimentos à base de silicatos resulta de um tratamento térmico a aproximadamente 750 °C, ou seja, há a presença de fases de sílica amorfa e espinélio além das camadas de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>19,20</sup>. Após o tratamento térmico a metacaulinita ainda passa por um processo de moagem para aumento da área superficial e, conseqüentemente, da sua reatividade. A Figura 5 mostra a distribuição granulométrica de metacaulinitas comumente utilizadas na produção desses materiais.

Figura 4 –Esquema representando a estrutura química da metacaulinita.



Fonte: Adaptado de Sperinck et al. (2011)<sup>19</sup>

Figura 5 – Distribuição granulométrica de metacaulinitas comerciais: MetaMax (BASF, Germany), MetaStar 501 (Imerys, UK) e Argical M1200 (Imerys, UK) utilizadas na produção de cimentos à base de silicatos

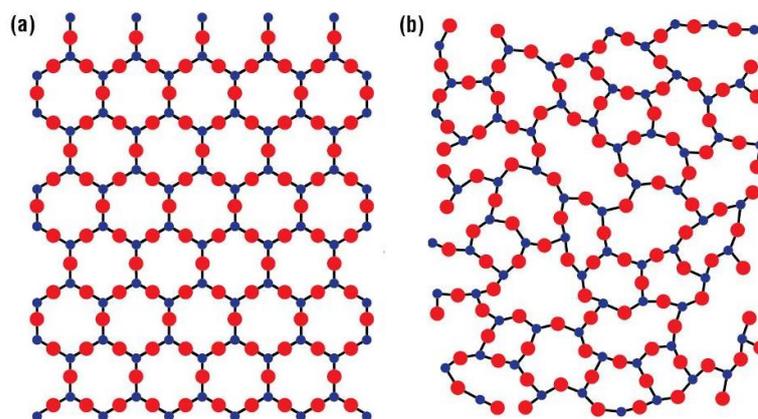


Fonte: Adaptado de Kuenzel et al. (2013)<sup>21</sup>

### 2.1.2.2 Vidros à base de sílica

Os vidros à base de sílica também são silicatos sintéticos. Esses materiais são formados quando silicatos naturais, como o quartzo, são expostos a temperatura suficiente para atingirem a fusão. O resultado é uma estrutura sem ordem de longo alcance que, ao ser resfriada, permanece desorganizada e amorfa, como pode ser observado na Figura 6.

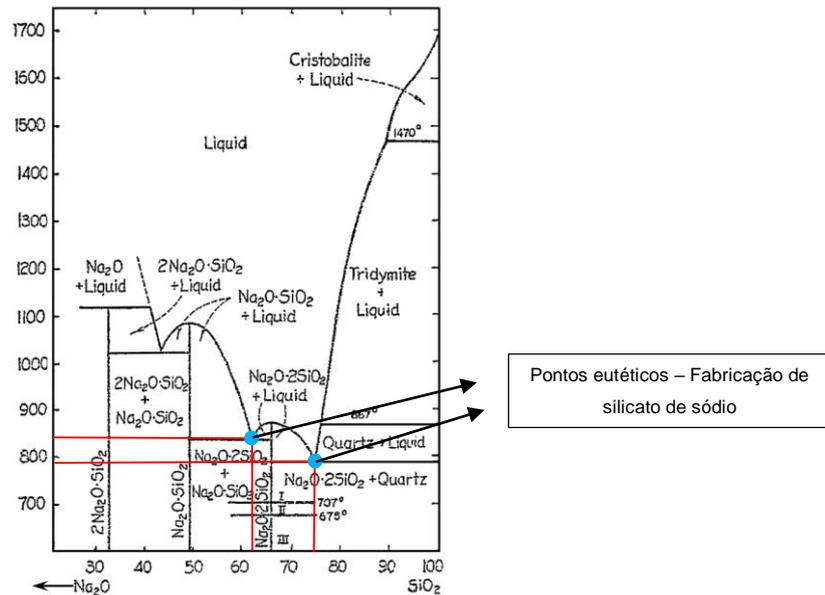
Figura 6 – Estrutura de um material cristalino (a) e amorfo (b)



Fonte: Adaptado de Jain (2018)<sup>22</sup>

O principal formador de vidros é o  $\text{SiO}_2$ . No entanto, a utilização em larga escala de vidros de  $\text{SiO}_2$  é muito restrita. Isso ocorre, principalmente, devido à elevada viscosidade dos mesmos em temperaturas elevadas ( $2000\text{ }^\circ\text{C}$ ), o que dificulta seu processamento. Para que a temperatura de formação de líquido e a viscosidade do material sejam reduzidas, são adicionados óxidos alcalinos (óxidos modificadores ou fundentes) à composição dos vidros, reduzindo sua temperatura de processamento para valores próximos de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>14,15,23</sup>. O efeito do óxido de sódio sobre a temperatura de fusão completa pode ser observado no diagrama de fases do sistema  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ , reproduzido na Figura 7.

Para que os vidros obtidos apresentem propriedades com interesse tecnológico, é necessário, porém, estabilizar a rede de tetraedros de silício através da incorporação de outros óxidos, como será discutido adiante, no subitem 2.1.3. A Tabela 1 apresenta composições típicas de alguns vidros à base de sílica de importância tecnológica.

Figura 7 – Diagrama de fases parcial do sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 

Fonte: Levin et al. (1974), Figura 192<sup>24</sup>

Tabela 1 – Composições químicas de vidros de importância tecnológica

Componente (% massa)	Vidro comum (soda-cálcico)	Vitrocerâmicos comuns	Vidro ótico (borossilicatado)
Sílica ( $\text{SiO}_2$ )	72-73	47,2-68,8	49-81
Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	0,1-2	8,3-19,8	1-10
Óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	0,04-0,1	-	-
Soda ( $\text{Na}_2\text{O}$ )	13-16	0-5,4	0-4
Cal ( $\text{CaO}$ )	3-11	0-24,8	-
Magnésia ( $\text{MgO}$ )	0,2-4	1,8-14,7	-
Óxido de chumbo ( $\text{PbO}$ )	-	-	-
Óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )	-	-	0-10
Óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ )	0,3-1	0-9,5	0-3
Óxido de lítio ( $\text{Li}_2\text{O}$ )	-	0-2,7	0-1
Óxido de bário ( $\text{BaO}$ )	-	0-0,8	13-25
Óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ )	-	0-1,5	-

Fonte: Shelby (2005)<sup>15</sup>

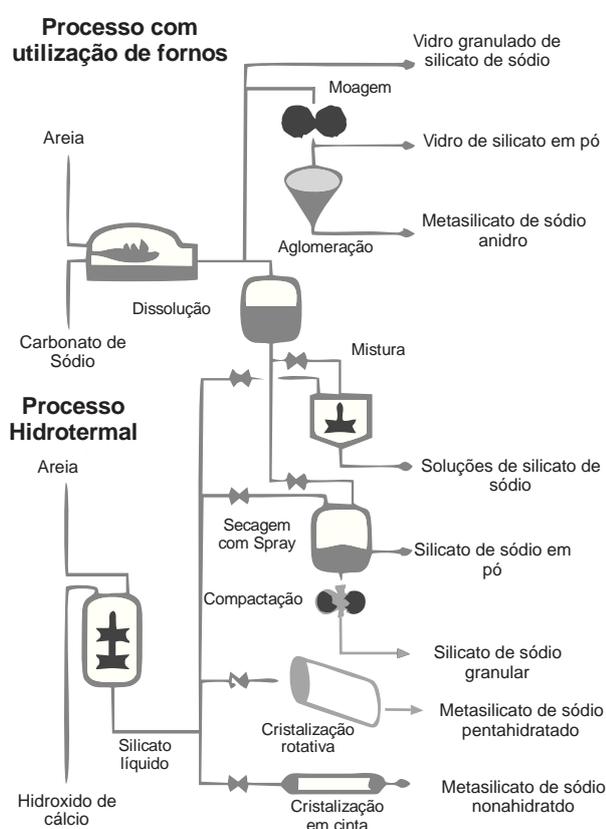
### 2.1.2.3 Silicatos solúveis

Além de reduzir a temperatura de processamento, a adição de óxidos alcalinos à sílica eleva de tal modo a mobilidade da estrutura de tetraedros que torna o vidro solúvel em água. Esse material é denominado de silicato solúvel e só tem importância tecnológica na forma de solução aquosa (“vidro de água”) podendo ser aplicado em

diversos ramos da indústria, como detergentes e dispersantes, além de poder ser utilizado na formulação de cimentos à base de silicatos<sup>14,20,25</sup>.

A fabricação de silicatos solúveis ocorre através da reação de quartzo e carbonato ou hidróxido de sódio ou potássio<sup>20,26</sup>. Esse processo pode ser conduzido de duas formas distintas, utilizando fornos a temperatura elevada ou processos hidrotermais. A Figura 8 representa esquematicamente o funcionamento de cada uma das rotas de processamento<sup>20</sup>. Neste tópico será abordado com mais detalhe o silicato de sódio, que será objeto de estudo deste trabalho.

Figura 8 – Esquema dos processos de fabricação de silicatos solúveis



Fonte: Adaptado de Davidovits (2011)<sup>20</sup>

A proporção  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  dos silicatos de sódio pode ser alterada em função da quantidade de matérias-primas utilizadas no processo. No entanto, comercialmente são encontradas comumente algumas relações  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  específicas. A Tabela 2 apresenta as relações mais frequentes em soluções aquosas comerciais e os correspondentes teores em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  (o restante será água).

Tabela 2 – Silicatos de sódio encontrados comercialmente

Fabricante	Nome do Produto	SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O (massa)	Na <sub>2</sub> O (%m)	SiO <sub>2</sub> (%m)	H <sub>2</sub> O (%m)
PQ- Corporation	N <sup>®</sup> e N <sup>®</sup> -Clear	3,22	8,9	28,7	65,4
	N <sup>®</sup> 38	3,22	8,2	26,4	65,4
	STIXSO <sup>®</sup> RR	3,25	9,2	30	62,4
	E <sup>®</sup>	3,22	8,6	27,7	60,8
	O <sup>®</sup>	3,22	9,1	29,5	63,7
	K <sup>®</sup>	2,88 ± 0,05	11,0 ± 0,2	31,7 ± 1,0	61,4 ± 2,5
	M <sup>®</sup>	2,58	12,4	32,1	57,3
	STAR <sup>®</sup>	2,5	10,6	26,5	55,5
	RU <sup>®</sup>	2,4	13,8	33,2	62,9
	D <sup>®</sup>	2	14,7	29,4	53,0
	B-W <sup>®</sup> 50	1,6	16,3	26,2	55,9
	H100RH	2.44 ± 0,25	12,45 ± 0,75	30,25 ± 1,25	57,3 ± 2,0
Manchester	Silicato de Sódio Neutro	3,37 ± 0,28	8,55 ± 0,35	28,75 ± 1,25	62,7 ± 1,6

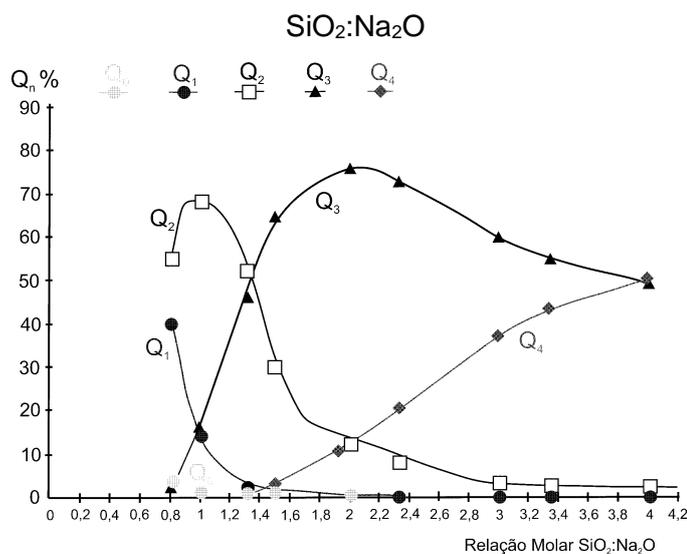
Fonte: Adaptado de catálogos PQ-Corporation e Manchester

O processamento do silicato de sódio nessas proporções também é explicado pelo diagrama de fases, reproduzido na Figura 7. Percebe-se que as relações mais frequentes correspondem a pontos eutéticos no diagrama (~63 e ~75 % de SiO<sub>2</sub>), ou seja, regiões onde a temperatura de fusão completa é mais baixa, o que facilita a formação do vidro que dará origem ao silicato de sódio<sup>20</sup>.

A variação nas relações SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O resulta em diferentes estruturas moleculares no líquido. Pode-se observar, através da Figura 9, que a quantidade de estruturas de silicato de formato Q<sub>4</sub> aumenta à medida que a relação SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O se eleva<sup>20</sup>. As diferenças na disposição dos íons na solução à medida que a concentração de óxidos alcalinos varia explica a alteração nas características físicas do material<sup>26</sup>.

Os tetraedros de silício unem-se entre si através dos oxigênios formando estruturas tridimensionais (polimerização) cujo exterior é estabilizado pelas hidroxilas presentes no meio onde os mesmos estão inseridos. A medida que mais óxidos alcalinos são adicionados à solução, há o rompimento dos oxigênios pontantes e, portanto, as estruturas tridimensionais de sílica vão se desfazendo assumindo o estado Q<sub>1</sub> e Q<sub>0</sub><sup>26</sup>.

Figura 9 – Estrutura molecular de vidros compostos por Na e Si em função da relação



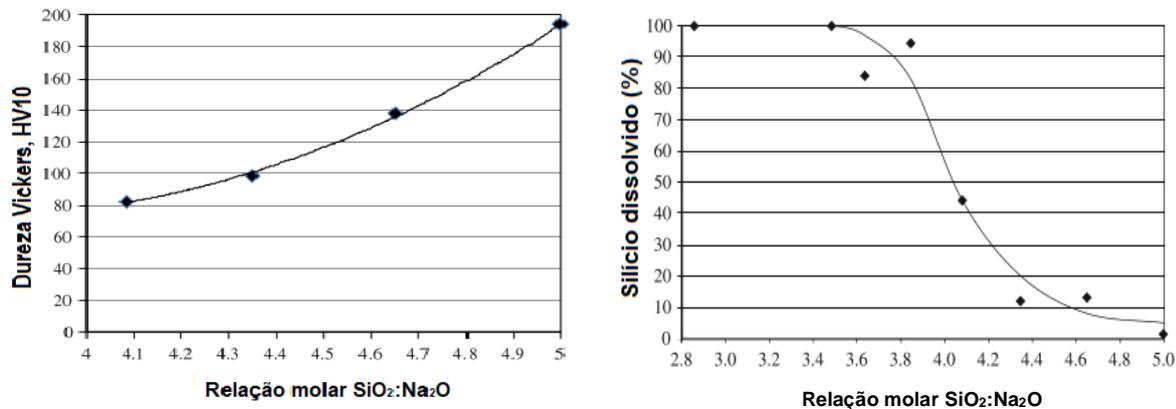
Fonte: Maekawa et al. (1991) *apud*. Davidovits (2011)<sup>20</sup>

Isso resulta do fato de que cada molécula de óxido alcalino, como o óxido de sódio,  $\text{Na}_2\text{O}$ , e o óxido de potássio,  $\text{K}_2\text{O}$ , adicionada aos silicatos insere um oxigênio extra à estrutura. Isso, por sua vez, desfaz a ponte de oxigênio entre os tetraedros de silício e essa deficiência de carga é suprida pelos cátions de sódio ou potássio. Esses oxigênios estabilizados pelos cátions de sódio ou potássio são oxigênios não-pontantes<sup>14,16,20,27</sup>.

Com a presença de cada vez mais estruturas  $Q_1$  e  $Q_0$ , ou seja, a presença de um menor número de oxigênios pontantes, as estruturas tridimensionais de sílica tornam-se menores, adquirindo assim maior mobilidade. Essa elevada mobilidade, aliada à presença da água, que fornece as hidroxilas necessárias para estabilização das cargas superficiais desses compostos, faz com que o líquido torne-se cada vez menos viscoso à medida que eleva-se a quantidade de óxidos alcalinos e água em sua composição<sup>26</sup>.

A adição desses óxidos, além da redução da viscosidade dos vidros, causa alterações na densidade, índice de refração, coeficiente de expansão térmica, condutividade elétrica e resistência mecânica quando desidratados<sup>14,27</sup>. É possível observar na Figura 10 que a dureza diminui e a solubilidade aumenta quando óxidos alcalinos são adicionados à estrutura de um silicato solúvel desidratado<sup>27</sup>.

Figura 10 – Dureza Vickers, HV10 e silício dissolvido em água a temperatura ambiente versus relação molar SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O em um vidro de silicato de sódio desidratado



Fonte: Dimas et al. (2009)<sup>27</sup>

A solubilização desses materiais quando em uso ocorre através da hidrólise e lixiviação dos cátions. Além desse processo as hidroxilas presentes no meio alcalino estabilizam energeticamente os tetraedros de silício, permitindo que os mesmos também se dispersem, como demonstra a equação (1)<sup>27</sup>.



### 2.1.3 Estabilização de estruturas vítreas

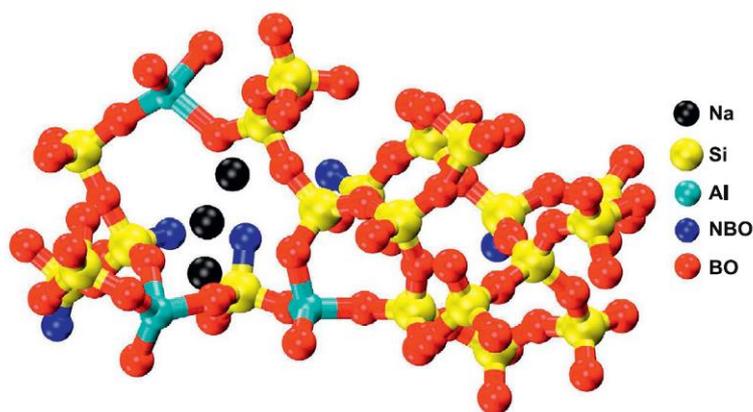
Para reduzir parcialmente a mobilidade da estrutura vítrea e com o objetivo de elevar sua resistência química, óxidos de metais alcalinos terrosos podem ser adicionados à composição dos silicatos. Os cátions presentes nesses óxidos atuam como estabilizantes, reduzindo a mobilidade, solubilidade e condutividade elétrica dos vidros, se comparado aos vidros produzidos unicamente com metais alcalinos. Os íons de valência 2<sup>+</sup> presentes nesses óxidos atuam de forma semelhante à dos alcalinos mas são capazes de realizar uma estabilização simultânea (ligação direta) de dois átomos de oxigênio não-pontantes<sup>15</sup>.

Outro óxido utilizado para reduzir, por um mecanismo diferente, a mobilidade da estrutura é o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que faz com que o oxigênio introduzido pelos óxidos alcalinos seja utilizado na formação de tetraedros AlO<sub>4</sub>. A formação de tetraedros contendo em seu centro íons de alumínio causa um desequilíbrio de carga de -1 e admite-se que esses tetraedros se comportam como grandes ânions. A compensação das cargas elétricas desses grandes ânions pode ser realizada por cátions presentes em posições

próximas na estrutura dos vidros. Tal compensação pode ser realizada tanto por cátions alcalinos quanto alcalinos terrosos<sup>15</sup>.

A Figura 11 mostra a microestrutura de um vidro composto por silício, alumínio, oxigênio e sódio. É possível observar a presença de íons Na<sup>+</sup> (esferas pretas) próximos das ligações do tipo NBO (indigo) além da presença de tetraedros de alumínio (ciano), formando um conjunto de átomos que permite que o equilíbrio de cargas seja atingido. Por fim, os tetraedros de silício (amarelo) e as ligações pontantes (BO) (laranja) representam a estrutura usual de um silicato<sup>16</sup>.

Figura 11 – Representação da microestrutura 3D de um vidro composto por silício, alumínio, oxigênio e sódio

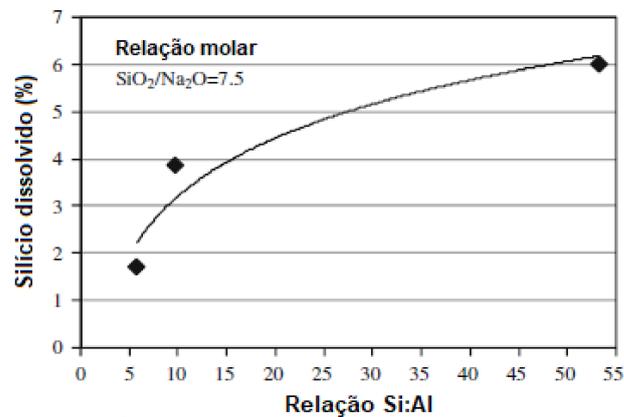


Fonte: Éden (2015)<sup>16</sup>

Para um tetraedro assumir o estado Q<sub>4</sub>, são necessários dois oxigênios (0,5 oxigênio por vértice). O óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fornece apenas 1,5 oxigênios por cada Al para a formação de um tetraedro. Dessa forma, para que um tetraedro de alumínio atinja o estado Q<sub>4</sub> é necessário meio oxigênio adicional e é assim que o tetraedro de alumínio se une a um oxigênio não-pontante. Assume-se, portanto, que a adição de um tetraedro de alumínio à cadeia de tetraedros de silício neutraliza (elimina) uma ligação não-pontante da estrutura<sup>15</sup>.

Assim, se a mesma quantidade em moles de alumínio e de metais alcalinos for adicionada à estrutura, o vidro apresentará, teoricamente, unicamente ligações Q<sub>4</sub>, tornando-se estável quimicamente, como pode ser observado na Figura 12. Ao se aproximar da relação molar Al/Na igual a 1 a solubilidade se reduz de forma exponencial<sup>15,27</sup>.

Figura 12 – Silício dissolvido em água a temperatura ambiente versus relação atômica Si:Al em um vidro de silicato de sódio desidratado



Fonte: Dimas et al. (2009)<sup>27</sup>

## 2.2 CIMENTOS À BASE DE SILICATOS

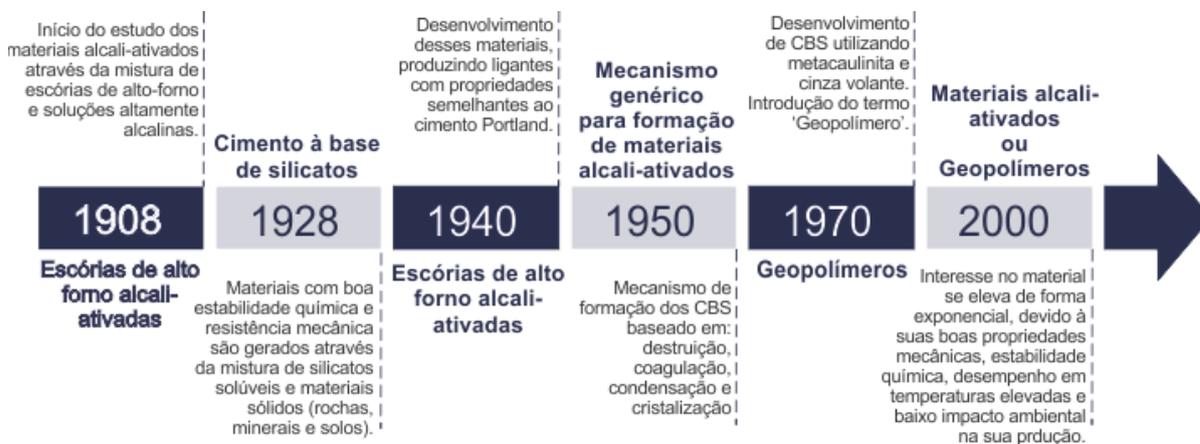
### 2.2.1 Histórico e definição

A definição desses novos ligantes ainda é bastante discutida na literatura e inúmeros termos são utilizados para descrevê-los: “geopolímero”, “materiais álcali-ativados”, “cimentos a base de silicatos (CBS)”, “polímeros minerais”, “polímeros inorgânicos”, “vidros poliméricos inorgânicos”, “cerâmicas álcali-unidas”, “cinzas álcali-ativadas”, “solo-cimentos”, “solo-silicatos”, “ligante SKJ”, “hidrocerâmicas”, “zeocimentos”, “zeocerâmicas”, “vidros de aluminossilicatos sintetizados em baixas temperaturas”, etc.<sup>20,25,28,29</sup>

A Figura 13 apresenta uma linha do tempo que compreende os principais estudos, contribuições e classificações adotadas para esses materiais<sup>20,25,28</sup>.

Neste trabalho, os termos escolhidos foram cimentos à base de silicatos tipo I e tipo II. A adoção desses termos se deve, principalmente, à distinção adotada na década de 1920 para os CBS instáveis (CBS-I) e estáveis (CBS-II) na presença de água. Cabe salientar que ambos os cimentos apresentavam boas propriedades mecânicas e estabilidade química em ambientes ácidos. Neste contexto, considera-se que os geopolímeros e os materiais álcali-ativados sejam definidos como cimentos à base de silicatos do tipo II (baixa solubilidade em água, boa resistência mecânica e elevada resistência aos ataques químicos).

Figura 13 – Linha do tempo representando os principais eventos relacionados ao desenvolvimento dos cimentos à base de silicatos



Fonte: Elaborado pelo autor, com base em dados publicados na literatura<sup>20,25,28</sup>

## 2.2.2 Componentes comumente empregados na produção de CBS

Como mostrado na Figura 13, após a década de 1950 os estudos referentes a estes materiais se concentraram na avaliação do desempenho de CBS produzidos, principalmente, por um precursor sólido (amorfo) e uma solução alcalina<sup>30</sup>.

Dentre os precursores sólidos destacam-se: metacaulinita, cinza volante e escória de alto forno. Esses materiais possuem, de forma geral, silício e alumínio em sua composição química e microestrutura amorfa, originada após um tratamento térmico em temperaturas próximas a 800 °C para a metacaulinita e temperaturas mais elevadas para cinza volante e a escória de alto forno<sup>30</sup>.

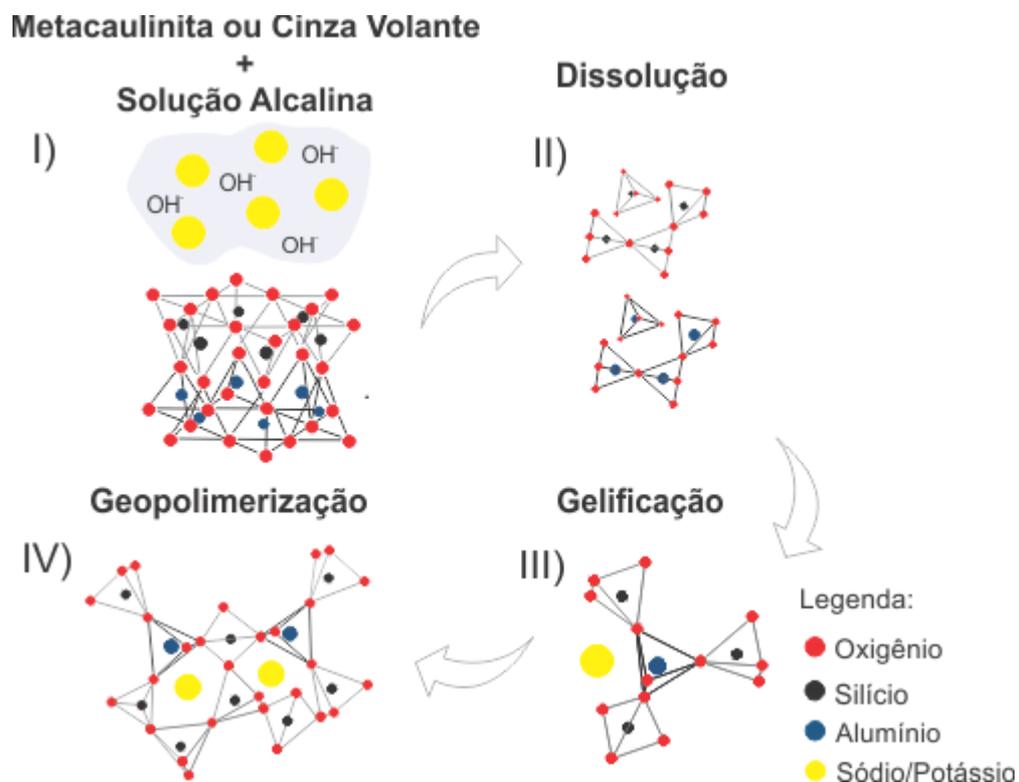
A metacaulinita, apesar de amplamente utilizada para o desenvolvimento do material, mostrou-se pouco atrativa para aplicação em grande escala devido ao elevado custo inerente ao seu processo de produção. Desta forma, grande parte da literatura recente se concentra no estudo da produção de CBS com resíduos como a cinza volante e a escória de alto forno, que são mais baratos e têm também apelo ecológico<sup>30</sup>.

Dentre as soluções alcalinas, destacam-se os silicatos e hidróxidos de sódio e potássio, que são as economicamente mais viáveis. No entanto, como acontece para os precursores sólidos, nas últimas décadas intensificaram-se os estudos e aplicação dos hidróxidos, pois os mesmos possuem vantagens econômicas se comparados aos silicatos.

### 2.2.2 Cinética de formação

Até o presente momento considera-se que a reação de geopolimerização de aluminossilicatos, com baixo teor de cálcio e predominantemente amorfos, ocorre conforme apresentado na Figura 14<sup>31</sup>.

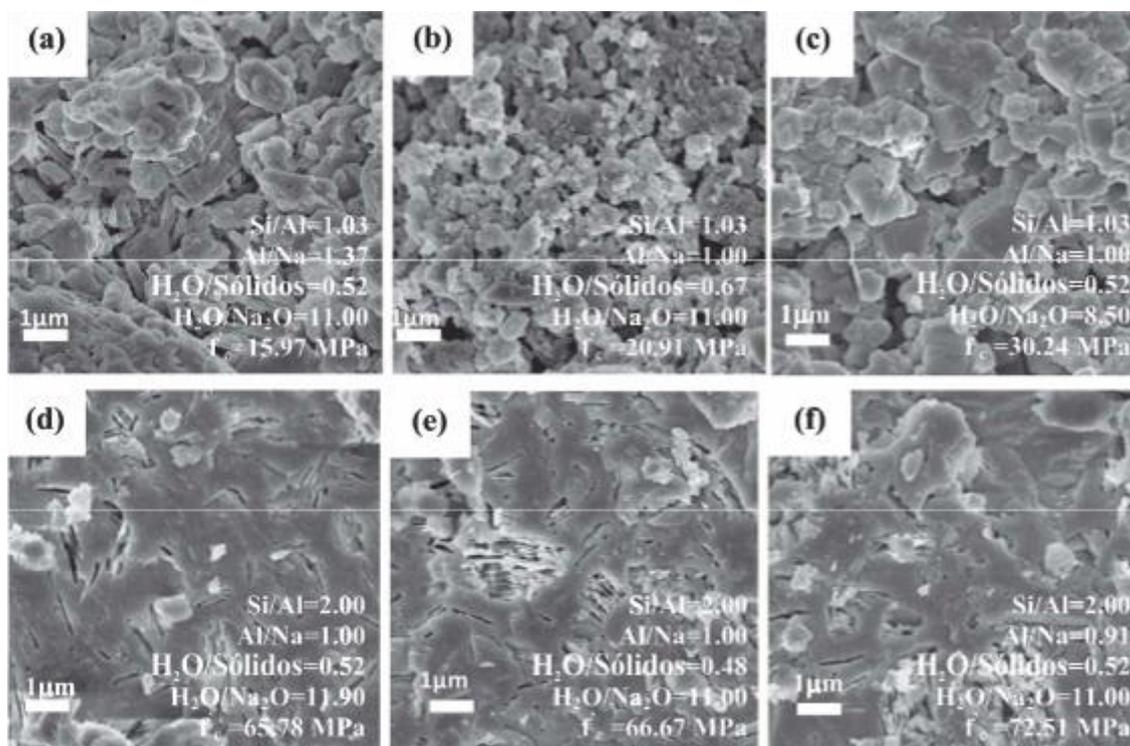
Figura 14 – Proposta da cinética de formação de cimentos à base de silicatos produzidos a partir de materiais amorfos com baixo teor em cálcio



Fonte: Elaborado pelo autor

As micrografias na Figura 15 mostram a diferença na microestrutura de CBS formados por metacaulinita e silicatos solúveis com diferentes composições químicas. Pode-se observar que a estrutura torna-se mais densa apresentando, conseqüentemente, melhor desempenho quando processada em relações atômicas Si:Al próximas a 2, Al:Na próximas a 1 e relações molares  $H_2O:Na_2O$  próximas a 11,00 (Figura 15 (f))<sup>32</sup>.

Figura 15 – Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura de amostras de cimento à base de silicatos produzido com metacaulinita



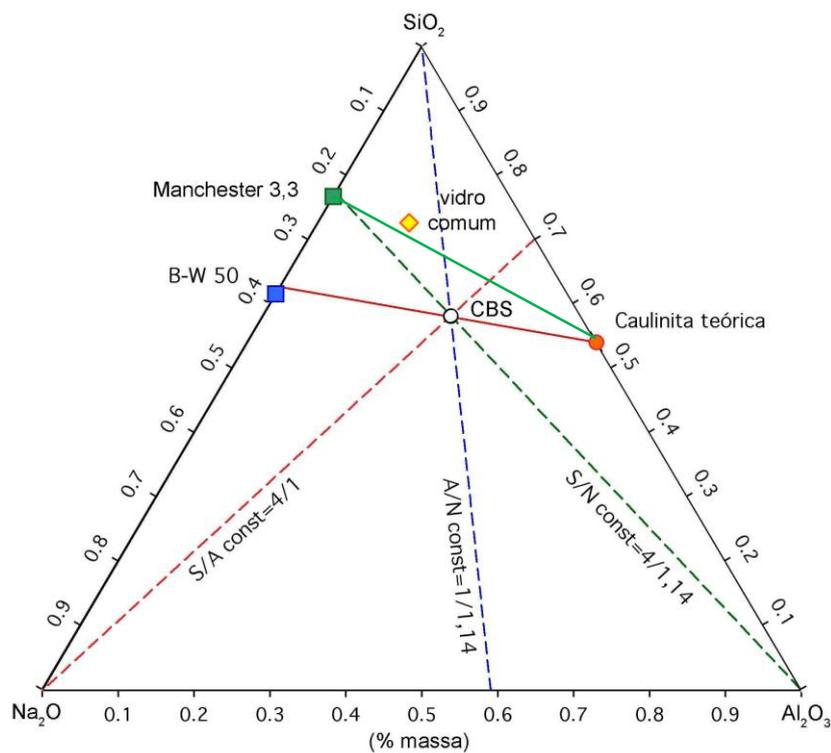
Fonte: Lahoti et al. (2017)<sup>32</sup>

Levando em consideração as teorias de estabilização de vidros, mencionadas no item 2.1.3, pode-se afirmar que a fórmula química (proporções molares) de um geopolímero (CBS) com valores mais altos de propriedades mecânicas (72,51 MPa) se aproxima de  $1,14\text{Na}_2\text{O}:1\text{Al}_2\text{O}_3:4\text{SiO}_2:5\text{H}_2\text{O}$ <sup>20</sup>. A proporção de água será essencialmente ditada pela necessidade de processamento e, quanto mais alta, maiores serão as dificuldades na sua eliminação para se chegar ao CBS consolidado, o que pode causar efeitos negativos sobre seu desempenho mecânico.

Pelas relações entre óxidos se verifica, nomeadamente, que a razão  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  no CBS final (4:1,14 molar ou 3,39 em massa) é, na prática, a observada em vários silicatos de sódio comerciais (Tabela 2), mas bem inferior à apresentada por vidros de sílica soda-cálcicos comuns (~5 em massa, Tabela 1). Já a razão  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}$  (1:1,14 molar ou 1,44 em massa) é muito superior à observada nesses vidros (~0,1 em massa, Tabela 1). A diferença pode ser substancialmente atenuada se os teores em CaO e MgO (Tabela 1) que, tal como a alumina, são óxidos estabilizadores, forem considerados junto com o teor em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (razão ~0,9 em massa).

Conseqüentemente, também a razão  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  é substancialmente mais baixa que a observada no vidro comum. Uma representação gráfica usando um triângulo de composições cujos vértices sejam os três óxidos individuais (Figura 16), não só ilustra claramente essas diferenças como permite calcular as relações entre os materiais usados como matérias-primas, além de tornar claras as limitações do uso dessas matérias-primas.

Figura 16 – Diagrama ternário (em massa) do sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  (N-S-A), mostrando a relação entre a composição do CBS típico e as das matérias-primas usadas



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 16 mostra a localização do silicato comercial Manchester 3,3 Silicato de Sódio Neutro (Tabela 2), praticamente com a mesma relação  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  que o CBS final. Em teoria, portanto, esse CBS poderia ser obtido por reação direta de alumina com aquele silicato de sódio (linha tracejada verde no gráfico). Na Figura estão também marcadas as linhas das relações constantes  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}$ , que se cruzam no ponto correspondente à composição do CBS. Tipicamente, o CBS é preparado a partir de metacaulinita (caulinita desidratada), cuja composição teórica está também assinalada no diagrama da Figura 16. De novo em teoria, a metacaulinita

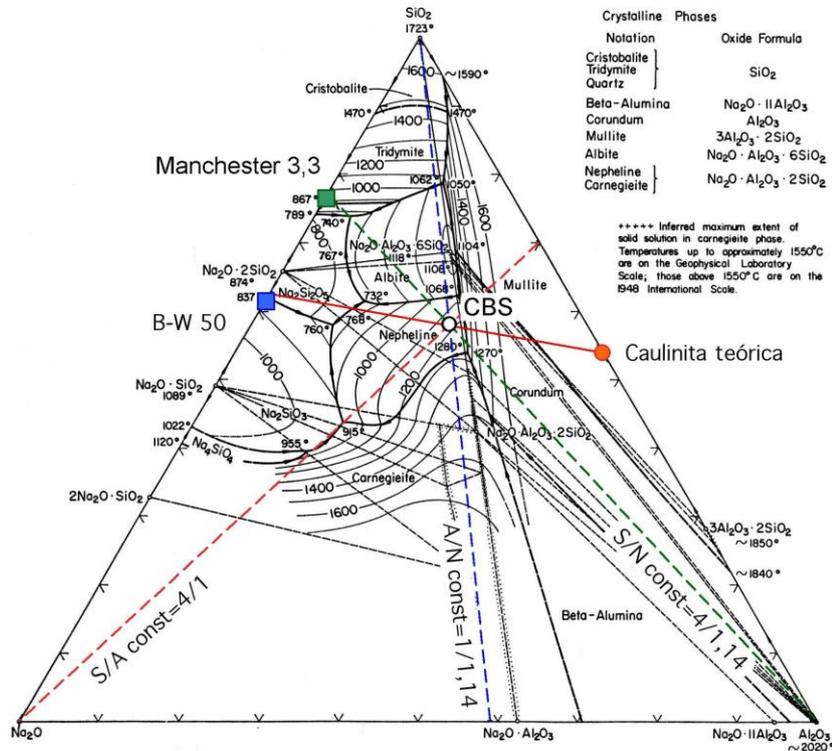
poderia ser usada junto com o silicato comercial Manchester 3,3 Silicato de Sódio Neutro para obter um vidro de composição muito próxima da do vidro comum (linha contínua verde no gráfico).

Partindo do ponto da metacaulinita para chegar ao do CBS, seria necessário adicionar um silicato de sódio com uma relação  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  (lido no extremo oposto da linha vermelha no gráfico) de 1,68 em massa (1,73 molar). Mais uma vez, esta relação se aproxima das observadas comercialmente, por exemplo no silicato PQ-Corporation B-W 50 (Tabela 2). Esse resultado também explica a necessidade da adição, na preparação do CBS a partir de silicatos mais ricos em sílica, de uma outra fonte de sódio, geralmente o hidróxido.

De acordo com a representação gráfica, as proporções a usar seriam (calculadas sobre a linha contínua vermelha) próximas de 55 %m de metacaulinita e 45 %m daquele silicato de sódio (excluindo água), presumindo solubilização completa da metacaulinita. Tomando como referência o silicato comercial B-W 50 (Tabela 2), com 42,5 %m de  $(\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O})$ , as proporções das matérias-primas seriam aproximadamente de 34 %m de metacaulinita e 66 %m de solução de silicato de sódio. Nessa mistura seria obtida uma razão molar  $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O} = 11,8$ , tal como encontrado experimentalmente<sup>32</sup>.

A Figura 17 (sobreposição do diagrama da Figura 16 no diagrama de equilíbrio de fases do sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>24</sup>) ilustra o efeito de um tratamento térmico do CBS: após a eliminação da água, o início de fusão ocorreria a 732 °C e a fusão completa a ~1150 °C. As fases cristalinas formadas entre essas temperaturas seriam a albita e a nefelina.

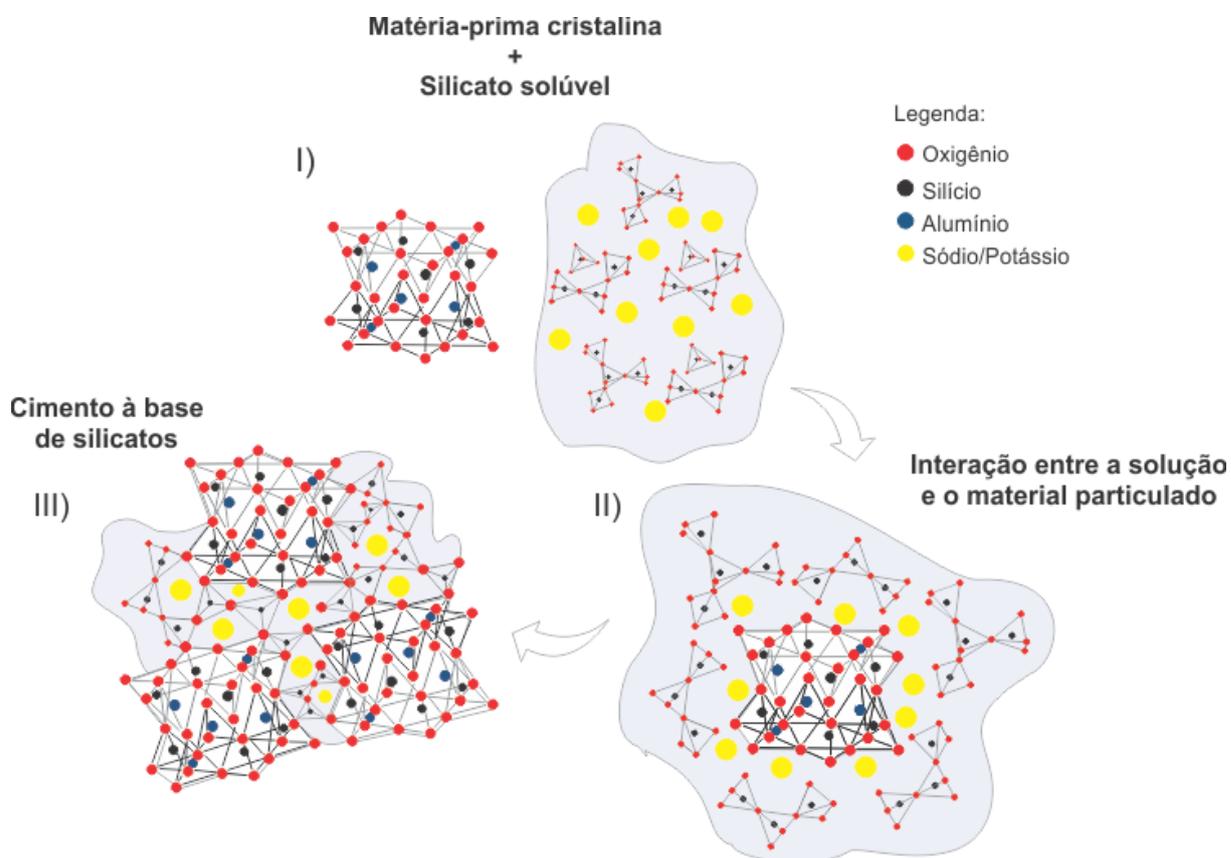
Figura 17 – Diagrama de equilíbrio de fases (em massa) do sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  (N-S-A), mostrando a composição do CBS típico e as das matérias-primas usadas



Fonte: Elaborado pelo autor, adaptado de Levin et al. (1974), Figura 501<sup>24</sup>

No entanto, em materiais pouco susceptíveis à dissolução, como é o caso de materiais com estruturas cristalinas mais estáveis, pode-se assumir que a reação de geopolimerização ocorre apenas de forma superficial, resultando em um material compósito formado por fases não dissolvidas e um gel ligante<sup>27</sup>. A Figura 18 mostra como poderia ocorrer a reação de geopolimerização quando utilizadas matérias-primas com essas características.

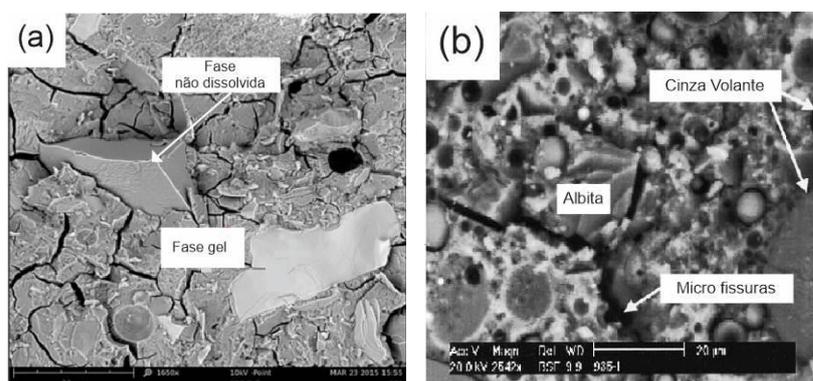
Figura 18 – Cimentos à base de silicatos produzidos a partir de materiais com estrutura predominantemente cristalina e baixo teor de cálcio



Fonte: Elaborado pelo autor

As diferenças entre os modelos propostos podem ser observadas na microestrutura dos CBS formados através dos diferentes mecanismos, como mostram as micrografias da Figura 19.

Figura 19 – Microestrutura de CBS formados por rochas graníticas (a) e albita em conjunto com cinza volante e caulinita (b)



Fonte: (a) Noubissié et al. (2016)<sup>33</sup>; (b) Xu et al. (2002)<sup>34</sup>

### 2.2.3 Desempenho de CBS produzidos com matérias-primas cristalinas

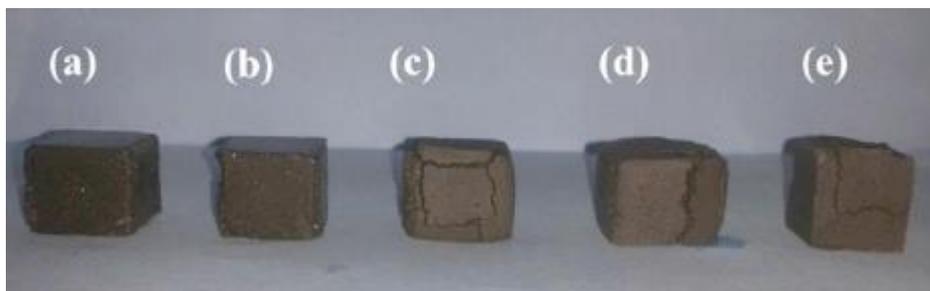
A utilização de lama vermelha, cinzas volantes, minerais, rochas, e outros materiais de estrutura predominantemente cristalina para a elaboração de CBS tem sido estudada por diversos autores nas últimas décadas<sup>34,35,44-53,36-43</sup>. Foi possível elaborar CBS com resistência à compressão de até 18 MPa, sem a realização de nenhum tratamento especial sobre a matéria-prima<sup>36</sup>.

Entretanto, a utilização dessas matérias-primas cristalinas sem nenhuma espécie de tratamento é pouco explorada. Processos como a fusão alcalina (exposição a temperaturas elevadas na presença de hidróxido de sódio)<sup>38,43,53</sup>, ativação mecânica (redução do tamanho de partícula)<sup>41,42,54-57</sup> e ativação térmica (exposição a temperaturas elevadas)<sup>42,57,58</sup>, são utilizados para elevar a reatividade desses materiais. Além disso, esses materiais ainda podem ser utilizados em conjunto com materiais mais reativos como, por exemplo, caulim<sup>34,35</sup>, metacaulinita<sup>48,49</sup>, sílica amorfa, cinza volante<sup>34,40,45,46,50-52</sup>, cinza de casca de arroz<sup>59,60</sup> e fragmentos de vidros<sup>47</sup>. Essas formulações alternativas tornam o CBS mais resistente mecanicamente, atingindo resultados próximos aos dos CBS produzidos com matérias-primas convencionais.

De uma forma geral, contudo, CBS produzidos com matérias-primas alternativas são afetados negativamente pela exposição à água, desenvolvendo fissuras ou perda de desempenho mecânico<sup>33,61-63</sup>. O processo de fusão alcalina, por exemplo, apesar de ser um processo eficiente sob o ponto de vista mecânico, introduz uma grande porção de álcalis, o que prejudica a estabilização e a resistência hidrolítica e, por isso, aumenta a solubilidade dos CBS. A Figura 20 mostra o efeito da exposição à água em CBS produzidos a partir de rochas pelo processo de fusão alcalina<sup>33</sup>.

Em adição à análise qualitativa de estabilidade, mostrada na Figura 20, a estabilidade dos CBS já foi avaliada de diferentes formas após a exposição à água: diferença de massa<sup>40,61</sup>, perda de resistência mecânica<sup>40,58</sup> e análise dos elementos químicos lixiviados<sup>40,58,64-67</sup>. De maneira geral, as amostras que apresentaram redução nos valores das propriedades mecânicas após o contato com água também apresentam elevada lixiviação de sódio, o que indica excesso de sódio na composição dos CBS<sup>64</sup>.

Figura 20 – CBS produzidos a partir de rochas graníticas pelo processo de fusão alcalina com teores crescentes de sódio de (a) a (e), após 60 dias de imersão em água

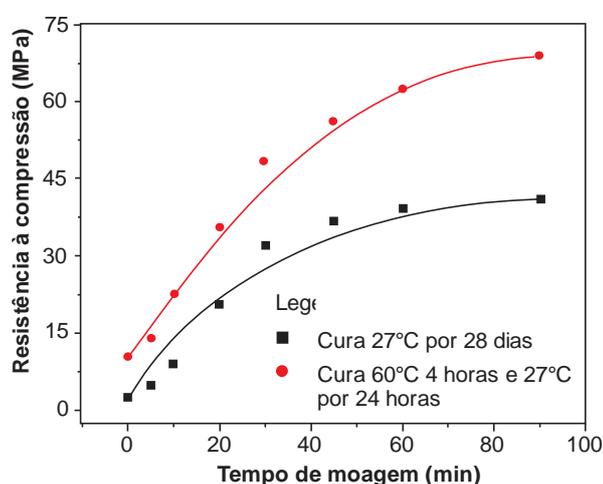


Fonte: Noubissié et al. (2016)<sup>33</sup>

A avaliação da solubilidade dos materiais em contato com água à temperatura ambiente, porém, é um processo lento que demanda meses para que o seu efeito seja percebido. Uma alternativa para acelerar esse processo é a utilização de água com temperatura de 100 °C. Esse processo é um dos mais agressivos aos CBS e permite avaliar a estabilidade de CBS em poucas horas<sup>20</sup>.

O processo de ativação mecânica mostrou-se muito efetivo na produção de CBS à base de cinzas volantes pouco reativas, pois a reatividade dessas matérias-primas aumenta significativamente quando utilizadas partículas com mediana de tamanho inferior a 5-7  $\mu\text{m}$ <sup>55</sup>. Afirma-se que materiais ultrafinos passam a fazer parte da matriz geopolimérica através de reações na sua superfície<sup>20</sup>. Essa elevação na reatividade causa diretamente acréscimo nos valores das propriedades mecânicas do material, conforme mostrado na Figura 21<sup>55</sup>.

Figura 21 – Efeito do tempo de moagem vibratória na resistência à compressão de CBS obtidos a partir de cinza volante



Fonte: Kumar e Kumar (2011)<sup>55</sup>



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O item de materiais e métodos deste trabalho foi dividido em quatro subitens. Inicialmente, apresentam-se as características e propriedades dos materiais utilizados. Em seguida, é descrito o processo de produção/modificação das matérias-primas e sua caracterização. No terceiro subitem são apresentados os métodos de processamento e proporções utilizadas na produção dos CBS. Por fim, descrevem-se os métodos de caracterização dos CBS produzidos.

#### 3.1 MATERIAIS

Neste trabalho foi utilizada uma rocha ígnea extrusiva coletada na região nordeste do Rio Grande do Sul. As amostras foram coletadas diretamente na jazida após processamento primário em moinho de mandíbulas e foram armazenadas em sacos plásticos e transportadas até o Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC). Para estudos comparativos, foi utilizada a metacaulinita (M) MetaMax (BASF). A Tabela 3 apresenta a composição química expressa nos principais óxidos identificados por fluorescência de raios X (FRX) e a composição mineralógica tal como obtida por difração de raios X (DRX), para a rocha e a metacaulinita.

Tabela 3 – Composição química (FRX) e mineralógica (DRX) da rocha e da metacaulinita.

Material	Composição química (%m)											Composição mineralógica
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.F.	
Rocha	51,7	16,6	10,2	10,6	5,3	1,1	2,3	1,1	0,2	0,2	1,0	quartzo; plagioclásio; piroxênio; esmectita
Metacaulinita	51,2	45,6	0,4	-	0,4	0,1	-	1,1		0,5	-	amorfa

Fonte: IMC. Comunicação interna

As propriedades dos silicatos de sódio comerciais utilizados são as descritas na Tabela 4 (informações fornecidas pelos fabricantes para os lotes utilizados).

Tabela 4 – Propriedades do lote das soluções de silicato de sódio comerciais utilizadas

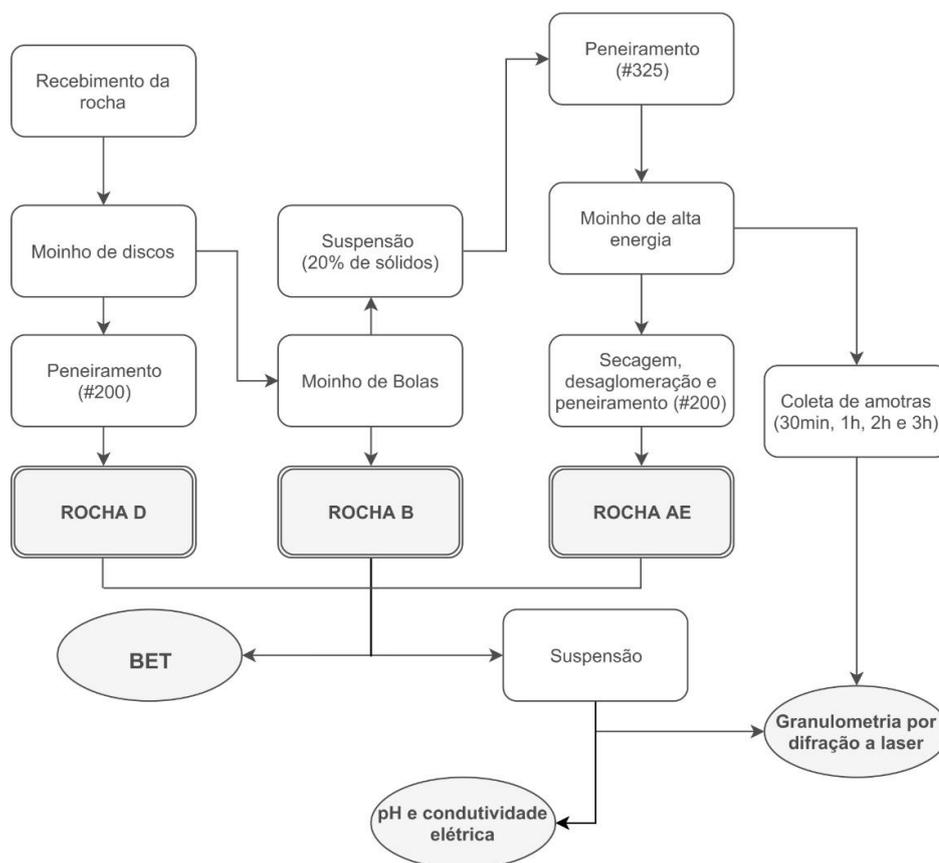
	SS 2,4 (H100RH, PQ-Corporation)	SS 3,3 (Silicato de sódio neutro, Manchester)
Na <sub>2</sub> O (%)	12,53	8,44
SiO <sub>2</sub> (%)	29,59	27,75
Concentração Total (%)	42,12	36,19
Relação mássica SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O	2,36	3,3
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,482	1,375
Viscosidade (Pa.s)	0,160	0,119
Teor em Fe (ppm)	49,83	-

Fonte: PQ-Corporation e Manchester

### 3.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

O processamento e caracterização da rocha usada como matéria prima ocorreu conforme mostrado na Figura 22. A metacaulinita foi usada tal como fornecida.

Figura 22 – Fluxograma do processamento e caracterização da rocha



Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.2.1 Moagem e preparação da rocha

A rocha foi recebida após britagem com dimensões superiores a 4,75 mm. O material foi moído em moinho de disco (*Astecma*, modelo *Disk Mill 200*) com abertura de ~4,75 mm. Após essa moagem a amostra foi denominada de areia. Após peneiramento, o pó da fração passante na peneira com abertura de 75 µm (#200) foi utilizado para produção de cimentos à base de silicatos e foi denominado como amostra “Disco (D)”.

A areia foi moída a seco em moinho de bolas revestido em alumina (*Marconi*, modelo *MA500*). O jarro de moagem, com 5,2 L, foi preenchido com 1 kg de areia e 2 kg e 4 kg de esferas de alumina de 20 e 40 mm, respectivamente. A moagem foi realizada por 20 horas a uma velocidade de rotação de 71 rpm. O pó obtido foi denominado como amostra “Bolas (B)”.

Para moagem no moinho de alta energia (AE), foi preparado 1,5 L de suspensão aquosa com 20 %m do pó da amostra B passante em peneira com abertura de 45 µm (#325). Essa suspensão foi titulada com solução de NaOH com concentração de 1 mol/L (*Dinâmica, contemporânea*) e o pH monitorado com pHmetro de bancada com eletrodo de prata (*InoLab* modelo *pH 720*) e homogeneizada por 4 h em agitador de bancada (*IKA*, modelo *BBB*), até atingir pH 11. A elevação do pH tem como objetivo principal a estabilização da suspensão evitando que haja aglomeração e decantação durante e após a moagem.

A suspensão foi então moída num moinho de alta energia (*Netzsch*, modelo *Labstar LS01*) com câmara de 0,6 L preenchida até 75 %vol com esferas de zircônia de 400 µm. A velocidade de rotação utilizada foi de 4000 rpm, o que corresponde a uma velocidade tangencial de 16,8 m/s. Amostras foram coletadas após tempos de moagem de 30 minutos, 1, 2 e 3 horas para análise da distribuição de tamanhos das partículas.

A suspensão resultante da moagem de AE foi seca em estufa a 110 °C por três dias, desaglomerada com auxílio de almofariz e pistilo, e posteriormente peneirada em peneira com abertura de 75 µm. O pó obtido foi denominado como amostra “Alta Energia (AE)”.

### 3.2.2 Caracterização física e química dos materiais sólidos

#### 3.2.2.1 Determinação da distribuição granulométrica por Peneiramento

A areia foi caracterizada inicialmente por peneiras. O ensaio foi realizado utilizando as peneiras com abertura de: 1,000 mm, 0,850 mm, 0,710 mm, 0,600 mm, 0,500 mm, 0,425 mm, 0,250 mm, 0,212 mm, 0,180 mm, 0,150 mm, 0,125 mm, 0,106 mm, 90  $\mu\text{m}$  e 75  $\mu\text{m}$  (*Didática SP*). A separação das frações correspondentes a cada peneira foi realizada através da vibração do conjunto de peneiras em mesa vibratória (*Servitech, Vibrotech CT-025*) por 5 minutos. Após esse procedimento, a massa de cada fração foi determinada utilizando uma balança (*Shimadzu, UX620H*) com precisão de 0,001 g.

#### 3.2.2.2 Determinação do tamanho de partícula por difração a Laser

A análise e determinação da distribuição do tamanho de partícula (DTP) das amostras de rocha (D, B e AE) e metacaulinita (M) foi realizada pela técnica de difração de raios laser (*Fritsch* modelo *Analissette 22*). Para estas análises foram preparadas suspensões aquosas com 10 %m de sólidos em pH 11 com auxílio de solução de NaOH com concentração de 1 mol/L. A dispersão das partículas ocorreu através de agitação em misturador mecânico (*IKA*, modelo *RW20*) com velocidade de rotação de 65 rpm por um minuto e posterior agitação com velocidade de 610 rpm por 4 minutos.

Foram preparadas três suspensões para cada amostra de rocha nas mesmas condições (medidas em triplicata). O modelo de Fraunhofer foi utilizado para determinação da DTP. Na cuba de análise do equipamento foi utilizada agitação mecânica máxima sem ultrassom. Para diluição da amostra até ajustar a concentração ótica ideal para medição, foi utilizada solução em pH 11 elaborada com solução de NaOH com concentração de 1 mol/L.

Os tempos e os métodos de dispersão utilizados nesta etapa tiveram como objetivo replicar as condições nas quais as partículas serão submetidas ao processamento das formulações dos CBS.

### 3.2.2.3 Determinação da área superficial das partículas

A área superficial das amostras de metacaulinita (M) e das amostras de rocha (D, B e AE) foi determinada através da teoria de adsorção multimolecular, denominada BET (Brunauer, Emmett e Teller). O equipamento utilizado foi o *Quantachrome NovaWin* do Laboratório de Energia e Processos da UCS. Para realização das análises utilizou-se aproximadamente 1 g de pó de cada amostra. As amostras foram preparadas com um tempo de degaseificação de 4 h a uma temperatura de 380 °C, sob vácuo. Para a análise foi utilizado nitrogênio (N<sub>2</sub>). Utilizaram-se 5 pontos de adsorção, com três medidas por ponto. As médias dos valores obtidos para cada ponto foram utilizadas para construir o gráfico que possibilitou a determinação da área superficial. O tempo total de ensaio variou de 44 a 51 minutos e foi realizado em triplicata para as amostras B, D e M e quatro vezes para a amostra AE.

### 3.2.2.5 Determinação de condutividade elétrica e pH das matérias-primas em suspensão

Para análise do pH e condutividade elétrica foram preparadas suspensões com 20 %m de sólidos e com água *Milli-Q* (0,3-0,5 μS/cm) para as amostras de rocha (D, B, AE) e metacaulinita (M). Essas suspensões foram homogeneizadas em frascos contendo esferas de alumina de 10 mm de diâmetro por 6 horas em gira-moinho com velocidade de rotação de 71 rpm. As medidas de condutividade elétrica e pH foram realizadas utilizando os equipamentos da marca WTW *Inolab*, modelo *Cond 720* e *pH 720*, respectivamente.

## 3.3 PROCESSAMENTO DOS CIMENTOS À BASE DE SILICATOS

### 3.3.1 Proporções utilizadas

Como observado no subitem 2.2.2, a proporção de materiais utilizada para produção de CBS com metacaulinita tipicamente se aproxima de 1,14Na<sub>2</sub>O:1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:4SiO<sub>2</sub>:5H<sub>2</sub>O<sup>20</sup>. Neste trabalho, considerando a metacaulinita *MetaMax* e o silicato de sódio indicado na Tabela 2 como H100RH, com as composições indicadas respectivamente nas Tabela 3 e Tabela 4 (SS 2,4 com relação

mássica  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=2,36$ ), tentou-se reproduzir aquela composição de CBS, o que resultou nos valores indicados na Tabela 5 e nas relações atômicas  $\text{Si}:\text{Al} = 2,17$  ( $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  molar = 4,35) e  $\text{Al}:\text{Na} = 1$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}$  molar = 1), e molar  $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O} = 15,91$ .

Tabela 5 – Quantidades de materiais utilizados na formulação de CBS com metacaulinita

Amostra	Mat. Particulado (g)	Mat. Particulado		Solução de silicato de sódio			razão CBS (molar)			
		$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	(g)	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	Água	$\text{Si}:\text{Al}$	$\text{Al}:\text{Na}$	$\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$
CBS-M	2,4			221,84	65,64	27,80	128,40	2,17	1	15,91
	3,3	100	51,2	45,6	258,20	71,65	21,79	164,76	2,29	1,27

Fonte: Elaborado pelo autor

A relação molar  $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O} = 15,91$  resultou de se ter optado por utilizar o silicato de sódio tal como fornecido. Optou-se por não modificar previamente o silicato, retirando ou adicionando água ou outros componentes, como por exemplo, o hidróxido de sódio, para não alterar as características comerciais do material, facilitando que essa mistura possa ser replicada em escala industrial.

Avaliou-se também a influência da quantidade de  $\text{Na}_2\text{O}$  nas propriedades do material. Para tal substituiu-se o silicato de sódio por outro com uma relação  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  mais alta e maior teor em água, referido na Tabela 2 como Manchester Silicato de Sódio Neutro (lote indicado na Tabela 4 como SS 3,3) mantendo constante a quantidade de óxidos ( $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ ) presentes no silicato. A Tabela 5 apresenta também as proporções utilizadas e as relações  $\text{Si}:\text{Al}$ ,  $\text{Al}:\text{Na}$  e molar  $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$  na mistura final desse CBS.

Depois de calculadas as misturas com metacaulinita nessas proporções, determinou-se a área superficial correspondente, que representa  $1910,4 \text{ m}^2$  para 100 g de metacaulinita. Posteriormente, nas composições com pó de rocha em várias granulometrias, foi utilizada em cada caso a quantidade de pó correspondente à mesma área superficial da metacaulinita.

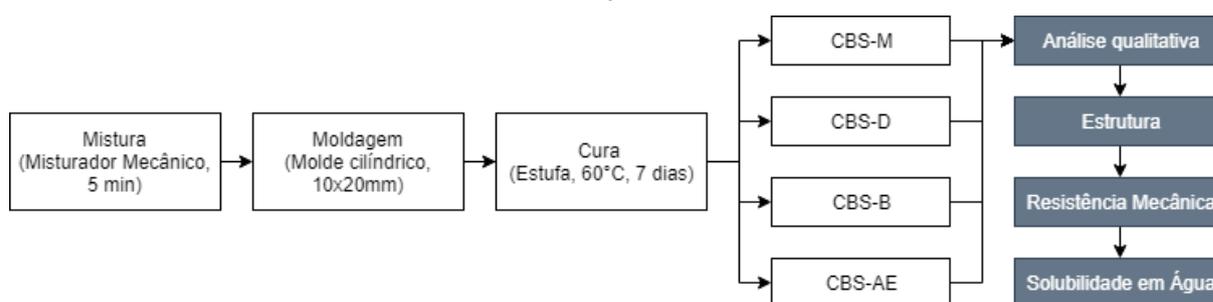
### 3.3.2 Processamento convencional

A Figura 23 mostra as etapas de processamento e caracterização dos CBS pelo método convencional, geralmente apresentado na literatura. Neste método realiza-se a mistura das matérias-primas em um agitador mecânico por 5 minutos. De

seguida, a mistura resultante é vertida em moldes cilíndricos de aproximadamente 10 x 20 mm (diâmetro x altura). Esses moldes são selados com um filme plástico e mantidos em estufa a 60 °C por 7 dias. Posteriormente, uma parcela dos corpos de prova foi desmoldada e deixada à temperatura ambiente até a avaliação qualitativa.

A outra parcela de corpos de prova foi mantida em estufa e a temperatura elevada para 80 °C e posteriormente para 110 °C para retirada gradual da água. No entanto, como se poderá observar no subitem 4.4.1, essa forma de processamento não resultou em corpos de prova íntegros para posterior caracterização, mesmo após a secagem a 110°C. Dessa forma, optou-se pela criação de uma nova rota de processamento, descrita no subitem 3.3.3, a seguir.

Figura 23 – Fluxograma da metodologia utilizada para processamento convencional e caracterização dos CBS

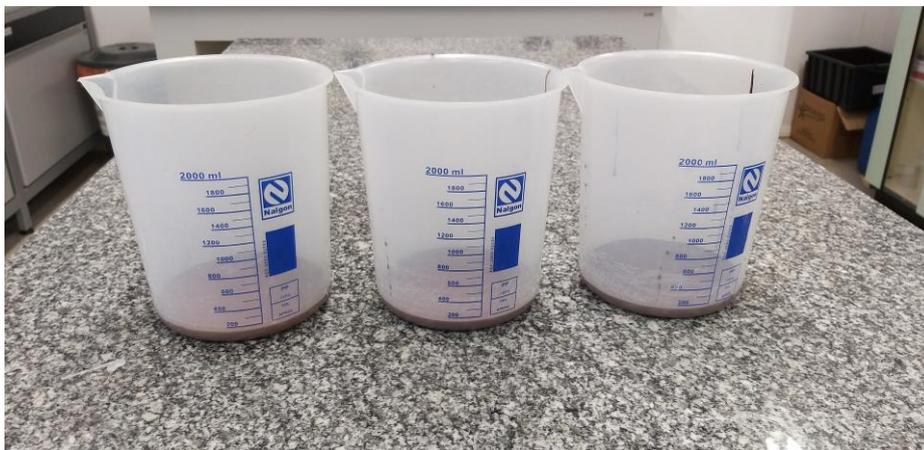


Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.3.3 Processamento alternativo

Neste método de processamento procura-se mitigar os efeitos prejudiciais causados pela saída de grandes porções de água da estrutura do material durante o tratamento térmico. Esse método consiste em processar o material pelo método convencional (apresentado no subitem 3.3.2) e, sem a etapa de moldagem e o tratamento térmico a 60 °C, levá-lo diretamente em um recipiente plástico para um tratamento térmico à temperatura de 110 °C até que haja constância de massa, conforme ilustrado na Figura 24.

Figura 24 – Material processado pelo método convencional em recipientes plásticos



Fonte: Elaborado pelo autor

Nesta etapa também foram preparadas amostras de silicatos de sódio (SS 2,4 e SS 3,3) de modo a perceber a influência das partículas nas propriedades do material. Dessa forma, os silicatos de sódio tal como recebidos dos fabricantes (Manchester e PQ-Corporation) passaram pelo mesmo processamento que os CBS.

Após o tratamento a 110 °C, o material é submetido a um processo de moagem em moinho de disco e é coletada a fração abaixo de 250  $\mu\text{m}$ . Ao pó recolhido é adicionada uma pequena quantidade de água (6% em relação à massa seca, tal como recomendado para pós cerâmicos que serão conformados por prensagem a seco <sup>68</sup>) e o mesmo é colocado em um pequeno saco plástico. A distribuição da água pelo material é realizada por agitação manual durante cerca de 10 minutos. Após esse procedimento o saco plástico é selado com a utilização de fita plástica e permanece hermeticamente fechado durante 24 horas.

Passadas as 24 horas, o material é prensado uniaxialmente com pressão de 100 MPa (~1 kbar), formando discos de aproximadamente 20 x 2 mm. Esses discos passam por um tratamento térmico em estufa com três etapas, 45, 60 e 110 °C. O material permanece em cada uma das etapas até que atinja constância de massa. Posteriormente, os discos secos são levados ao forno para um tratamento térmico a uma velocidade de aquecimento de 3 °C/min até à temperatura de 620 °C à qual permanecem por 1 hora, seguido de resfriamento com a mesma velocidade. Esse método de processamento está resumido na Figura 25 e fundamentado no modelo cinético apresentado no subitem 4.4.2.



Essa análise foi conduzida em cada uma das amostras antes do tratamento térmico, ou seja, após a mistura por 5 minutos em agitador mecânico. Para isso, foram preparados aproximadamente 20 g de cada CBS estudado e ~50 mg foram retirados para as análises. Como o material perde massa mesmo em temperatura ambiente, tomou-se o cuidado para iniciar o ensaio 15 minutos após a mistura em todos os casos.

Os ~50 mg coletados foram colocados em cadinho de platina e determinou-se a massa em 5 medidas consecutivas em balança analítica *Shimadzu AUW220D*, com resolução de  $1 \cdot 10^{-5}$  g. As amostras foram, posteriormente, avaliadas em uma faixa de temperatura de 25 a 1200 °C a uma velocidade de aquecimento 10 °C/min em atmosfera oxidante (ar sintético, 80% N<sub>2</sub> e 20% de O<sub>2</sub>). O ensaio foi realizado, seguindo a norma DIN 51 006, no Instituto de Materiais Cerâmicos (UCS).

### 3.4.3 Microestrutura

A microestrutura da superfície polida dos discos de CBS foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (*Tescan*, modelo *Mira 3*). Os discos de CBS, após o tratamento térmico a 110 e 620 °C, foram embutidos em resina poliéster e polidos utilizando a politriz com álcool como lubrificante (para evitar a solubilização do silicato de sódio), colocados sobre fita de carbono (*Scott*) e recobertos com carbono (*Denton Vacuum*). A distribuição dos elementos químicos foi avaliada por espectroscopia por dispersão de energia (EDS\*). Os ensaios foram realizados no LCMIC da Universidade de Caxias do Sul.

### 3.4.4 Alterações de fases e estrutura cristalina

As amostras para análise por difração de raios X (DRX) foram moídas, utilizando micronizador com cilindros de ágata no Instituto de Materiais cerâmicos (UCS). Posteriormente, as análises do pó foram realizadas em difratômetro de raios X *Brucker D8 Advance*, utilizando um porta amostras de silício. Os parâmetros empregados na análise foram: radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056$  Å), a 40 kV e 30 mA, varredura  $10^\circ < 2\theta < 100^\circ$ , passo de  $0,05^\circ$  e tempo de aquisição de 4 s. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC).

---

\* EDS: refere-se à designação em inglês *Energy Dispersion Spectroscopy*

Com estas análises pretendeu-se unicamente detectar alguma alteração de fases após os tratamentos térmicos realizados e, por isso, não foi quantificado o percentual de fase amorfa e nem identificadas as fases cristalinas presentes no material.

### 3.4.5 Propriedades mecânicas

A resistência mecânica dos corpos de prova (discos de aproximadamente 20 x 2 mm) obtidos pelo método de processamento alternativo foi avaliada em flexão biaxial através do ensaio *Ball on Three Balls* (B3B). Foram testados corpos de prova secos (após o processamento alternativo) e úmidos. Os corpos de prova úmidos são os que foram expostos ao contato com água durante 7 dias, de acordo com o procedimento descrito no subitem 3.4.6.

A avaliação dos corpos de prova úmidos teve por objetivo observar o efeito da presença de água nas propriedades mecânicas do material pois, mesmo apresentando boa estabilidade química, é possível que a hidratação das amostras provoque um decréscimo na resistência mecânica.

A tensão de ruptura foi determinada através da equação (2), considerando um coeficiente de Poisson de 0,2 com esferas de carbetto de silício de 12,7 mm de diâmetro. A Figura 26 esquematiza o aparato utilizado.

$$\sigma_{\max} = f \cdot \frac{F}{t^2} \quad (2)$$

Na equação (2) tem-se:

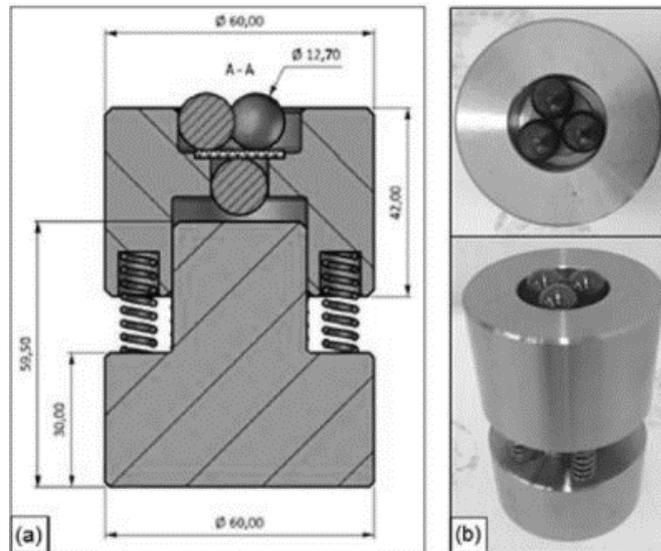
F = Força aplicada sobre a amostra, N;

t = Espessura da amostra, mm;

f = Fator adimensional obtido por elementos finitos;

$\sigma_{\max}$  = tensão de ruptura, N/mm<sup>2</sup> (MPa).

Figura 26 – Aparato para realização do ensaio B3B



Fonte: Adaptado de Echeverrigaray (2016)<sup>69</sup>

O fator  $f$  depende do diâmetro das esferas e do da amostra, e das características do material ensaiado. Como não foi possível realizar análises para determinação precisa deste fator neste trabalho, obteve-se o mesmo caso a caso através da equação (3), levando em consideração as constantes  $c_0, c_1, c_2, c_3, c_4, c_5, c_6$  apresentadas por Börger et al.<sup>70</sup>, para um coeficiente de Poisson de 0,2.

$$f\left(\frac{t}{R}, \frac{Ra}{R}, \nu\right) = c_0 + \frac{c_1 + c_2 * \frac{t}{R} + c_3 * \left(\frac{t}{R}\right)^2 + c_4 * \left(\frac{t}{R}\right)^3}{1 + c_5 * \frac{t}{R}} * \left(1 + c_6 * \frac{Ra}{R}\right) \quad (3)$$

Onde:

R = Raio da amostra;

$$Ra = \frac{2\sqrt{3}}{3} * Rb;$$

Rb = Raio da esfera, mm.

$\nu$  = Coeficiente de Poisson

$c_0, c_1, c_2, c_3, c_4, c_5, c_6$  = são determinadas em função de  $\nu$ , conforme a

Tabela 6.

Tabela 6 – Coeficientes em função do coeficiente de Poisson para cálculo da resistência à flexão B3B

	$\nu=0.2$	$\nu=0.25$	$\nu=0.3$
c0	-12,354	-14,671	-17,346
c1	15,549	17,988	20,774
c2	489,2	567,22	622,62
c3	-78,707	-80,945	-76,879
c4	52,216	53,486	50,383
c5	36,554	36,01	33,736
c6	0,082	0,0709	0,0613

Fonte: adaptado de Börger et al (2004)<sup>70</sup>

### 3.4.6 Estabilidade química dos corpos de CBS em água – 25°C

A estabilidade química dos corpos de prova de CBS foi avaliada por ensaio de solubilidade em água (Figura 27). Os corpos de prova de CBS foram imersos em água *Milli-Q* à temperatura ambiente por uma semana. A condutividade elétrica da água foi monitorada a cada 12 h (quando possível) utilizando o condutivímetro *WTW Inolab Cond 720* (precisão de  $\pm 0,5\%$ ).

Figura 27 – Ensaio para determinação da solubilidade em água a 25 °C



Fonte: Elaborado pelo autor

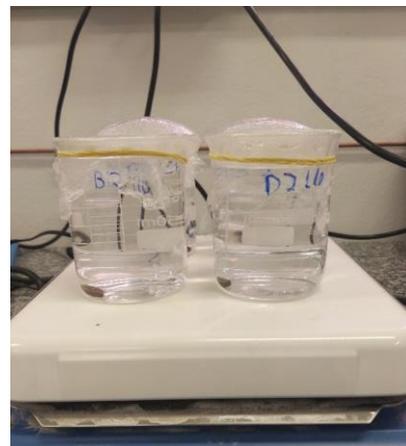
### 3.4.7 Estabilidade química dos corpos de CBS em água – 100°C

A estabilidade química dos corpos de prova de CBS obtidos pelo método alternativo foi avaliada em uma condição mais agressiva através da imersão de um fragmento das amostras (aproximadamente 0,5 g) em água à temperatura de 100 °C (Figura 28). Avaliou-se a perda de massa ocorrida após um período de 2 horas.

Figura 28 – Ensaio para determinação da solubilidade em água a 110 °C, amostra antes do ensaio (a) e durante o ensaio (b)



(a)



(b)

Fonte: Elaborado pelo autor

## 4 RESULTADOS

Os resultados estão divididos em três subitens. O primeiro trata da produção e caracterização das partículas de rocha que serviram como matéria-prima na produção dos CBS. O segundo subitem trata dos resultados e conclusões obtidos após o estudo preliminar. Neste item é proposto um novo modelo cinético para formação dos CBS produzidos com matérias-primas cristalinas, além de ser explicada a necessidade de utilização do método de processamento alternativo. O terceiro subitem trata da avaliação das propriedades físicas e químicas dos CBS e SS obtidos pelo método de processamento alternativo.

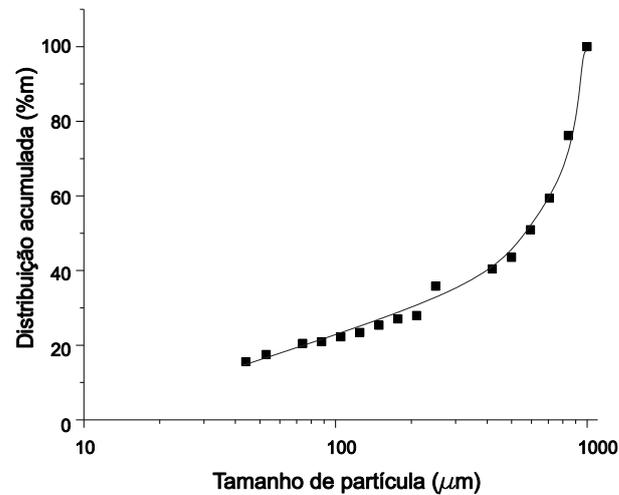
### 4.1 PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Neste item é apresentado o comportamento e características das partículas de rocha quando submetidas a três diferentes processos de moagem. Pode-se perceber que é possível, após 30 minutos de moagem em moinho de alta energia, produzir partículas com área superficial semelhante à de matérias-primas comumente utilizadas na produção de CBS.

#### 4.1.1 Moagem em moinho de disco

A Figura 29 apresenta a distribuição granulométrica (DTP) obtida após o processamento da rocha basáltica em moinho de disco. Essa moagem gerou partículas com dimensões semelhantes à de areias de britagem comercialmente utilizadas para a produção de concretos e argamassas, com teores de finos  $<75 \mu\text{m}$  de 17,5 %m. Desta forma, o procedimento de moagem de disco se aproxima da situação encontrada no mercado<sup>5</sup>. Como referido no item 3.2.1, apenas a fração abaixo de  $75 \mu\text{m}$  foi usada para a confecção de CBS, designada por rocha D.

Figura 29 – Distribuição acumulada de tamanhos de partícula da rocha após moagem em moinho de disco

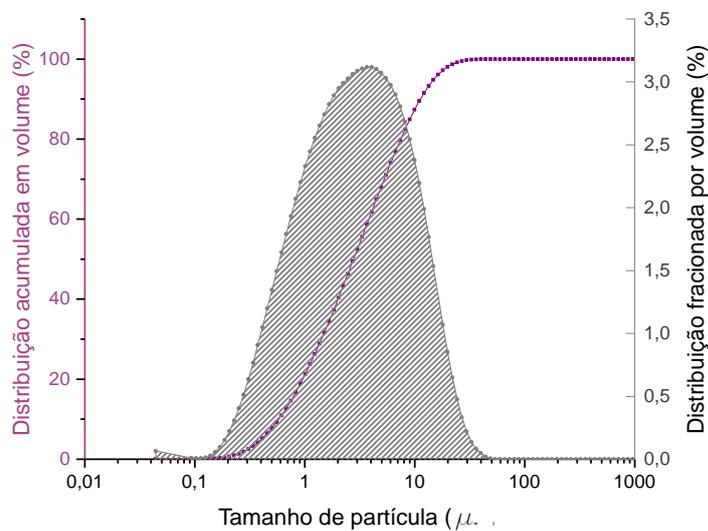


Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.1.2 Moagem em moinho de bolas

A moagem em moinho de bolas resultou em 98 %vol de material passante na peneira #325 mesh (tamanho de partícula <math><45 \mu\text{m}</math>). Constatou-se, através de estudo prévio, que o tempo de moagem de 20 h explora a capacidade máxima de moagem desse moinho nessas condições. A Figura 30 mostra a DTP fracionada e acumulada do material gerado após essa etapa de moagem.

Figura 30 – Distribuição de tamanhos de partícula fracionada e acumulada da amostra após 20 h de moagem em moinho de bolas

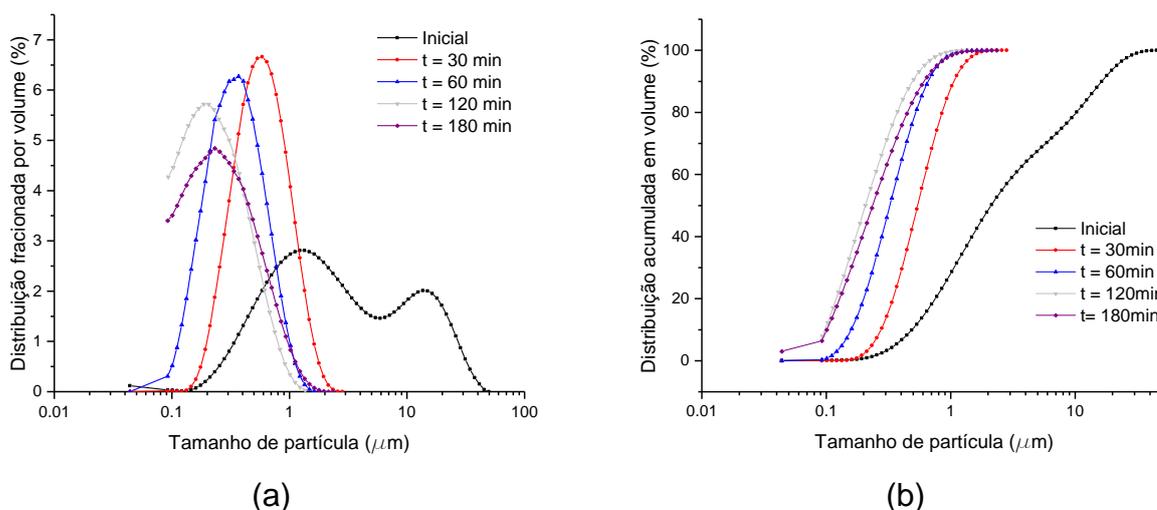


Fonte: Elaborado pelo autor

### 4.1.3 Moagem de alta energia

A Figura 31 apresenta a DTP após moagem em moinho de alta energia. Há uma redução significativa no tamanho de partícula nos primeiros 30 minutos de moagem e redução gradual até o tempo de 120 minutos.

Figura 31 – Distribuição de tamanhos de partícula fracionada (a) e acumulada (b) da rocha para diferentes tempos de moagem em moinho de alta energia



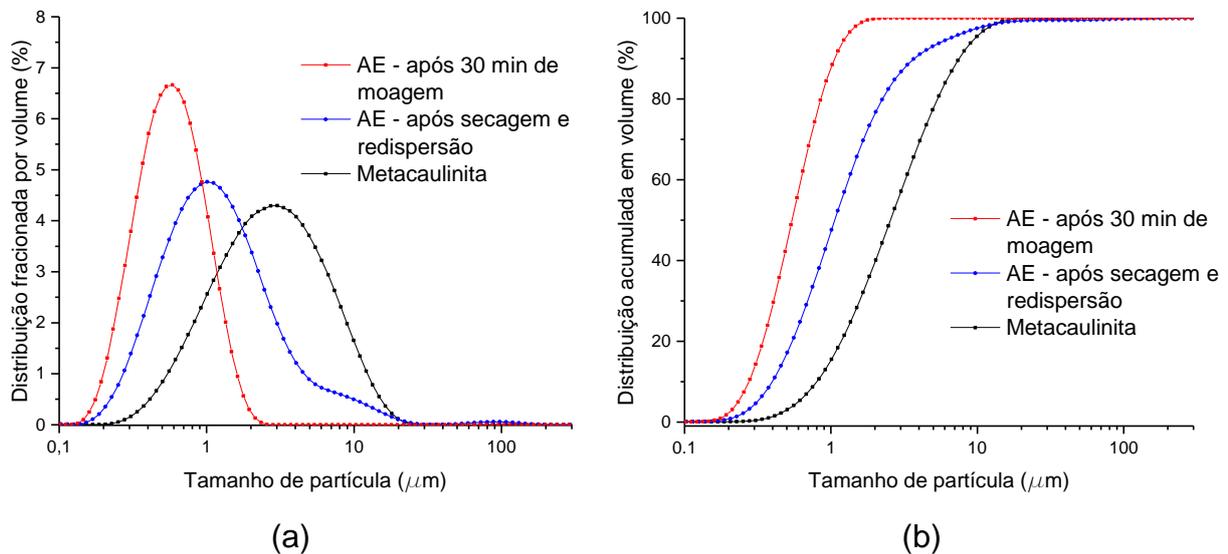
Fonte: Elaborado pelo autor

A DTP da amostra inicial se altera de bimodal para monomodal com o uso dessa técnica. Além da redução do tamanho de partícula, há um estreitamento da distribuição, ou seja, o tamanho das partículas torna-se mais uniforme até 60 min de moagem. Esse comportamento também foi observado por outros autores que utilizaram um procedimento de moagem semelhante no processamento de materiais cerâmicos<sup>71</sup>.

As curvas de DTP das rochas obtidas após moagem por 120 e 180 minutos suscitam algumas dúvidas e talvez já não reflitam a DTP verdadeira da amostra. Tal é provavelmente devido às limitações relacionadas com o modelo de cálculo empregado. Nota-se, no entanto, que ao longo de 60 min de moagem a redução no tamanho de partícula não é tão eficaz quanto a redução obtida nos primeiros 30 min. A eficácia mais baixa pode estar relacionada, aparentemente, com fatores como aglomerações, limitações das condições e dos parâmetros de moagem, instabilidade da suspensão, etc.<sup>72</sup>

Conforme observado na Figura 32, a moagem de alta energia durante 30 min é suficiente para a produção de um material com mediana de tamanho de partícula  $D_{50} = 0,61 \mu\text{m}$ , menor, portanto, que a mediana do tamanho da metacaulinita ( $D_{50} = 2,73 \mu\text{m}$ ). Pode-se afirmar também que a secagem do pó moído por 30 min causa aglomeração irreversível de uma fração das partículas de rocha. Essa irreversibilidade pode ser notada pelo deslocamento do  $D_{50}$  para tamanhos maiores ( $1,11 \mu\text{m}$ ) e também pela presença de uma fração mais grosseira, com partículas de diâmetro próximo de  $10 \mu\text{m}$ , confirmada pela variação na inclinação da curva cumulativa da DTP, o que indica um alargamento da distribuição de tamanhos para esse pó seco.

Figura 32 – Distribuição de tamanhos de partícula fracionada (a) e acumulada (b) da rocha, após moagem e após secagem e redispersão, e da metacaulinita



Fonte: Elaborado pelo autor

## 4.2 CARACTERÍSTICAS DAS PARTÍCULAS DE ROCHA APÓS MOAGEM

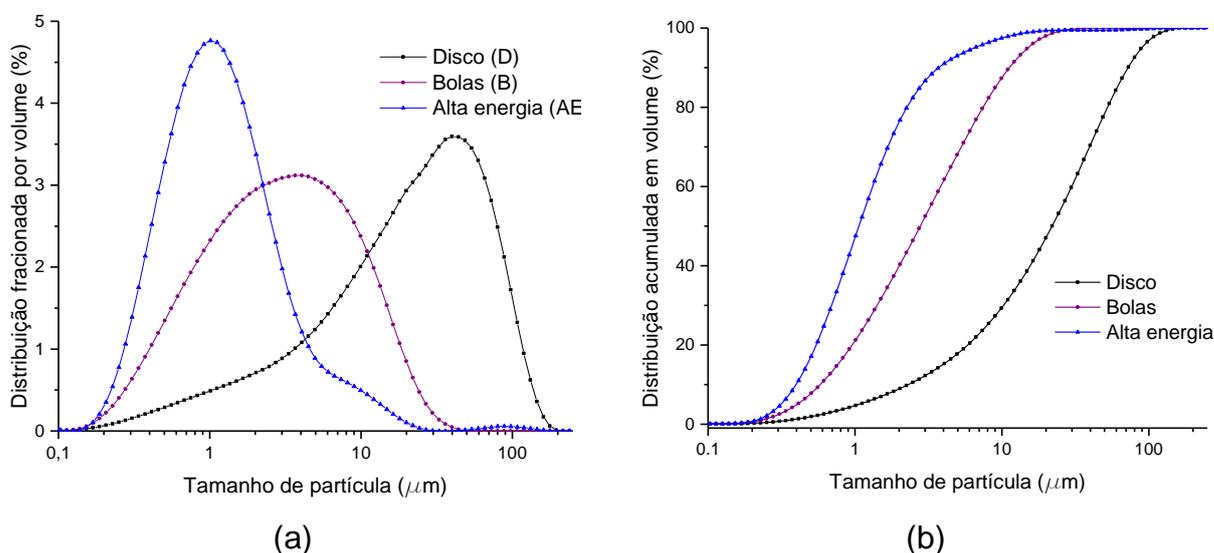
Este item apresenta a variação nas propriedades das partículas de rocha após a moagem com diferentes métodos de moagem.

### 4.2.1 Comparação das DTP para moinhos de bolas, disco e alta energia

As curvas de distribuição de tamanhos de partícula das rochas D, B e AE após secagem e redispersão, estão apresentadas na Figura 33 (não foi possível visualizar,

e.g. por microscopia, as alterações de tamanho e forma das partículas). À medida que a rocha passa pela moagem em moinho de disco, de bolas e de alta energia, a curva de DTP se desloca da direita para a esquerda para tamanhos de partícula cada vez menores, com  $D_{50}$  de 11,1, 2,9 e 1,1  $\mu\text{m}$  para D, B e AE, respectivamente. A calibração (desvio-padrão) das curvas também é afetada pelo processo de moagem. Nota-se que há uma tendência de diminuição à medida que o tamanho de partícula é reduzido<sup>73</sup>.

Figura 33 – Distribuição de tamanhos de partícula fracionada (a) e acumulada (b) da rocha após processamento em moinho de disco, bolas e alta energia



Fonte: Elaborado pelo autor

Observa-se uma variação significativa na forma das DTPs. Nota-se que a DTP da amostra B apresenta a melhor simetria, ou seja, a média encontra-se próxima da mediana. Para as DTPs das amostras D e AE pode-se observar um caráter assimétrico positivo para a amostra AE (deslocando-se para tamanhos menores) e negativo para amostra D (deslocando-se para tamanhos maiores). Quando à angulosidade (*kurtosis*) percebe-se que à medida que a amostra passa pelo processo de moagem há uma tendência de aumento da angulosidade, o que torna a curva cada vez mais leptocúrtica (angulosa)<sup>73</sup>.

#### 4.2.2 Área superficial específica

Como referido no item 3.2.2.3, este ensaio foi realizado em triplicata para as amostras B, D e M e quatro vezes para a amostra AE (Tabela 7). A área superficial específica aumenta de ~11 m<sup>2</sup>/g para os pós obtidos por moinho de disco e bolas, para ~17 m<sup>2</sup>/g quando os pós foram moídos em moinho de alta energia. Acredita-se que as diferenças na morfologia das partículas dos pós D e B poderão ter uma contribuição mais importante para as diferenças observadas nos valores de D<sub>50</sub> (11,1 e 2,9 µm para D e B, respectivamente) do que para a área de superfície, resultando na semelhança entre os valores obtidos para estes pós. A rocha moída por alta energia (AE) possui área superficial semelhante àquela da metacaulinita comercial, ~19 m<sup>2</sup>/g. Essa característica pode conferir à rocha reatividade adequada para a produção de cimentos à base de silicatos<sup>57</sup>.

Tabela 7 – Área superficial específica das matérias-primas utilizadas

Amostras	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)				Média (m <sup>2</sup> /g)
	1	2	3	4	
Bolas (B)	9,97	9,98	11,27	-	10,41 ± 0,58
Disco (D)	10,47	10,41	10,93	-	10,61 ± 0,22
Alta Energia (AE)	19,61	15,28	14,68	17,75	16,83 ± 1,85
Metacaulinita (M)	22,01	19,15	16,15	-	19,10 ± 1,97

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.2.3 Condutividade elétrica e pH das suspensões

O pH e a condutividade elétrica podem fornecer informações relevantes sobre o comportamento de materiais particulados quando em contato com soluções aquosas. O pH da suspensão com metacaulinita estabilizou próximo a 6,00. Por outro lado, as suspensões com as rochas D, B e AE estabilizaram em pH de 9,31, 9,64 e 10,18, respectivamente.

A metacaulinita é oriunda da desidroxilação da caulinita e, portanto, busca espontaneamente sua reidratação para retornar ao seu estado de menor energia<sup>20</sup>. Assim, ao entrar em contato com o meio aquoso, a metacaulinita atrai as hidroxilas para sua superfície, causando redução do pH do meio.

O pH e a condutividade são afetados diretamente pela interação entre a superfície dos materiais particulados e o líquido<sup>72</sup>. Dessa forma, com o aumento da

superfície específica a intensidade de tais interações aumenta. Tais fenômenos foram comprovados pela elevação do valor do pH e da condutividade elétrica das suspensões de rocha, como mostra a Tabela 8. Os valores de condutividade elétrica registrados para as rochas B e D são coerentes com os correspondentes valores de área de superfície, reforçando a hipótese de que a morfologia das partículas poderá ter afetado a determinação de tamanhos, levando a um valor possivelmente sobre-estimado no caso da rocha D.

A dispersão em água da amostra de metacaulinita não causou variação significativa na condutividade elétrica, pois a solubilidade da metacaulinita no pH e temperatura analisada é muito baixa. Dessa forma, não há presença significativa de íons oriundos da sua dissolução que ocasionem uma elevação na condutividade elétrica da suspensão. As rochas, por sua vez, possuem espécies mais instáveis e, conseqüentemente, solúveis nessas condições, o que faz com que a condutividade elétrica da suspensão aumente.

Tabela 8 – Características físicas das amostras moídas em moinho de disco, bolas e alta energia, e da metacaulinita conforme recebida

Material	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>10</sub> (µm)	D <sub>50</sub> (µm)	D <sub>90</sub> (µm)	Condutividade elétrica em água (µS/cm) *	pH em água*
Metacaulinita	19,10 ± 1,97	0,83	2,73	8,14	12,7	6,03
Disco	10,60 ± 0,22	2,47	11,1	80,03	167,4	9,31
Bolas	10,41 ± 0,58	0,61	2,9	13,38	144,6	9,64
Alta Energia	16,83 ± 1,85	0,41	1,11	4,06	233	10,18

\*Concentração de 10 % em massa.

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.3 FORMULAÇÃO DOS CIMENTOS À BASE DE SILICATOS

Tal como apresentado na revisão da literatura relevante, para além da precedência histórica parece não existir uma razão científica explícita para a utilização de metacaulinita na formulação do CBS, visando a polimerização da sílica (ou dos tetraedros de silício) até alcançar um vidro estável. Vários outros aluminossilicatos com relações Si/Al ≠ 1, tanto naturais como sintéticos, mais ou menos puros, amorfos ou cristalinos, já foram testados, mas aqueles materiais e suas propriedades são sempre implicitamente tomados como padrão e, por essa razão, o primeiro objetivo deste trabalho foi produzir um CBS à base de metacaulinita.

Para produção desse CBS foram utilizadas matérias-primas comerciais, amplamente estudadas e discutidas na literatura. Isso permite que esse CBS sirva como referência para os CBS produzidos a partir de pó de rocha, seja em termos de processamento quanto de propriedades.

Conforme descrito no item 3.3.1 (Tabela 5), preparou-se um CBS com a relação atômica Si:Al = 2,17 ( $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  molar = 4,35), Al:Na = 1 ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}$  molar = 1) e  $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$  molar = 15,91, utilizando metacaulinita de elevada pureza (Tabela 3) com a área superficial de 1910,4 m<sup>2</sup> por cada 100 g e uma solução de silicato de sódio com relação mássica  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=2,36$  (SS 2,4 na Tabela 4). Estas matérias-primas estão adequadamente próximas da análise teórica mostrada na Figura 16, que propunha uma relação aproximada de 34 %m de metacaulinita e 66 %m de solução de um silicato de sódio semelhante ao B-W 50 indicado na Tabela 2.

A necessidade de adequar a formulação do CBS resulta da utilização, no presente trabalho, de soluções de silicato de sódio com razões  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  mais altas, que não permitem atingir aquela composição de CBS sem recorrer a um terceiro aditivo à base de sódio. Naturalmente que, quando se substitui a quantidade de ( $\text{SiO}_2+\text{Na}_2\text{O}$ ) de um silicato (neste caso, SS 2,4) pela mesma quantidade oriunda de outro com uma razão diferente (SS 3,3), a composição do CBS final vem necessariamente alterada. Ainda assim, a Tabela 5 mostra que, em ambos os casos, as composições finais do CBS são razoavelmente próximas e que as proporções (%m) metacaulinita:silicato utilizadas (~ 31:69 com SS 2,4 e ~ 28:72 com SS 3,3) se encontram na faixa de valores das previstas, validando, por isso, a análise gráfica realizada.

Alterações semelhantes são esperadas quando se substitui a metacaulinita por outro material sólido. Será consensual o papel fundamental desempenhado pela área superficial das partículas sólidas, que favorece a utilização de materiais amorfos de partículas finas, e, como tal, nas misturas de CBS à base de pó de rocha estudadas neste trabalho, essa área superficial foi mantida constante, *i.e.*, a quantidade de MetaMax no CBS de referência foi substituída pela quantidade de pó de rocha com a mesma área de superfície. A Tabela 9 permite comparar as principais características de todas as composições, com metacaulinita e com pó de rocha, e inclui as misturas preparadas com as duas soluções de silicato de sódio, SS 2,4 e SS 3,3.

Tabela 9 – Características nominais das composições estudadas

Amostra	Si:Al	Al:Na	H <sub>2</sub> O:Na <sub>2</sub> O	Pó + óxidos dissolvidos (%m)	Água (%m)	Pó na mistura (%m)
CBS-M	2,4	2,17	1	15,91	60,10	39,90
	3,3	2,29	1,27	26,04	54,00	46,00
CBS-AE	2,4	5,60	0,38	14,55	61,71	38,29
	3,3	5,87	0,47	23,26	55,67	44,33
CBS-B	2,4	4,47	0,58	13,81	68,33	31,67
	3,3	4,64	0,71	21,81	62,71	37,29
CBS-D	2,4	4,51	0,57	13,85	68,06	31,94
	3,3	4,68	0,70	21,88	62,41	37,59

Fonte: Elaborado pelo autor

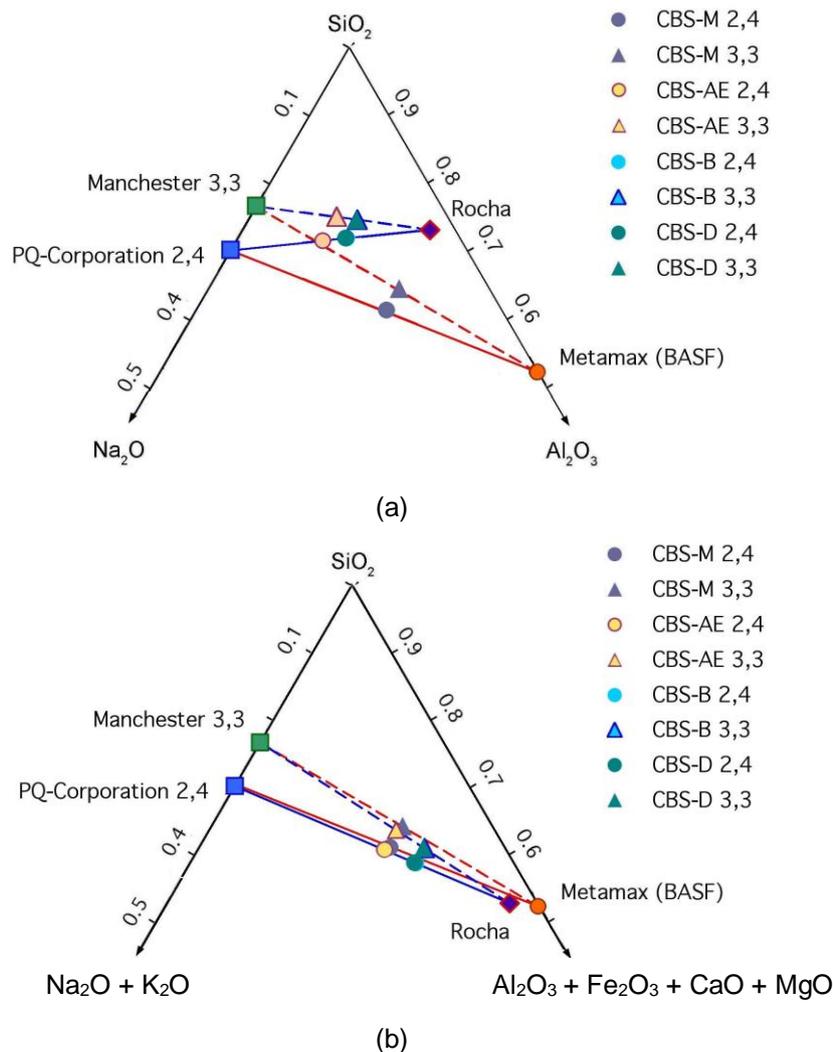
Como referido, a alteração no teor em pó de rocha nas composições, tal como na razão SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O do silicato, resultará em CBS de composições diferentes. Para uma representação como a discutida anteriormente para o CBS convencional (Figura 16), expressa em termos dos óxidos principais SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>O, a primeira dificuldade encontrada é a representação da composição de matérias-primas reais, com múltiplos óxidos componentes, como é o caso da rocha (Tabela 3). Juntar os teores em óxidos alcalinos (Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O) num só teor em “Na<sub>2</sub>O equivalente” é perfeitamente razoável pois os dois óxidos desempenham papéis idênticos (ambos são modificadores) no desenvolvimento da rede vítrea.

Já os óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) são estabilizadores de rede, embora o façam por um mecanismo diferente do exercido pela alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que também é óxido estabilizador. O papel do óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na formação de vidros raramente é abordado na literatura, presumivelmente por ser uma contaminação colorante e a sua presença nas matérias-primas ser quase sempre evitada. Outras impurezas (minoritárias) poderão ser ignoradas, mas o teor em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em materiais que não a metacaulinita pode ser demasiado importante para ser descartado.

A presença de ferro é abordada na literatura sobre ativação alcalina de escórias de alto forno, tendo sido reportado que o ferro permanece no estado metálico desde a escória até ao cimento, não contribuindo para a reatividade deste<sup>74</sup>. Tratando-se, como no caso do presente trabalho, de precursores de origem mineral onde o ferro se encontra na rede cristalina de algum mineral ou combinado com oxigênio, e dadas as semelhanças de estrutura cristalina, é previsível que, no estabelecimento de uma rede de vidro, o mecanismo de atuação do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seja semelhante ao do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Com base nesses pressupostos, poderá também considerar-se um teor em “Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> equivalente”

como sendo o teor conjunto ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}$ ). A Figura 34 ilustra as implicações desta metodologia gráfica.

Figura 34 – Localização das matérias-primas e correspondentes CBS em composições nominais  $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$  (a) e em óxidos equivalentes  $\text{SiO}_2 + (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) + (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO})$  (b)



Fonte: Elaborado pelo autor

Como se pode observar na Figura 34 (a), utilizar as composições nominais em óxidos na representação gráfica resulta numa aproximação grosseira ao problema: não seria sequer possível produzir com rocha o CBS com a composição desejada. Porém, com a metacaulinita MetaMax, de elevada pureza, chegar-se-ia a uma composição próxima da desejada, utilizando ~29 %m de metacaulinita e ~71 %m de solução de silicato SS 2,4 (calculado sobre a linha contínua vermelha e com os valores indicados na Tabela 4), ou ~28 %m de metacaulinita e ~72 %m de solução de silicato

SS 3,3 (calculado de forma análoga sobre a linha tracejada vermelha). Estes valores são semelhantes aos teóricos calculados anteriormente utilizando a Figura 16 e comparáveis com os realmente usados, indicados na Tabela 5.

A disparidade de resultados observada para a rocha na Figura 34 (a) desaparece quando são representadas as composições em óxidos equivalentes  $\text{SiO}_2 + (\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) + (\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{MgO})$ , como mostra a Figura 34 (b). Não só fica claro que o CBS com a composição desejada pode ser preparado com rocha, como fica também demonstrado o efeito da área de superfície do pó utilizado. A composição da rocha é surpreendentemente próxima da da metacaulinita e, quando o pó de rocha tem uma finura comparável (pós M e AE), o CBS produzido com cada um dos materiais (CBS-M e CBS-AE) é praticamente o mesmo, com ambos os silicatos.

As proporções dos dois materiais são também comparáveis, sendo a quantidade de rocha ligeiramente mais alta (~31 %m para a mistura com SS 2,4 e ~28 %m com SS 3,3). Em ambos os casos, os valores estão de acordo com os usados experimentalmente (Tabela 9). Quando o pó de rocha é mais grosseiro (pós D e M), o CBS final é também o mesmo mas a imposição de área de superfície constante implica uma maior proporção de rocha na mistura (~45 %m com SS 2,4 e ~41 %m com SS 3,3), adequadamente representada pela Figura 34 (b) e de acordo com os valores experimentais (Tabela 9).

Validado deste modo, este raciocínio impõe que os valores registrados para as razões na Tabela 9 sejam corrigidos para óxidos equivalentes, conforme se apresenta na Tabela 10. As alterações são mínimas para os CBS-M, mas são significativas para os CBS preparados com pó de rocha.

Tabela 10 – Características das composições estudadas corrigidas para óxidos equivalentes  $\text{SiO}_2 + (\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) + (\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{MgO})$

Amostra	Si:Al	Al:Na	H <sub>2</sub> O:Na <sub>2</sub> O	Pó + óxidos dissolvidos (%m)	Água (%m)	Pó na mistura (%m)
CBS-M	2,4	2,14	1,01	15,85	60,10	39,90
	3,3	2,25	1,29	25,92	54,00	46,00
CBS-AE	2,4	2,18	0,93	13,97	61,71	38,29
	3,3	2,28	1,15	22,12	55,67	44,33
CBS-B	2,4	1,74	1,40	12,99	68,33	31,67
	3,3	1,80	1,70	20,24	62,71	37,29
CBS-D	2,4	1,75	1,38	13,04	68,06	31,94
	3,3	1,82	1,68	20,33	62,41	37,59

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.4 ESTUDOS PRELIMINARES

Os estudos preliminares foram realizados com o intuito de avaliar qualitativamente a estrutura e propriedades como resistência mecânica e solubilidade do material após processamento por métodos já consolidados na literatura. Percebeu-se que os métodos e o modelo cinético apresentado na literatura não se aplicam ao material a ser desenvolvido por isso fez-se necessário o desenvolvimento de um novo método de processamento e a proposição de um novo modelo cinético simplificado.

##### 4.4.1 Análise do processamento pelo método convencional

A Figura 35 mostra as amostras após processamento pelo método convencional. Nota-se que as mesmas apresentaram desempenho insatisfatório. Esse mesmo comportamento foi observado em todas as amostras analisadas contendo rocha e silicato de sódio. Percebe-se que mesmo após uma semana a 60°C as mesmas não apresentaram rigidez suficiente para serem retiradas do molde. Ou seja, mesmo após a moagem de alta energia não foi possível produzir partículas que resultassem em um corpo íntegro após processamento pelo método convencional.

Figura 35 – CBS produzidos com rocha (marrom) e com metacaulinita (branco) após processamento pelo método convencional



Fonte: Elaborado pelo autor

Notou-se que a amostra CBS-M apresentou rigidez suficiente para a retirada do molde, como aponta a literatura<sup>20</sup>. Conclui-se, desta forma, que, possivelmente, a

ineficiência desse método de processamento não está relacionada com a composição química do material sólido visto que, como apresentado na Tabela 10 e na Figura 34, as relações estequiométricas da rocha quando considerados óxidos equivalentes, satisfazem as relações comumente apresentadas na literatura para produção com outras matérias-primas. Presume-se, portanto, que a baixa rigidez apresentada pelo CBS-D, CBS-B e CBS-AE pode estar associada majoritariamente à presença de água em excesso na estrutura do material. Este efeito pode não ter ocorrido com o CBS-M pois, como abordado no item 2.2.1.2 deste trabalho, a metacaulinita passou por um processo de desidroxilação (perda das hidroxilas presentes na caulinita).

Afirma-se, por princípios termodinâmicos, que um material tende a retornar para seu estado de menor energia, ou seja, a metacaulinita buscará rehidratar-se para retornar à forma de caulinita. Essa necessidade de rehidratação da metacaulinita pode ter contribuído para a atração das hidroxilas presentes no silicato solúvel, fazendo com que o CBS-M se torne rígido. Esse efeito pode ser diretamente observado na Tabela 8. Percebe-se que há um decréscimo no pH da solução, ou seja, as partículas de metacaulinita possuem sítios em sua superfície que atraem as hidroxilas presentes no líquido.

Através desta análise, nota-se que as rochas não terão essa necessidade de rehidratação e, portanto, a água em excesso, necessária para moldagem e mistura dos componentes, precisa ser retirada da estrutura de outra forma. A primeira alternativa utilizada foi a elevação gradual da temperatura de 20 em 20 graus até 110 °C. Nota-se na Figura 36, contudo, que a saída de água do material origina estruturas altamente porosas e, conseqüentemente, com baixa resistência mecânica.

Concluiu-se, desta forma, que era necessário desenvolver um novo método de processamento que mitigasse os efeitos prejudiciais da evaporação da água da estrutura do material. O método alternativo proposto foi descrito no item 3.3.3 deste trabalho.

Avaliou-se também a solubilidade em água do material seco a 110 °C e percebeu-se que o material se degradava facilmente quando em contato com água a 100 °C, ou seja, apesar de apresentar rigidez alta, o material gerado era um CBS-I (instável na presença de água) e não um CBS-II (estável na presença de água), de acordo com a distinção adotada na década de 1920. Concluiu-se, portanto, que era necessário a proposição de um novo modelo cinético para formação dos CBS-II, pois

o modelo atual baseado na solubilização do material particulado não era válido para estes casos. O modelo cinético é apresentado no item 4.4.2 deste trabalho.

Figura 36 – CBS pós método de processamento convencional e cura a 110°C



Fonte: Elaborado pelo autor

#### **4.4.2 Proposta de um modelo cinético simplificado para formação de CBS-II com matérias-primas de baixo teor de cálcio e estrutura cristalina**

Na literatura, a perspectiva de formação dos CBS concentra-se na ação do líquido sobre a matéria-prima sólida (dissolução), neste modelo propõe-se o inverso: deve-se observar a ação da matéria-prima sobre o líquido. O silicato solúvel torna-se um vidro estável por meio de dois processos: a retirada total da água (>600 °C)<sup>75</sup> e a estabilização da sua estrutura pela incorporação de elementos químicos estabilizantes (como, por exemplo, o alumínio)<sup>15,16,75</sup>.

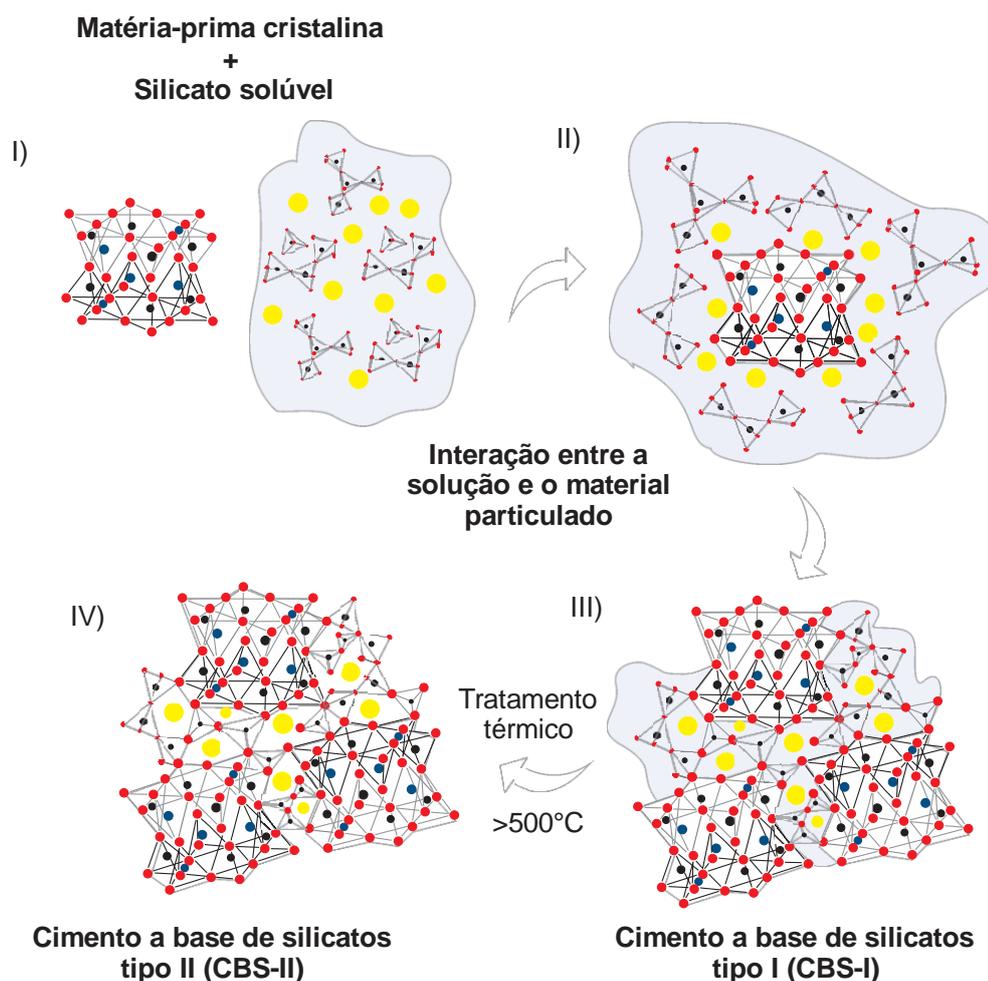
O processo de estabilização na fabricação de vidros é geralmente realizado através da introdução de elementos químicos que visam a redução do número de oxigênios não-pontantes na estrutura<sup>15,16,27</sup>. A inserção direta desses elementos em um ambiente de temperaturas elevadas e sem a presença de água favorece a sua interação direta com as cadeias de silicatos.

Como pôde ser observado no capítulo 2 deste trabalho, rochas e outros silicatos cristalinos possuem diversos elementos que podem atuar como estabilizantes em vidros. Esses elementos, todavia, encontram-se, em sua maioria, estáveis no interior dessas estruturas cristalinas. Há, contudo, uma parcela desses elementos

localizada na superfície desses materiais, menos estável e propícia à formação de novas ligações químicas <sup>76</sup>.

Desta forma, ao adicionar partículas cristalinas em silicatos solúveis adicionam-se potenciais elementos estabilizantes, que poderão tornar a estrutura menos solúvel e, conseqüentemente, mais estável em termos químicos. A efetiva interação entre esses elementos estabilizantes e os tetraedros de silício só irá ocorrer, contudo, após a retirada total das hidroxilas que estabilizam energeticamente a superfície desses materiais. Admite-se, portanto, que a formação de CBS estáveis quimicamente, segundo o modelo proposto, é fruto de uma interação entre o vidro formado após a retirada total da água do silicato solúvel e os elementos estabilizantes presentes na superfície de partículas cristalinas, como se esquematiza na Figura 37.

Figura 37 – Proposta de cinética de formação de cimentos à base de silicatos produzidos a partir de materiais com estrutura predominantemente cristalina e baixo teor de cálcio

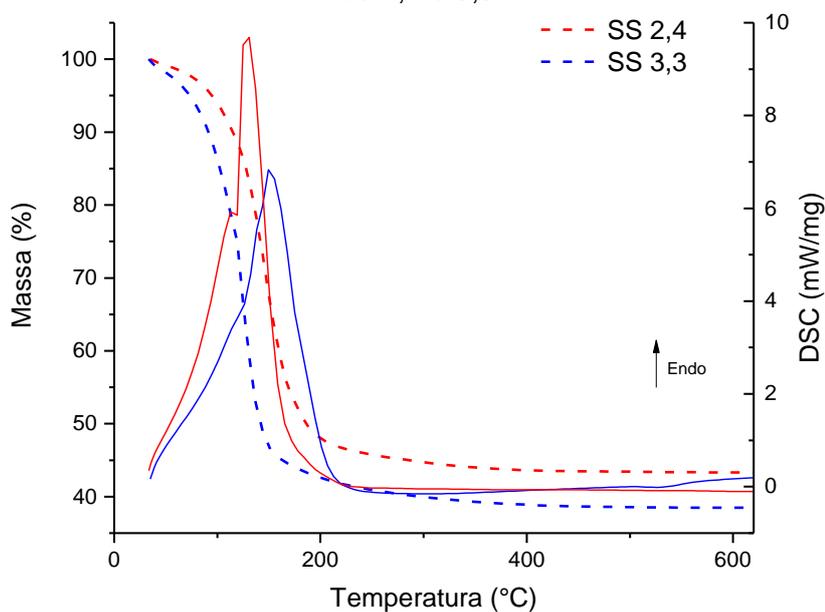


#### 4.4.3 Ação da temperatura sobre as amostras

Apesar de a literatura relatar que em temperaturas acima de 500 °C, aproximadamente, toda a água presente no material deixa a estrutura<sup>27</sup>, achou-se prudente a realização de ensaios de análise térmica para determinação da temperatura exata onde cessa a saída de água da estrutura do material e das matérias-primas.

A Figura 38 contém os resultados de DSC e TGA dos dois silicatos de sódio utilizados neste trabalho. Percebe-se que há uma perda de massa que se inicia à temperatura ambiente e perdura até aproximadamente 550 °C para as duas amostras. Nota-se uma diferença na perda de massa dos dois materiais SS 2,4 = 56,66% e SS 3,3 = 68,51%, o que está de acordo com os distintos teores em água de cada amostra (Tabela 4).

Figura 38 – Análise térmica das amostras de silicato de sódio com relação molar SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O de 2,4 e 3,3



Fonte: Elaborado pelo autor

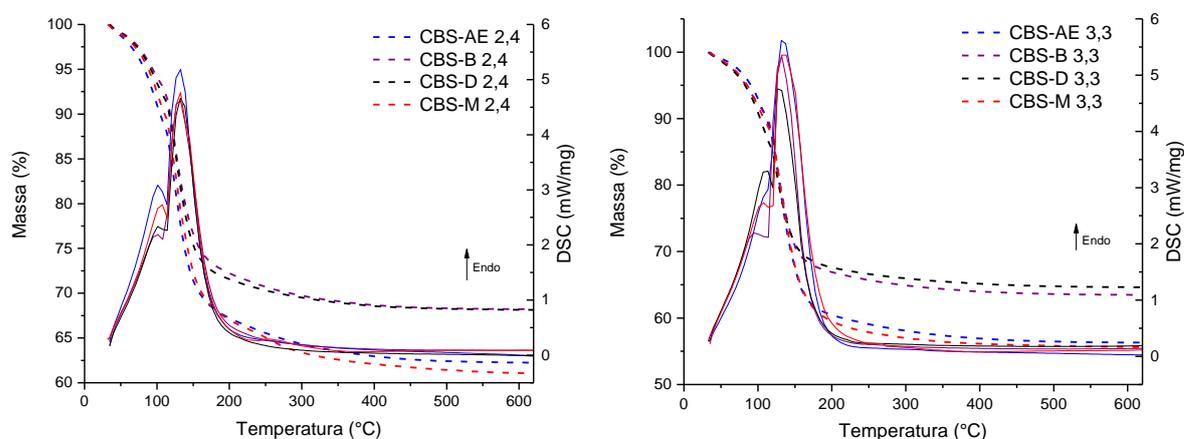
Ao observar a curva de DSC pode-se perceber a presença sutil de dois picos endotérmicos. O primeiro ocorre aproximadamente a 110 °C e é mais perceptível na amostra SS 3,3. Esse pico está associado à evaporação da água livre presente no material, ou seja, a água que não está unida quimicamente aos componentes da solução<sup>26,27</sup>.

O segundo pico, que ocorre a 150 °C para o SS 2,4 e a 130 °C para o SS 3,3, está associado à água quimicamente ligada aos componentes da solução. Além dessa diferença, ainda pode-se perceber que a curva de DSC da amostra SS 2,4 é mais alargada do que a curva da amostra SS 3,3. Pode-se, portanto, concluir que a presença de mais sódio no silicato solúvel SS 2,4 retarda a saída da água da estrutura.

Esse comportamento pode ser explicado pela capacidade de hidratação dos íons de sódio que, quando em solução, atraem grandes porções de hidroxilas ao seu entorno, o que dificulta, posteriormente, a saída dessa água da estrutura<sup>77</sup>. Pode-se perceber também que, além da evaporação da água, não há mais nenhum evento até à temperatura de 620 °C e há uma estabilização na perda de massa, confirmando o que é apresentado na literatura<sup>26,75</sup>.

As curvas de TGA e DSC dos CBS, que podem ser observadas na Figura 39, apresentaram comportamento semelhante ao dos silicatos de sódio (Figura 38). Pode-se perceber diferenças na perda de massa para todas as amostras. Como para este trabalho foi mantida constante a área superficial, essas diferenças são inerentes à diferença na própria composição do material. A Tabela 11 mostra a perda de massa total de cada uma das amostras. Em todos os casos, o valor registrado se aproxima do teor em água correspondente, tal como previsto na Tabela 4 para os silicatos e na Tabela 8 (ou na Tabela 9) para as misturas com o material sólido.

Figura 39 – Análise térmica das amostras de CBS-AE, CBS-B, CBS-D e CBS-M preparadas com os silicatos SS 2,4 e SS 3,3



Fonte: Elaborado pelo autor

Tal como observado nas amostras SS 2,4 e SS 3,3, as curvas de DSC dos CBS apresentam dois picos, um próximo de 110 °C e outro próximo de 130 °C. A Tabela 11 apresenta, para cada caso, a temperatura a que ocorre cada um destes picos. Percebe-se que nos CBS não há mais uma diferença no posicionamento do segundo pico, como ocorria quando havia somente o silicato de sódio. Todas as amostras apresentaram picos próximos de 130 °C.

Nota-se uma redução na intensidade dos picos endotérmicos à medida que o tamanho de partícula dos sólidos se reduz. Esse comportamento foi observado em CBS produzidos com metacaulinitas com diferentes áreas superficiais<sup>78</sup>. Os picos observados na literatura apresentaram uma redução maior na intensidade se comparados com os apresentados neste estudo devido à menor diferença de área superficial entre as amostras<sup>78</sup>.

Assim como para os silicatos de sódio, observando a Figura 39 pode-se afirmar que não há a ocorrência de nenhum evento além da perda de água até à temperatura de 620 °C e também que há uma estabilização na perda de massa. Resultados semelhantes foram observados em CBS produzidos com outros materiais<sup>79,80</sup>.

Tabela 11 – Tabela resumo dos resultados obtidos nos ensaios de análise térmica

Amostra	1.º Pico	2.º Pico	Perda de massa (%m)
SS 2,4	113,60	149,60	56,66
SS 3,3	112,78	130,84	68,51
CBS-AE 2,4	100,82	132,68	37,76
CBS-AE 3,3	107,10	131,72	43,70
CBS-B 2,4	101,41	132,55	31,79
CBS-B 3,3	107,65	132,19	36,52
CBS-D 2,4	101,02	132,32	32,87
CBS-D 3,3	113,57	126,33	35,38
CBS-M 2,4	107,53	132,59	38,97
CBS-M 3,3	107,58	138,35	44,39

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CBS

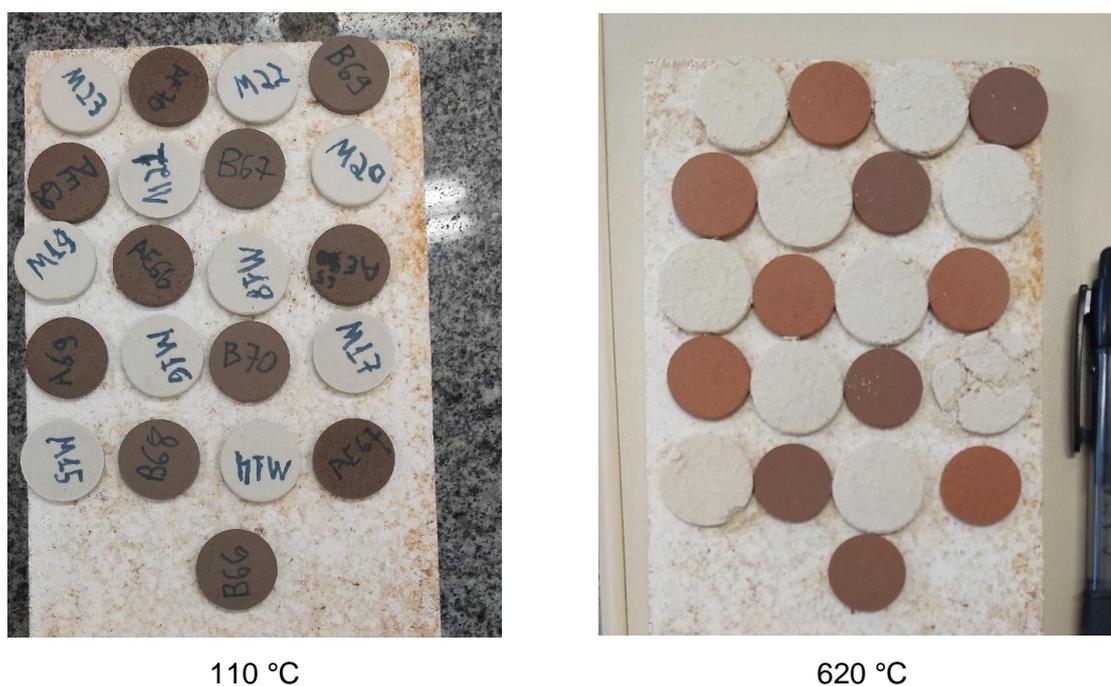
Após os estudos preliminares, novos CBS foram processados utilizando o método alternativo desenvolvido e foi observado seu comportamento sob a ótica do modelo cinético simplificado desenvolvido. Avaliou-se sua estabilidade dimensional e

o teor em água após cada etapa de tratamento térmico. Posteriormente, foram avaliadas sua microestrutura, propriedades mecânicas e solubilidade em água.

#### 4.5.1 Análise qualitativa das amostras

As Figura 40, Figura 41, Figura 42 e Figura 43 apresentam as amostras antes e após o tratamento térmico a 620 °C. Percebe-se que houve mudança de coloração em todas os CBS produzidos com rocha. Todos os corpos de prova apresentaram coloração mais avermelhada e clara após o tratamento térmico a 620 °C. Nessas amostras, além da variação de coloração observou-se apenas alguma variação volumétrica. As amostras CBS-AE, CBS-B e CBS-D não apresentaram fissuras óbvias ou outros efeitos prejudiciais causados pelo tratamento térmico.

Figura 40 – Amostras CBS-M 2,4, CBS-AE 2,4 e CBS-B 2,4 secas a 110 °C e após o tratamento térmico a 620 °C

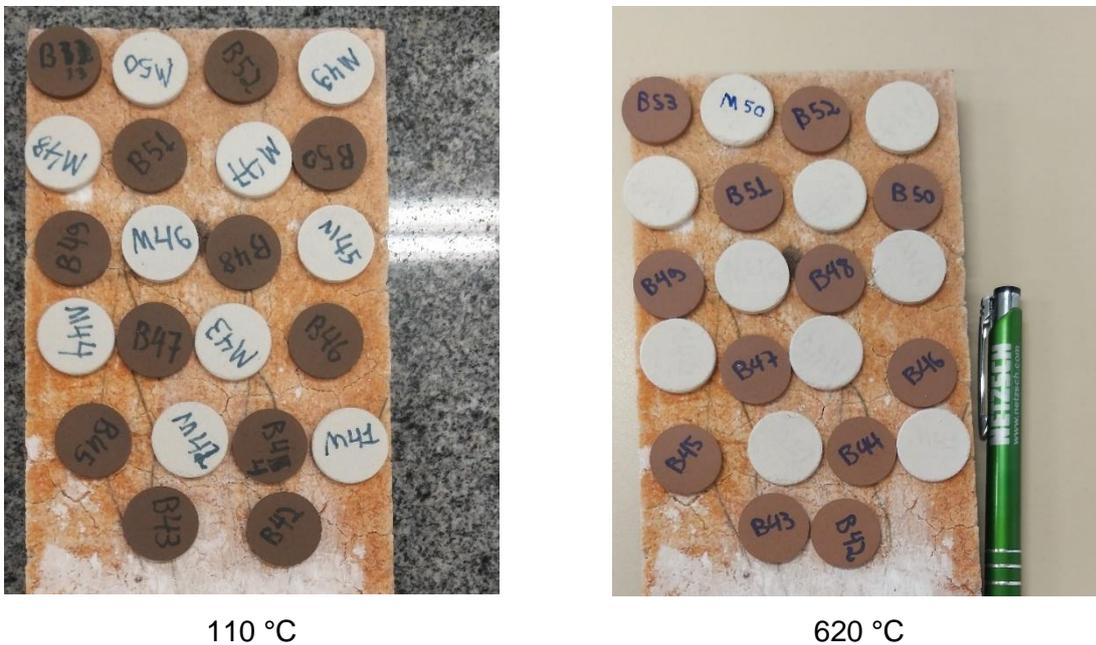


Fonte: Elaborado pelo autor

As amostras produzidas com CBS-M (brancas) foram descartadas após esse tratamento pois, como pode-se observar na Figura 42, as mesmas encontravam-se totalmente degradadas, não sendo possível manuseá-las. Possivelmente, essa degradação ocorreu por falta de coesão entre as partículas. Essa falta de coesão pode estar relacionada com a elevada estabilidade do CBS-M após o método de

processamento convencional, já relatada e comprovada na literatura<sup>20</sup>. Ou seja, a metacaulinita atrai e estabiliza as hidroxilas presentes na solução de silicato de sódio, fazendo com que a solução de silicato de sódio que une as partículas permaneça desidratada e, conseqüentemente, estável. Olhando sob a perspectiva adotada neste trabalho, a secagem drástica do processamento alternativo resulta em água insuficiente para aquela estabilização, comprometendo o mecanismo que promove a adesão entre partículas.

Figura 41 – Amostras CBS-M 3,3 e CBS-B 3,3 secas a 110 °C e após o tratamento térmico a 620 °C



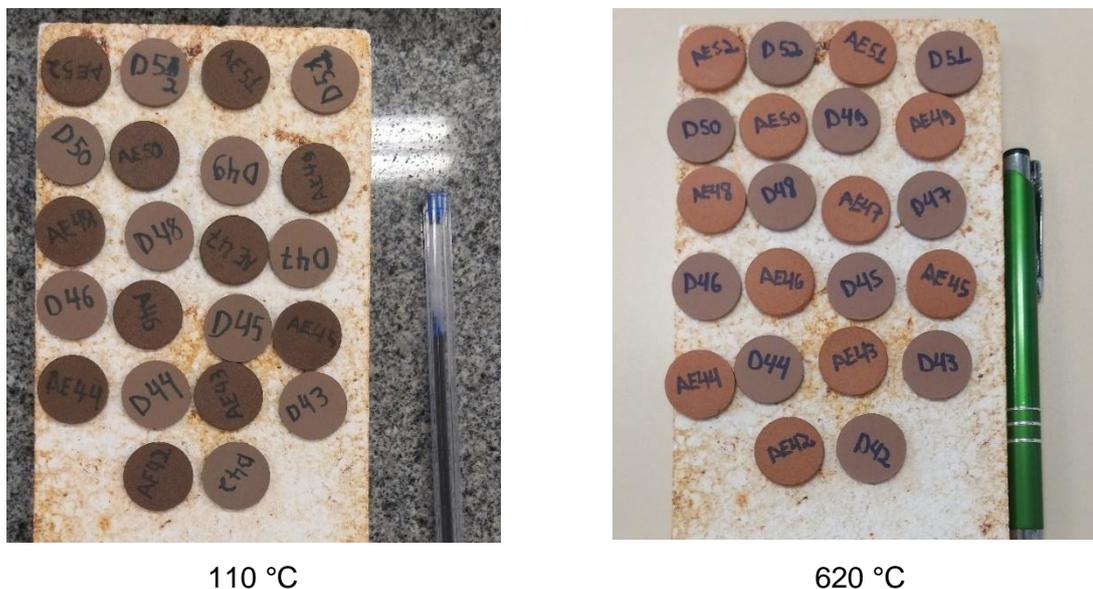
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 42 –Degradação causada pelo tratamento térmico a 620 °C nas amostras CBS-M



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 43 – Amostras CBS-AE 3,3 e CBS-D 3,3 secas a 110°C e após o tratamento térmico de 620 °C



Fonte: Elaborado pelo autor

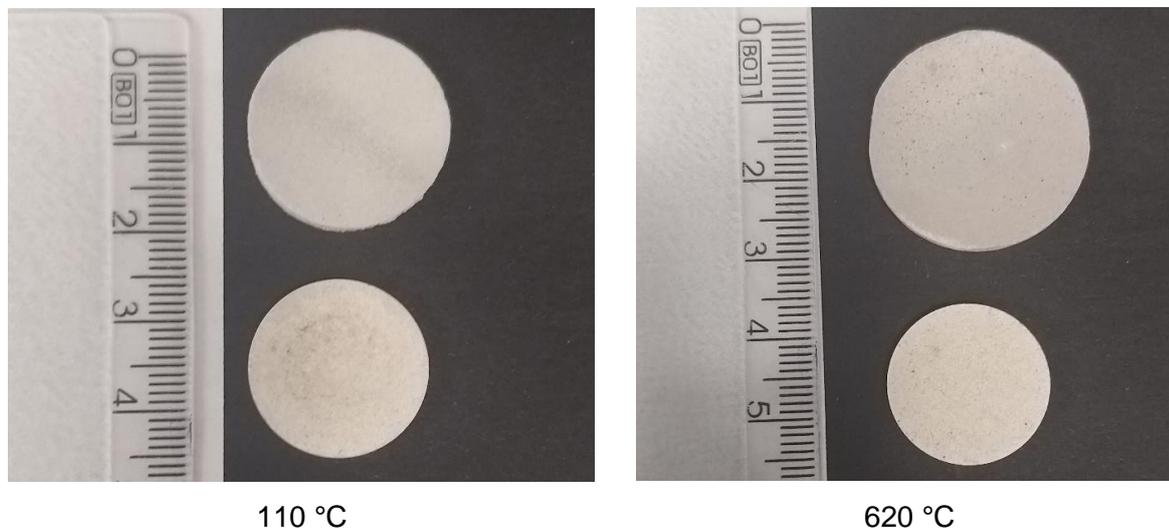
Nas amostras só de silicato (SS 2,4 e SS 3,3) observou-se a maior variação volumétrica dentre as amostras analisadas. Percebe-se, na Figura 44, que a expansão foi tão intensa que fez com que as amostras se deformassem, o que prejudicou sua análise nas etapas seguintes do trabalho. Por estas deformações excessivas não foi possível quantificar a variação volumétrica exata dessas amostras, mas, na Figura 45, é possível avaliar qualitativamente a intensidade dessa variação.

Figura 44 – Amostras SS 2,4 e SS 3,3 secas a 110 °C e após o tratamento térmico a 620 °C



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 45 – Variação dimensional (expansão) das amostras SS 2,4 e SS 3,3 secas a 110 °C e após o tratamento térmico a 620 °C



Fonte: Elaborado pelo autor

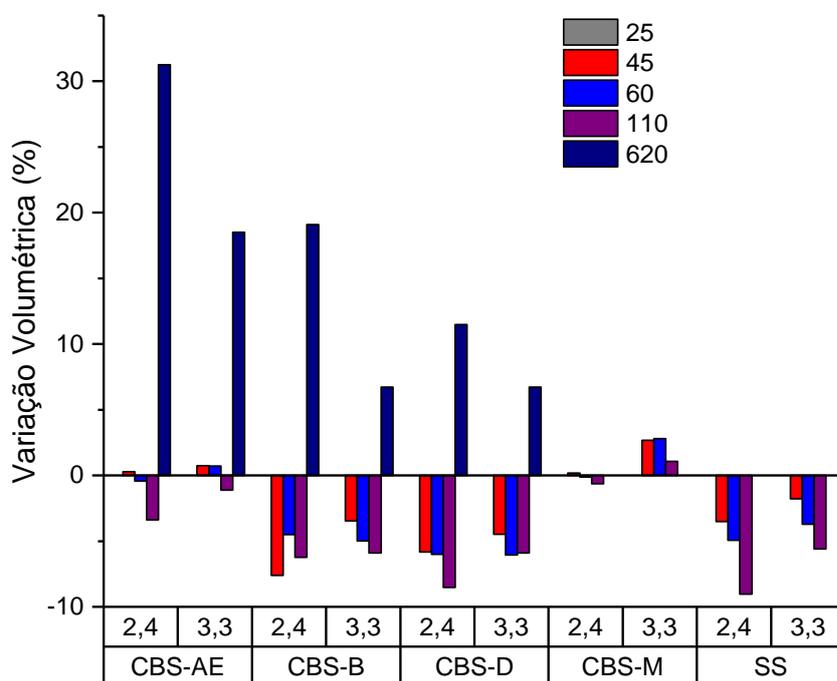
#### 4.5.2 Variação dimensional e densidade média das amostras

Na Figura 46 pode-se avaliar a variação volumétrica das amostras de CBS ao longo do processo de secagem e após o tratamento térmico. Percebe-se que para todas as amostras, com exceção do CBS-M, o mesmo comportamento é observado: há retração até à temperatura de 110 °C e uma expansão considerável após o tratamento térmico. Nota-se que essa expansão se intensifica à medida que o tamanho de partícula da rocha se reduz. Esse fenômeno está relacionado, possivelmente, com a saída da água, como comentado anteriormente no item 4.5.3.

A Figura 47 mostra a densidade média das amostras após secagem a 110°C e tratamento térmico a 620°C. Percebe-se que há pequenas variações na densidade inicial e após o processo de secagem. São observadas, no entanto, grandes variações após o tratamento térmico a 620°C, causando uma redução considerável na densidade de todas as amostras que puderam ser avaliadas.

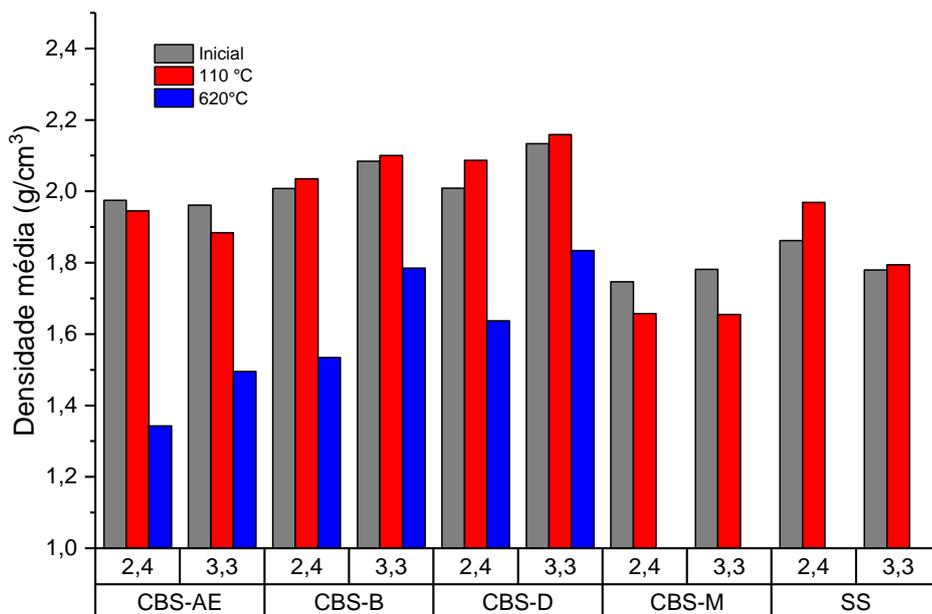
Esse decréscimo na densidade está relacionado com a saída da água quimicamente ligada à estrutura do material e que acaba ocasionando a formação de poros, como será aprofundado nos itens 4.5.3 e 4.5.4 deste trabalho. Nota-se que os maiores decréscimos na densidade ocorreram nos CBS produzidos com silicato de sódio 2,4, que contém maior proporção de sódio (portanto, maior energia de hidratação), e com menor tamanho de partícula (CBS-AE e CBS-B).

Figura 46 – Variação dimensional das amostras de CBS preparados com SS 2,4 e SS 3,3 secas até 110 °C e após o tratamento térmico a 620 °C



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 47 – Densidade média das amostras antes e após secagem até 110°C e tratamento térmico a 620°C



Fonte: Elaborado pelo autor

### 4.5.3 Teor em água

A Tabela 12 apresenta o teor em água avaliado a partir da perda de massa das amostras após os tratamentos térmicos a 110 e 620 °C.

Tabela 12 – Teor em água das amostras após 110 °C e 620 °C

Amostra	Pó sólido (g)	Solução de silicato (g)	Água na mistura (g)	Pó na mistura (%m)	Água inicial (%m)	Perda a 110 °C (g)	Água residual após 7 dias a 110 °C		Perda a 620 °C (g)	Água residual a 620 °C			
							(g)	(% da amostra)		(% da água)	(g)	(% da amostra)	(% da água)
CBS-M	2,4	221,84	128,40	31,07	39,90	78,40	50,00	20,54	38,94	128,40	0	0	0
	3,3	258,20	164,76	27,92	46,00	108,99	55,77	22,38	33,85	164,76	0	0	0
CBS-AE	2,4	195,46	113,13	33,84	38,29	67,21	45,92	20,12	40,59	90,16	22,97	11,19	20,31
	3,3	227,49	145,16	30,53	44,33	92,38	52,78	22,45	36,36	111,46	33,70	15,6	23,22
CBS-B	2,4	120,84	69,94	45,28	31,67	42,81	27,13	15,24	38,79	59,71	10,23	6,35	14,63
	3,3	140,65	89,75	41,55	37,29	64,88	24,87	14,15	27,71	85,40	4,35	2,8	4,84
CBS-D	2,4	123,15	71,28	44,81	31,94	54,50	16,78	9,95	23,54	70,78	0,50	0,33	0,71
	3,3	143,33	91,46	41,10	37,59	74,92	16,54	9,82	18,08	89,44	2,02	1,31	2,20

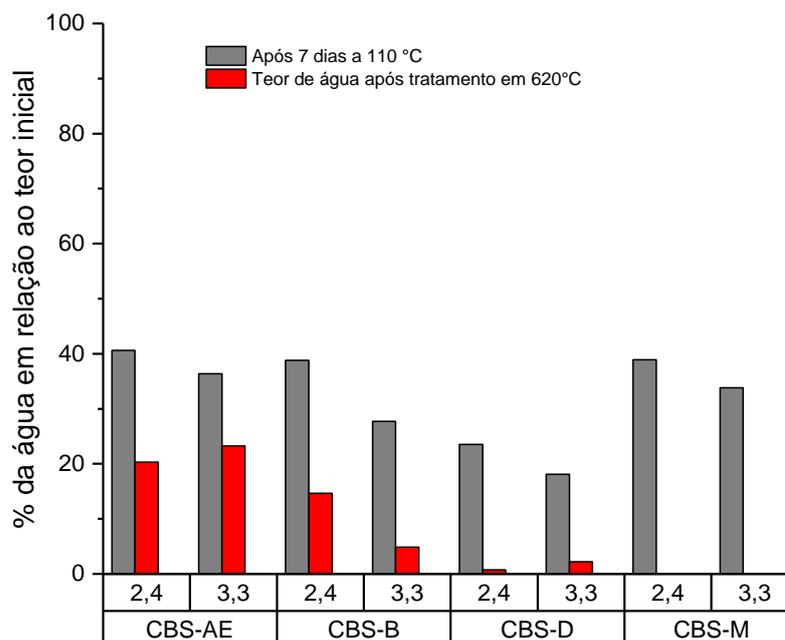
Área superficial de sólidos = 1910,4 m<sup>2</sup> / 100 g de pó

Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores apresentados na Tabela 12 mostram que a área de superfície do pó exerce um efeito significativo sobre a água retida na amostra após secagem a 110 °C. Para as amostras de granulometria fina (CBS-M e CBS-AE), esse valor é aproximadamente constante (~50 g) apesar de serem utilizados silicatos distintos com diluições distintas. Para os CBS com partículas mais grosseiras, em particular o CBS-D, o efeito do empacotamento dessas partículas parece sobrepor-se ao da área superficial (mantida constante), e a umidade retida decresce. O fenômeno de saída da água da estrutura do material pode ser melhor visualizado na representação gráfica do percentual de água residual em relação ao teor inicial de água em cada mistura como mostra a Figura 48.

E possível perceber na Figura 48 que o tratamento térmico a 110 °C resulta essencialmente na evaporação da água de capilaridade, para as amostras CBS-AE e CBS-M com ambos os silicatos de sódio, e para o CBS-B com o silicato de sódio 2,4, com valores de água residual aproximadamente constantes e superiores em relação às demais amostras. O CBS-D mostrou-se o mais susceptível à perda de água dentre as amostras analisadas.

Figura 48 – % de água residual após o tratamento térmico em 110°C e 620°C



Fonte: Elaborado pelo autor

Esses resultados demonstram que, à medida que se reduz o tamanho de partícula do pó presente no CBS (mantendo a área superficial constante), maior é a capacidade dessas partículas de atrair e unir-se quimicamente às hidroxilas presentes na solução, estabilizando-as. Esse efeito pode ocorrer pois o processo de moagem e fragmentação danifica, mesmo que de forma sutil, a estrutura cristalina do material.

Esses defeitos originados pelo processo de moagem, possivelmente, fazem com que haja uma certa instabilidade de cargas na superfície das partículas e essa instabilidade pode ser parcialmente compensada pelas hidroxilas/cátions presentes na solução de silicato de sódio. Essa suposição pode ser melhor entendida quando observados os resultados após o tratamento térmico a 620 °C.

Pode-se perceber que toda a água presente no CBS-D foi removida, enquanto no CBS-B e no CBS-AE ainda há água na estrutura do material. É necessário, portanto, mais energia para retirar a água da estrutura do CBS-AE e CBS-B, apesar da área superficial das partículas ser a mesma. Nota-se, contudo, observando o item 4.4.3 que toda a água deveria deixar a estrutura do material a 620 °C.

Esse fato mostra que as diferenças na quantidade de água presente na estrutura do material podem estar relacionadas com formação de novas fases e alteração das características físicas da amostra (densidade, porosidade, etc.). Se observados os resultados que serão apresentados no item 4.5.5, notam-se pequenas

alterações na constituição do CBS-AE, que podem significar a formação de fases hidratadas que explicam a presença de água em temperaturas mais elevadas.

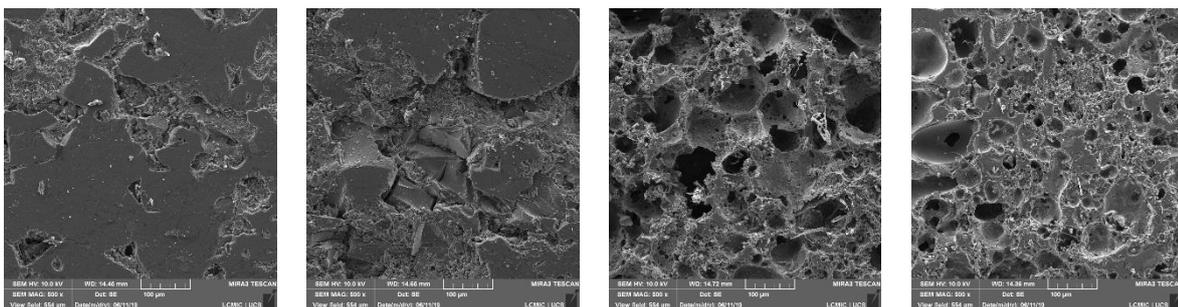
Outra hipótese é que a saída da água está relacionada com as características físicas de cada amostra. Apesar dos valores de densidade (Figura 47) da amostra CBS-D serem semelhantes (CBS-B) ou até superiores (CBS-AE), pode ser que a microestrutura da amostra composta por partículas de maiores dimensões favoreça a saída da água.

Cabe salientar que a comprovação das hipóteses abordadas neste item vão além dos objetivos deste trabalho. Sugere-se que esses temas sejam tratados em trabalhos futuros para que o mecanismo seja melhor compreendido.

#### 4.5.4 Microestrutura

A Figura 49 mostra a microestrutura das amostras dos silicatos SS 3,3 e SS 2,4. Percebe-se que o tratamento térmico induz a formação de poros e, conseqüentemente, a formação de uma microestrutura pouco densa. O aumento da porosidade está diretamente ligado à saída da água unida quimicamente à estrutura do material e que é liberada somente a temperaturas acima de 110 °C. A causa do surgimento desses poros foi descrita anteriormente no item 4.5.1 deste trabalho.

Figura 49 – Microestrutura das amostras de silicato de sódio SS 2,4 e SS 3,3 após secagem a 110 °C e tratamento térmico a 620 °C



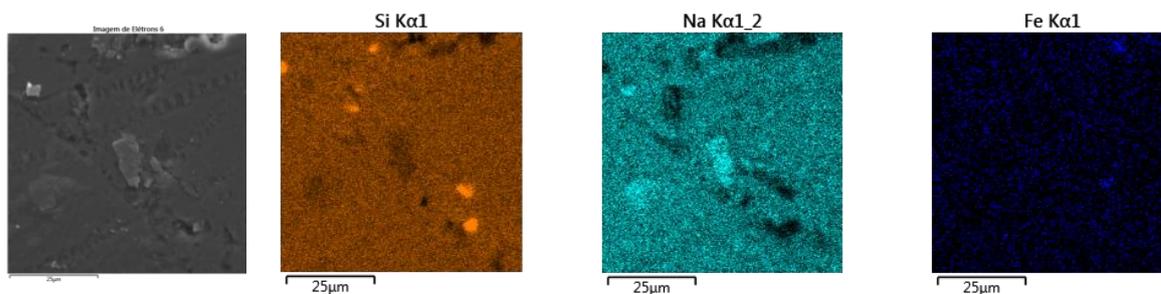
SS 2,4 - 110 °C (500x)    SS 3,3 - 110 °C (500x)    SS 2,4 - 620 °C (500x)    SS 3,3 - 620 °C (500x)

Fonte: Elaborado pelo autor

As Figura 50 e Figura 51 apresentam os resultados de EDS dessas amostras. Através destes resultados confirma-se que a composição química deste material inclui silício, sódio e pequenas contaminações em ferro, possivelmente oriundas do

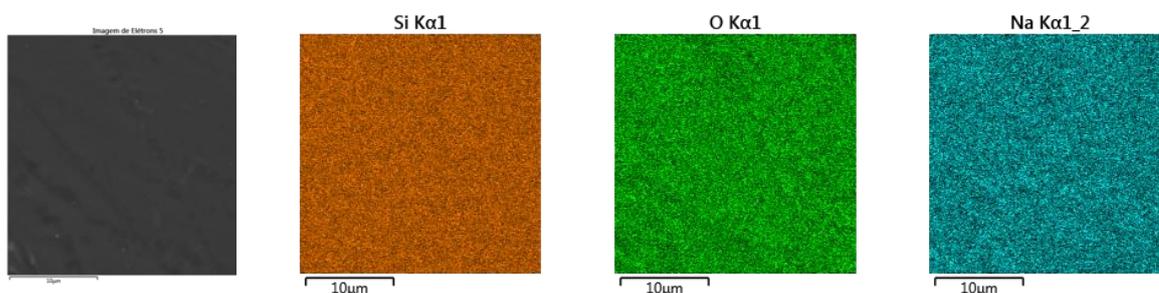
processo de moagem. Percebe-se que na amostra SS 2,4 há a presença de pequenas zonas com maior acúmulo de silício e sódio.

Figura 50 – Espectroscopia por dispersão de energia das amostras de silicato de sódio com relação  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 2,4 após secagem a 110 °C



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 51 – Espectroscopia por energia dispersiva das amostras de silicato de sódio com relação  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 3,3 após secagem a 110 °C

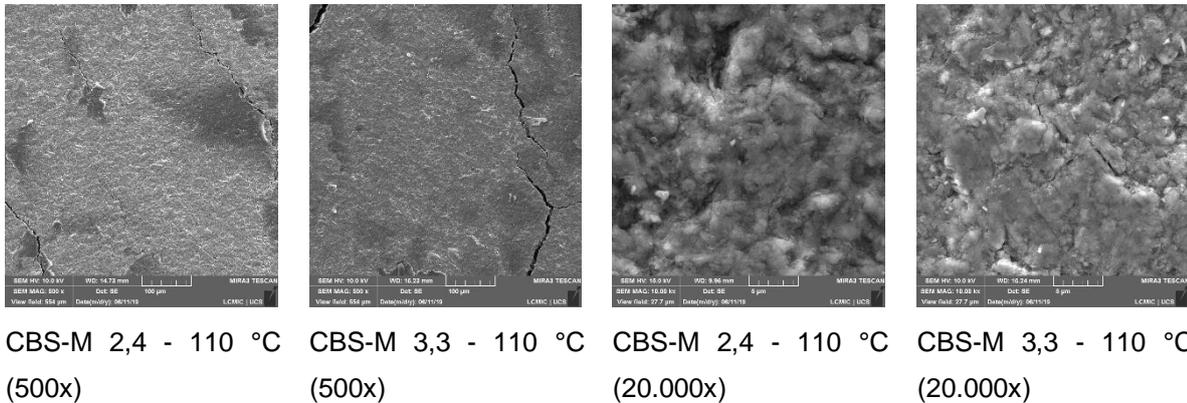


Fonte: Elaborado pelo autor

Na amostra SS-3,3, por sua vez, não é possível observar acúmulos de elementos químicos em sua estrutura. Essas diferenças podem indicar que a amostra SS 2,4 não apresenta uma reação de fabricação completa, ou seja, nesta amostra ainda pode haver a presença de cristais de quartzo e hidróxido de sódio não reagidos.

A Figura 52 mostra a microestrutura do CBS preparado com metacaulinita após secagem a 110 °C. Pode-se perceber que a microestrutura desse material é bastante densa, observando-se, contudo, a presença de grandes fissuras originadas pela retração ocorrida durante o tratamento térmico. Essa microestrutura densa é fruto da forma lamelar das partículas de metacaulinita que, aliada ao seu tamanho reduzido, permite um elevado empacotamento de partículas.

Figura 52 – Microestrutura das amostras de CBS-M preparados com SS 2,4 e SS 3,3 após secagem a 110 °C

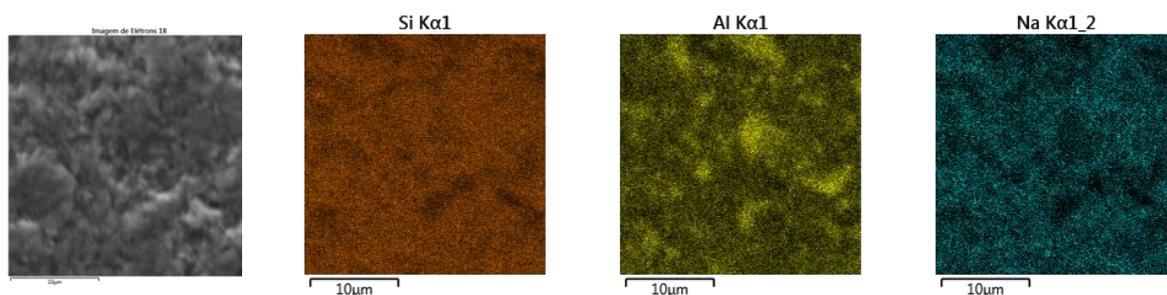


Fonte: Elaborado pelo autor

A literatura<sup>20,25</sup> justifica essa elevada densidade pela solubilidade parcial ou total da metacaulinita no meio reacional, resultando em um novo material denominado “geopolímero”. É, todavia, perceptível a existência de duas fases observando as imagens de maior ampliação, o que compromete a afirmação de que haja uma solubilização total das partículas de metacaulinita, como já observado por outros autores<sup>81</sup>.

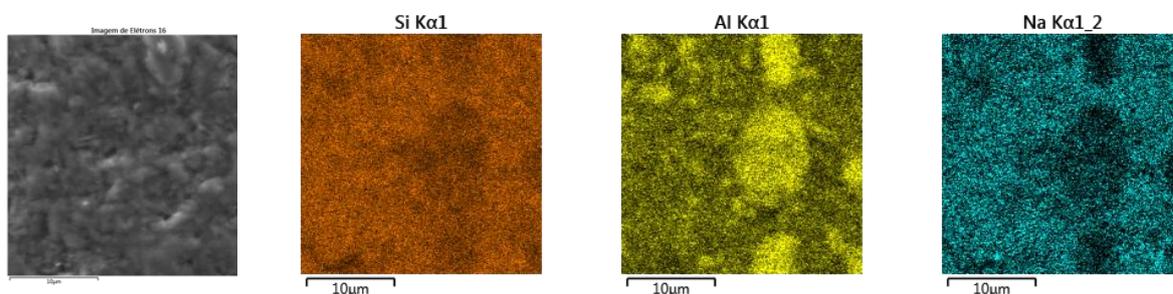
As análises de EDS (Figuras 53 e 54) comprovam que a composição química inclui majoritariamente silício, alumínio e sódio. Percebe-se nas amostras analisadas das duas composições a presença de zonas de maior acúmulo de alumínio e menor acúmulo de sódio. Essa constatação fornece indícios para sustentar a afirmação de que não há uma solubilização total da amostra e, se há solubilização, a mesma ocorre superficialmente, mesmo para materiais amorfos como a metacaulinita.

Figura 53 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-M preparados com SS 2,4 após secagem a 110 °C



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 54 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-M preparados com SS 3,3 após secagem a 110 °C



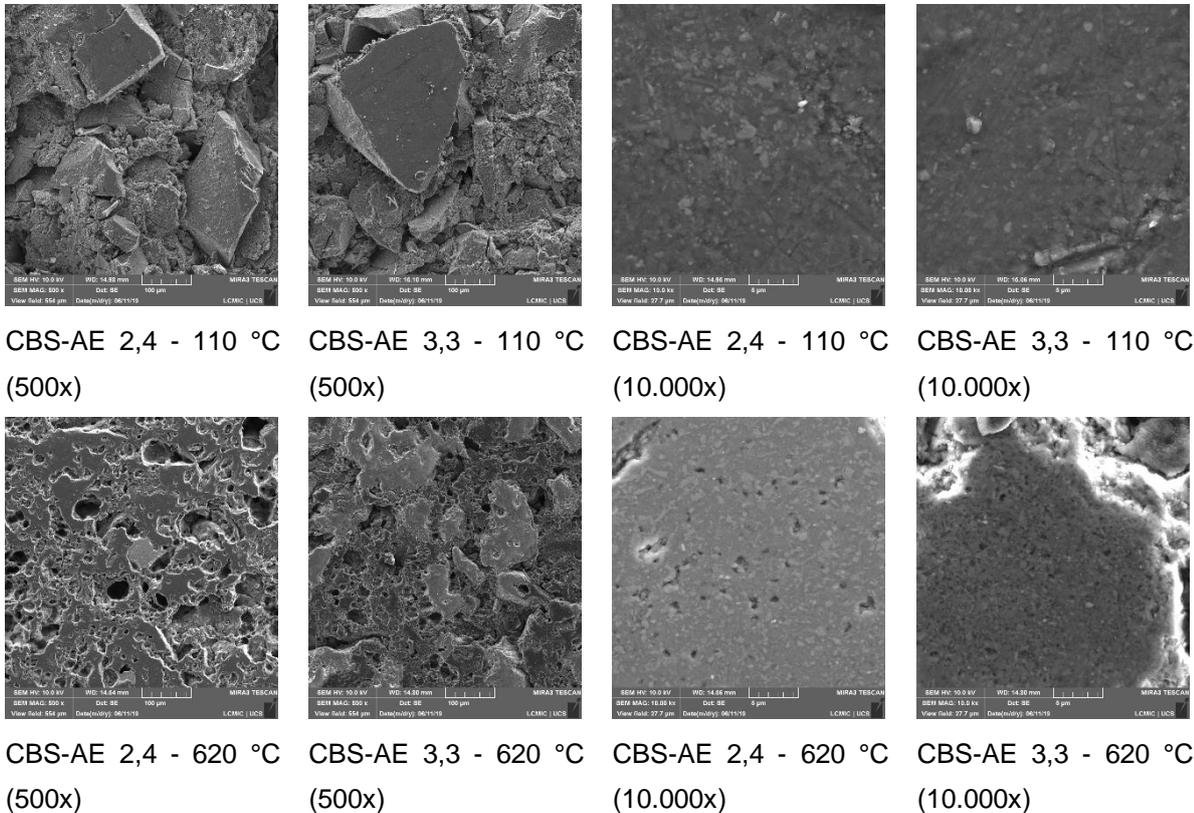
Fonte: Elaborado pelo autor

É também possível constatar na amostra produzida com silicato SS 3,3 que há zonas maiores de acúmulo de alumínio e ausência de sódio. Essa distinção ocorre, possivelmente, porque a viscosidade da solução de silicato de sódio SS 3,3 se eleva rapidamente quando a água é retirada de sua estrutura, devido à baixa presença de sódio, o que faz com que a mobilidade estrutural seja reduzida<sup>15</sup>. Essa elevada viscosidade pode ter favorecido a formação de aglomerados de partículas que não se dispersaram de forma homogênea.

Na Figura 55 pode-se observar a microestrutura dos CBS-AE após tratamento térmico a 110 e 620 °C. Observa-se uma estrutura bem distinta para os dois casos, em ampliações menores. Percebe-se que a secagem a 110 °C, apesar de formar uma estrutura relativamente densa, não possibilitou adequada coesão entre as partículas, o que faz com que as mesmas fossem facilmente retiradas da estrutura durante o processo de polimento. Após passar pelo tratamento a 620 °C percebe-se que há uma adesão mais forte entre as partículas, embora o efeito da saída da água, já comentado nos itens anteriores, eleve a porosidade nessas condições.

Em ampliações maiores (10.000x) percebe-se uma estrutura bem semelhante entre todas as amostras de CBS-AE, com partículas cristalinas (mais claras) dispersas em uma matriz amorfa (mais escura), como já observado por outros autores em CBS produzidos com outros materiais<sup>33,34</sup>. Entretanto, é possível observar que a saída da água, além de originar macroporos, também origina poros de menor diâmetro nas amostras que passaram pelo tratamento térmico a 620 °C. Não é possível afirmar que haja diferenças significativas entre as amostras produzidas com SS de relação 2 e 3,3.

Figura 55 – Microestrutura das amostras de CBS-AE preparados com SS 2,4 e SS 3,3 após secagem a 110 °C e tratamento térmico a 620 °C

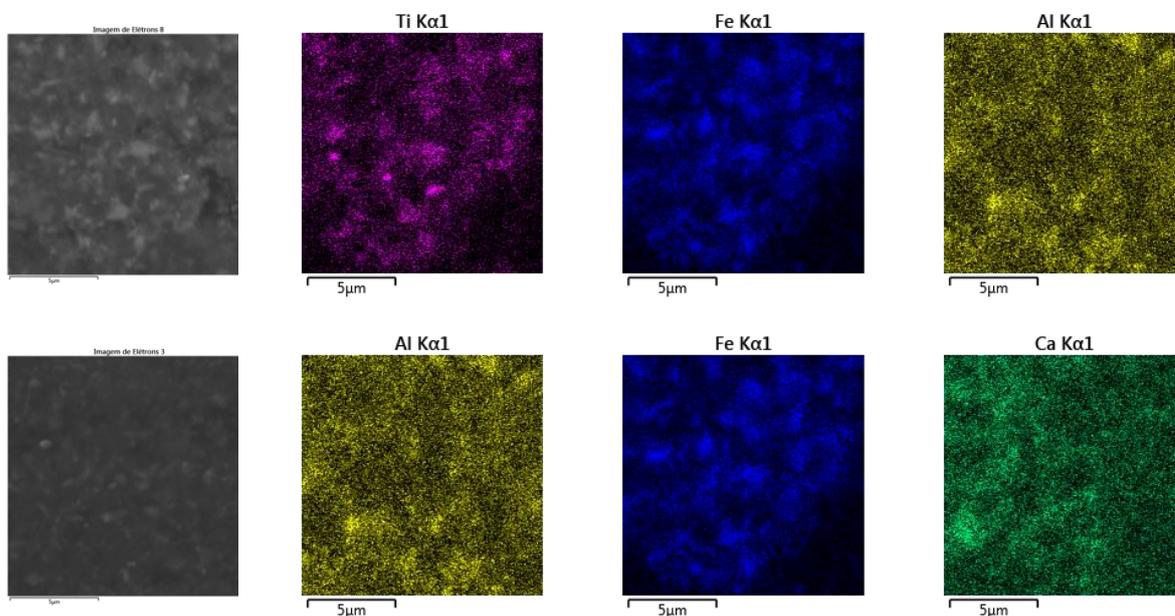


Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 56 mostra as imagens obtidas na análise de EDS para as amostras CBS-AE 2,4 e 3,3 tratadas a 110 °C. É possível notar a concentração de alguns elementos químicos em determinadas zonas do material. Percebe-se uma distribuição mais homogênea de elementos, se comparados aos CBS-M, nessa escala de análise, porém, essa maior homogeneidade pode ser atribuída à dificuldade de distinção entre os elementos presentes nessa ampliação.

Os resultados das amostras CBS-AE após o tratamento a 620 °C não são apresentados pois, nessas ampliações e com o método de preparação utilizado, não foi possível notar distinções na composição química da amostra.

Figura 56 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-AE preparados com SS 2,4 e SS 3,3 após secagem a 110 °C



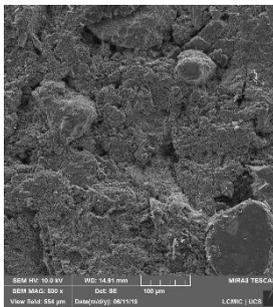
Fonte: Elaborado pelo autor

As microestruturas das amostras CBS-B e CBS-D são apresentadas nas Figura 57 e Figura 58 respectivamente. Nota-se, nas imagens de menor ampliação, que há uma semelhança com a microestrutura do CBS-AE, havendo pouca adesão entre as partículas no tratamento térmico a 110 °C e boa adesão, porém presença de poros, após o tratamento a 620 °C.

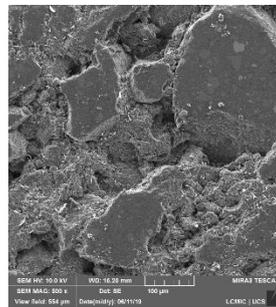
Entretanto, cabe salientar que há uma redução no diâmetro e na quantidade de poros para essas duas amostras, se comparadas ao CBS-AE e ao silicato de sódio. E comparando as amostras CBS-B e CBS-D após o tratamento térmico a 620 °C, percebe-se ainda que a amostra CBS-D apresenta uma estrutura mais densa do que a do CBS-B. Essa redução na porosidade, possivelmente, está associada à maior facilidade de percolação e saída da água nessas microestruturas.

Essa maior facilidade de percolação e saída da água pode estar associada à presença de partículas sólidas de maior tamanho. Essas partículas maiores fazem com que haja mais espaço intergranular para percolação da água, além de evitar que a película de vidro de baixa permeabilidade na superfície se forme uniformemente. Desta forma, o vapor de água no interior do material não precisa atingir elevadas pressões para deixar a estrutura do material, o que faz com que haja a formação de menos poros e de menor diâmetro.

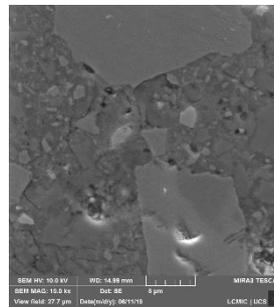
Figura 57 – Microestrutura das amostras de CBS-B preparados com SS 2,4 e SS 3,3 após secagem a 110 °C e tratamento térmico a 620 °C



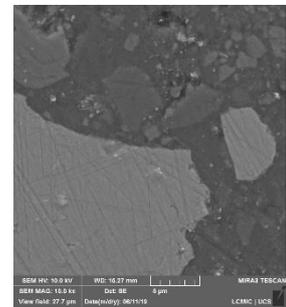
CBS-B 2,4 - 110 °C  
(500x)



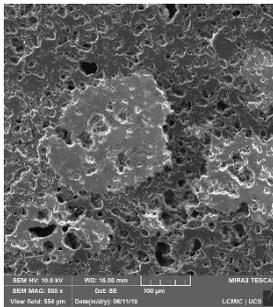
CBS-B 3,3 - 110 °C  
(500x)



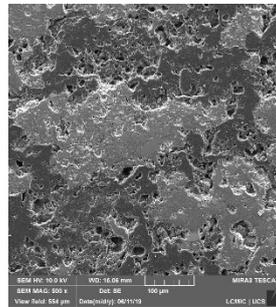
CBS-B 2,4 - 110 °C  
(10.000x)



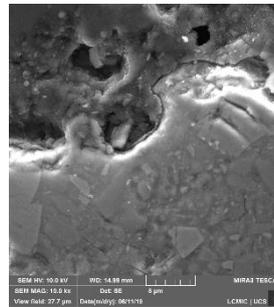
CBS-B 3,3 - 110 °C  
(10.000x)



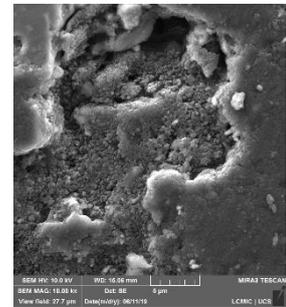
CBS-B 2,4 - 620 °C  
(500x)



CBS-B 3,3 - 620 °C  
(500x)



CBS-B 2,4 - 620 °C  
(10.000x)



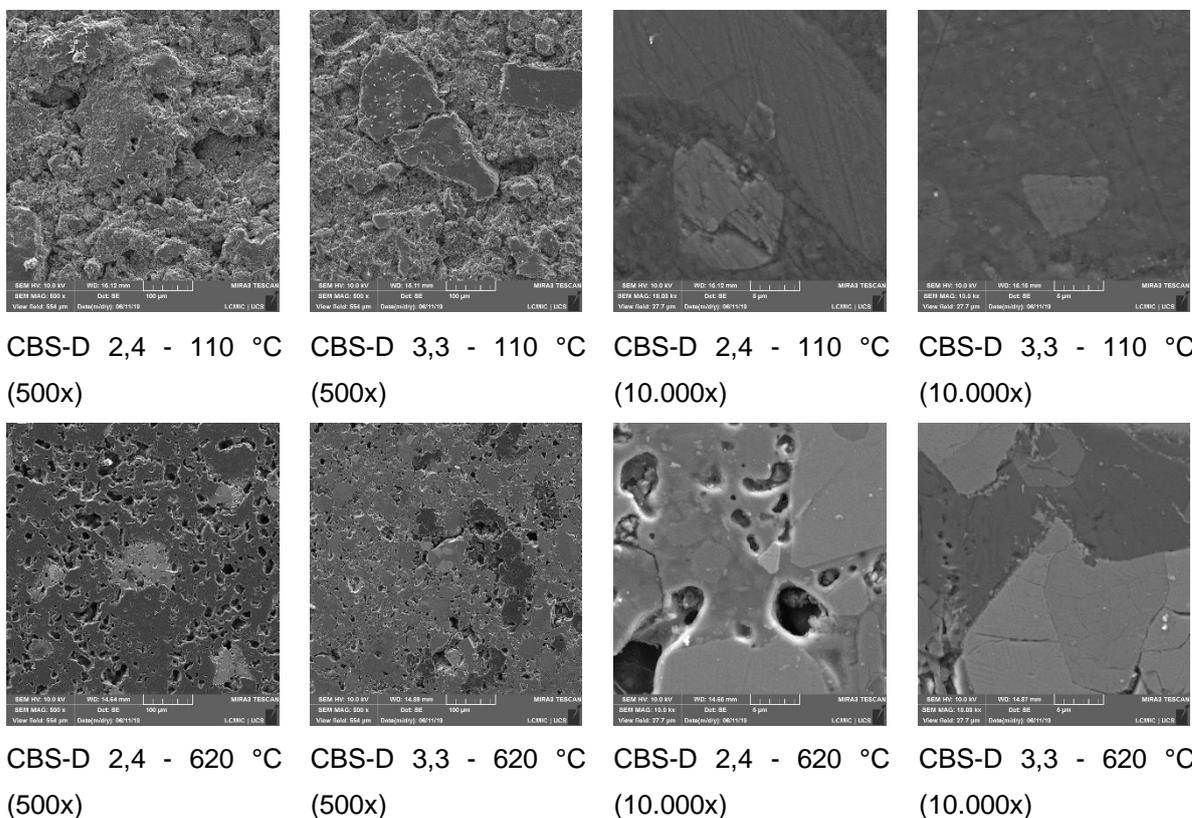
CBS-B 3,3 - 620 °C  
(10.000x)

Fonte: Elaborado pelo autor

Nas imagens apresentadas nas Figura 59, Figura 60, Figura 61 Figura 62, Figura 63, Figura 64, Figura 65 e Figura 66 das amostras CBS-B e CBS-D foi possível notar as maiores diferenças entre composições químicas. Como essas amostras possuem partículas sólidas de maior tamanho, foi possível observar as diferenças na composição química em cada um desses grãos. Percebe-se que a composição química é bastante variada e foram identificados os elementos Si, Al, Na, Ca, Fe, Mg, K, P e Ti.

Nota-se que na amostra CBS-B 2,4 - 110 °C apresentada na Figura 59, há uma associação entre os elementos químicos Ca, Mg e Si em zonas de maior acúmulo que correspondem à presença de grãos com estrutura química distinta (EDS). O Fe aparece isolado dos demais elementos e em apenas um grão. O Na e o Al aparecem dispersos na matriz do material em grãos de menor diâmetro se comparados aos demais. Pode-se notar uma leve associação entre os elementos Ca e Al.

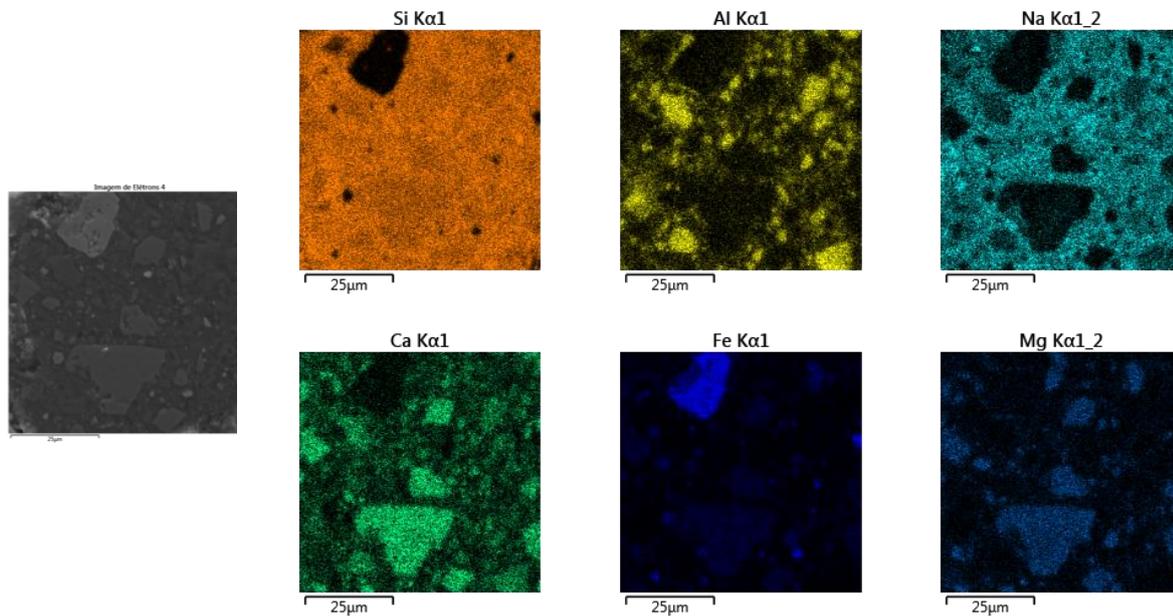
Figura 58 – Microestrutura das amostras de CBS-D preparados com SS 2,4 e SS 3,3 após secagem a 110 °C e tratamento térmico a 620 °C



Fonte: Elaborado pelo autor

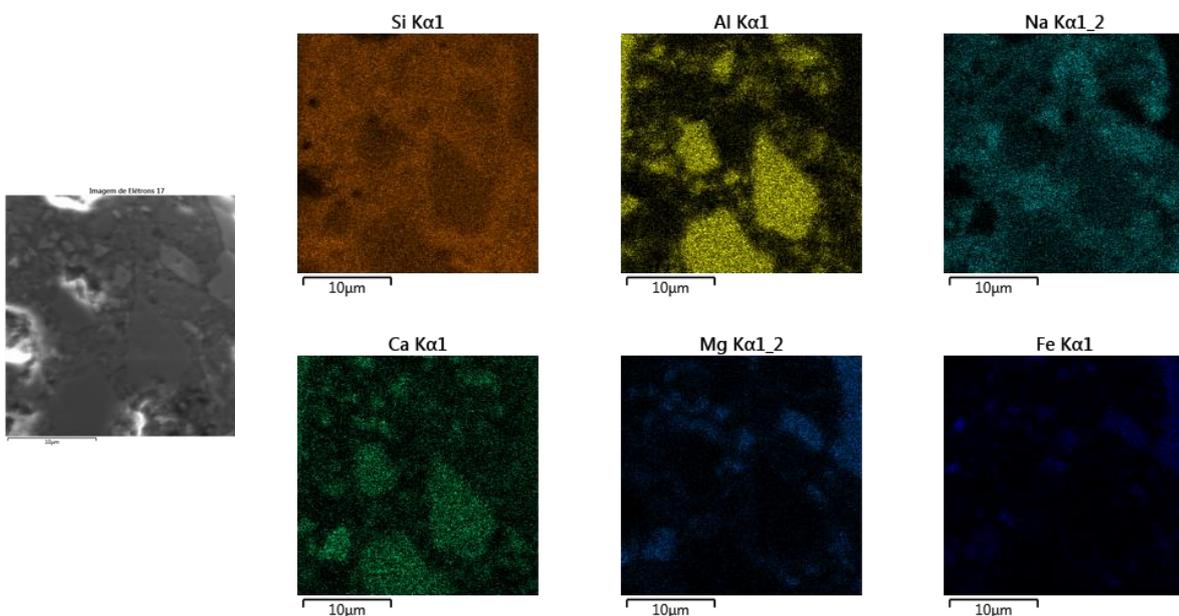
Na amostra CBS-B 2,4 - 620 °C, apresentada na Figura 60, nota-se uma associação mais clara entre o Al e o Ca, pela presença de maiores grãos com essa composição química. Si e Na aparecem mais dispersos na matriz do material. Nas amostras CBS-B 3,3 - 110 °C (Figura 61) e CBS-B 3,3 - 620 °C (Figura 62) nota-se um comportamento semelhante ao das amostras CBS-B 2,4, nomeadamente uma associação entre Ca, Al e Mg. O Fe aparece de forma isolada em apenas dois grãos da amostra e o Na e Si estão dispersos na matriz. A única mudança entre as amostras CBS-B 3,3 - 110 °C e CBS-B 3,3 - 620 °C está na associação entre o Al e o Ca. Nota-se que após o tratamento a 620 °C o Al passou a associar-se mais ao Na do que ao Ca.

Figura 59 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-B preparados com SS 2,4 após secagem a 110 °C



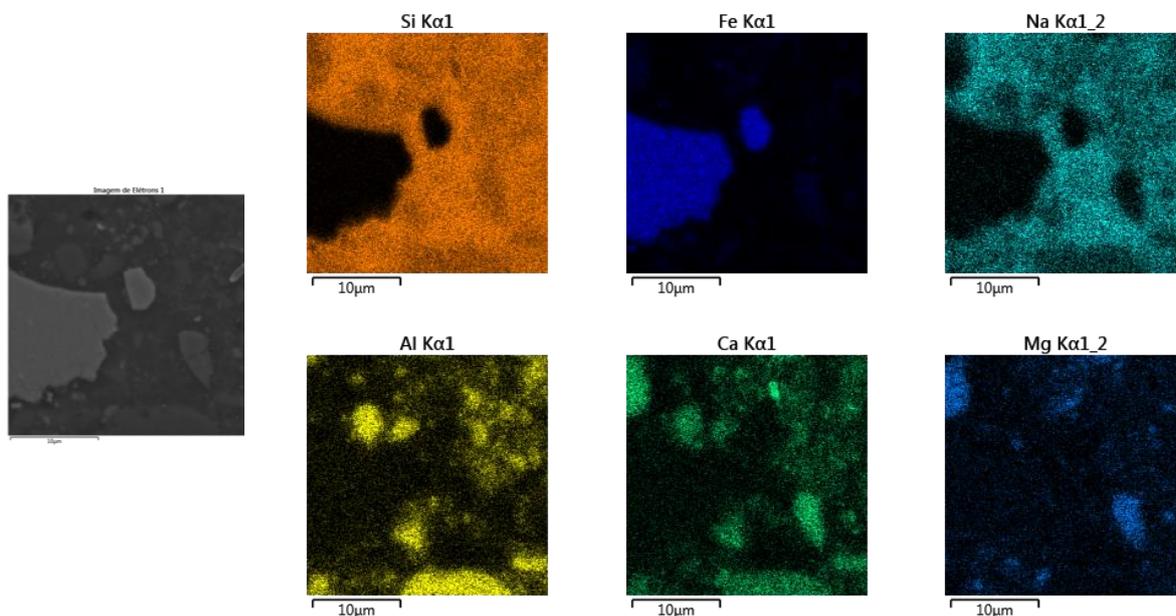
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 60 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-B preparados com SS 2,4 após tratamento térmico a 620 °C



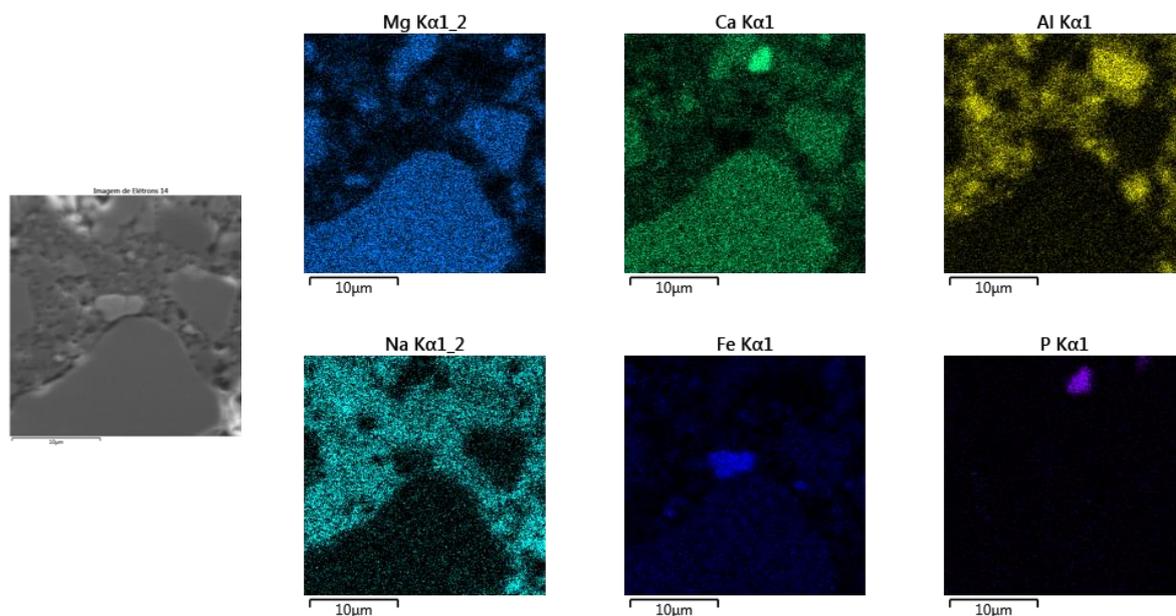
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 61 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-B preparados com SS 3,3 após secagem a 110°C



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 62 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-B preparados com SS 3,3 após tratamento térmico a 620 °C



Fonte: Elaborado pelo autor

Na análise de EDS realizada nas amostras CBS-D 2,4 e CBS-D 3,3 secas a 110 °C apresentadas nas Figura 63 e Figura 65, percebe-se que é incomum a associação entre o Al e o Ca e o Fe e o Mg em grãos de grandes dimensões. O Na e

Si aparecem dispersos na matriz do material. Um fato interessante é notado ao observar as

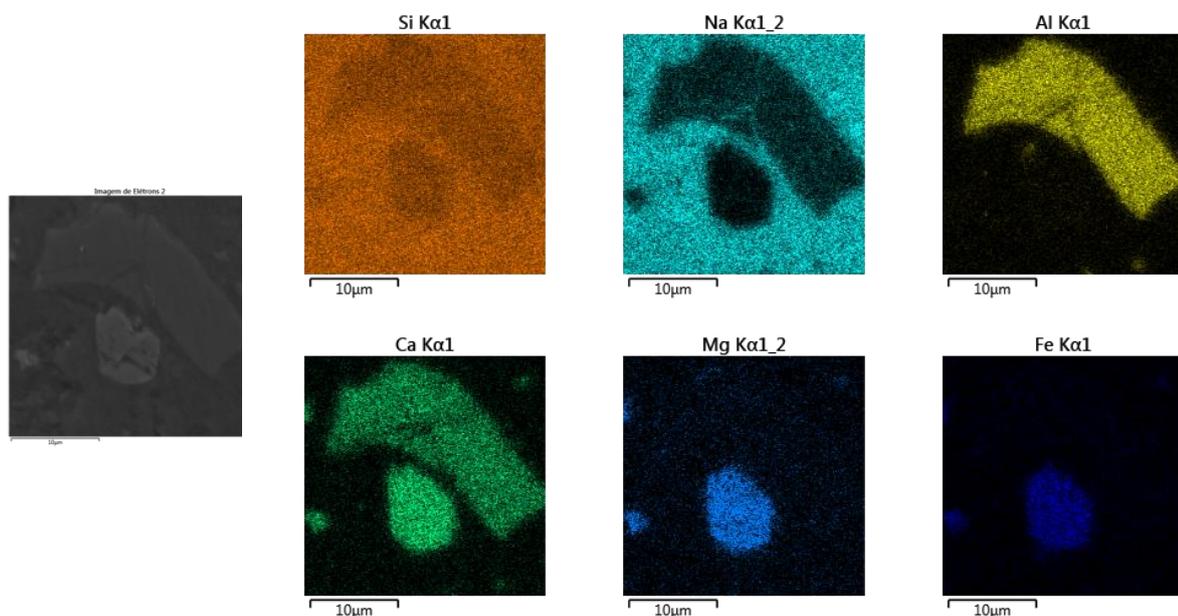
Figura 64 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-D preparados com SS 2,4 após tratamento térmico a 620 °C

Figura 64 e Figura 66, relativas ao tratamento térmico a 620 °C: percebe-se que o Al não mais se apresenta associado ao Ca tanto para o CBS-D 2,4 quanto para o CBS-D 3,3, e sim associado ao Na. O mesmo comportamento foi observado na amostra CBS-B, como comentado anteriormente.

Essa mudança de associação do alumínio pode explicar a baixa solubilidade do material após o tratamento a 620 °C. O Al ao deixar a estrutura da rocha e unir-se à matriz vítrea pode estabilizar as cargas oriundas da presença de íons  $\text{Na}^+$  e também reduzir o número de oxigênios não-pontantes. Essas duas ações conjuntas acabam tornando a estrutura menos móvel e, conseqüentemente, menos solúvel<sup>15,16</sup>, como explicado detalhadamente no capítulo 2 deste trabalho.

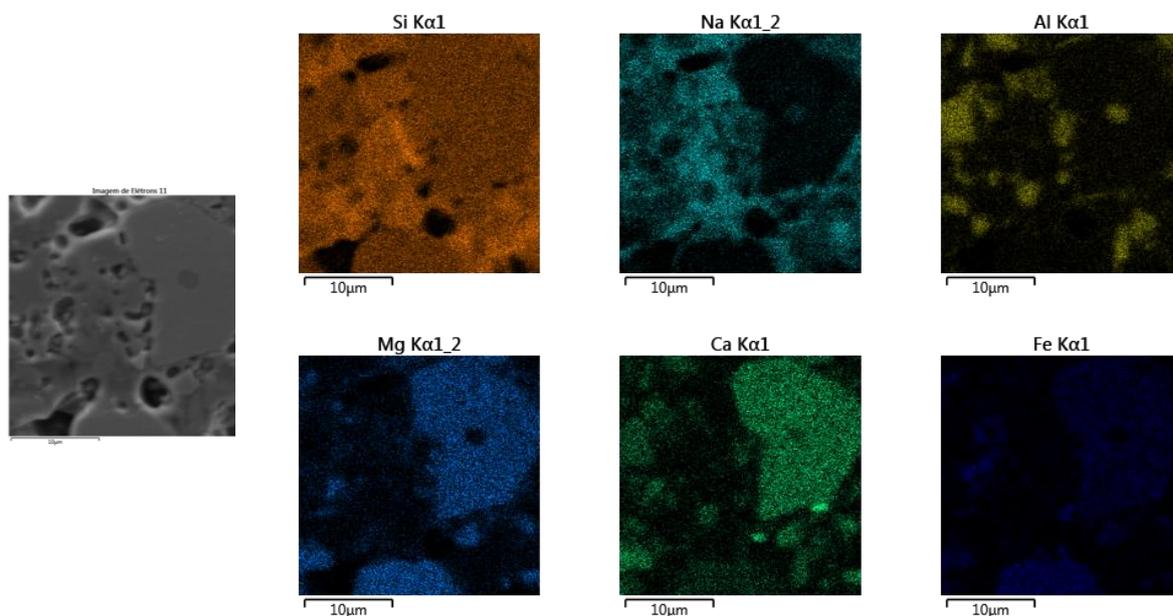
Apesar disso, não é possível afirmar com certeza que há de fato uma transição do alumínio da fase cristalina para a amorfa somente com base na observação das imagens de EDS, pois a composição química da amostra é muito variada e essas mudanças podem estar associadas apenas a uma disposição distinta de elementos nessa região da amostra.

Figura 63 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-D preparados com SS 2,4 após secagem a 110 °C



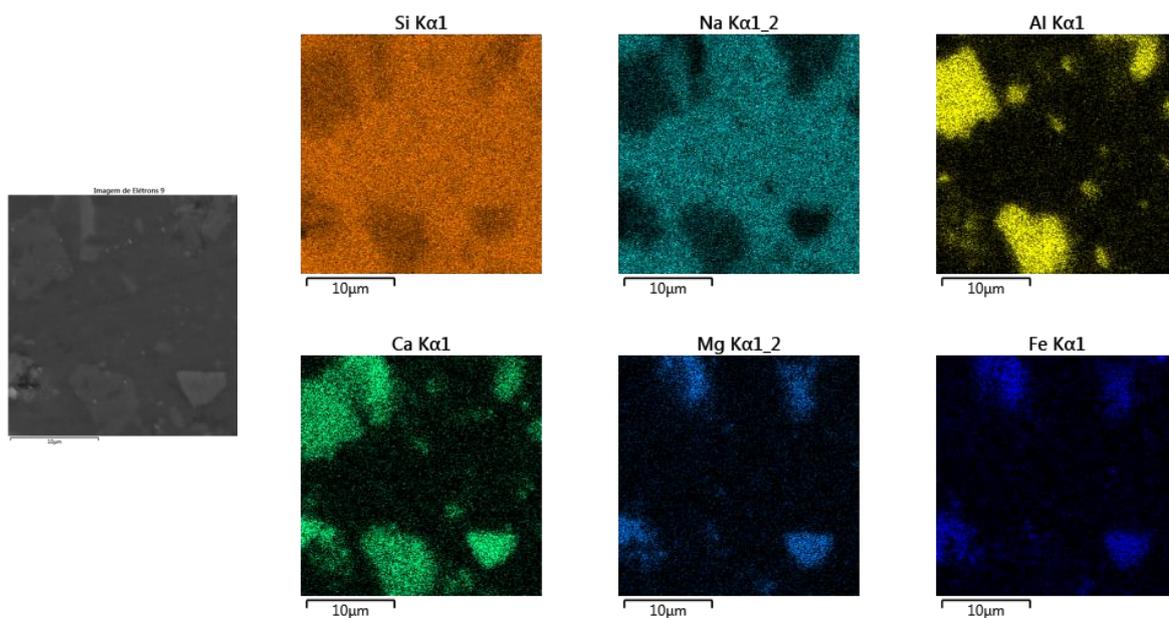
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 64 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-D preparados com SS 2,4 após tratamento térmico a 620 °C



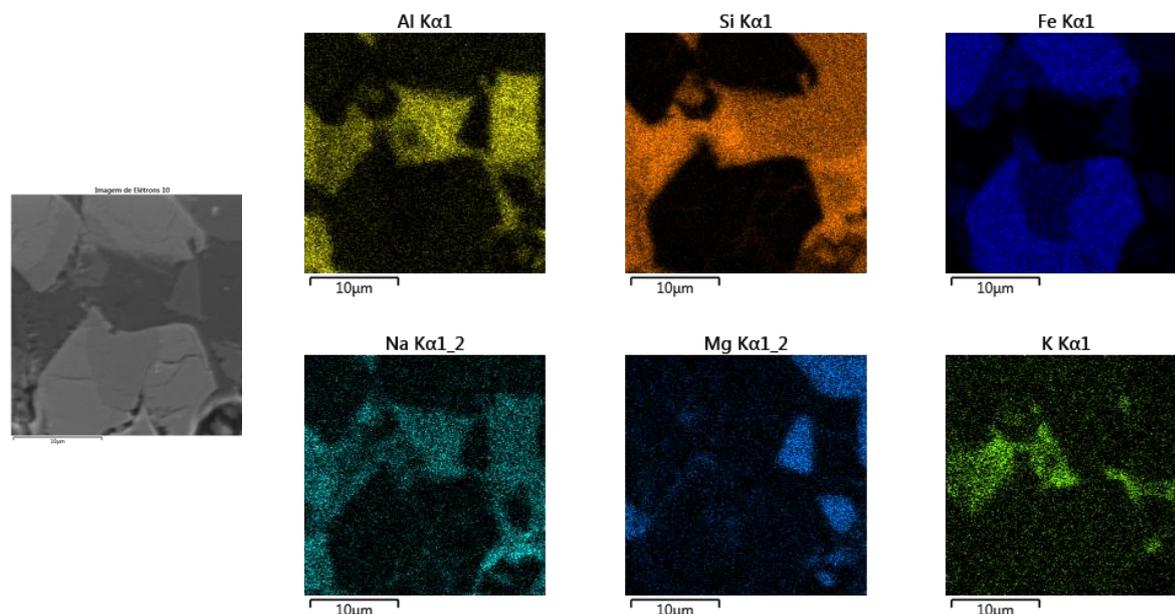
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 65 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-D preparados com SS 3,3 após secagem a 110 °C



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 66 – Espectroscopia por energia dispersiva dos CBS-D preparados com SS 3,3 após tratamento térmico a 620°C



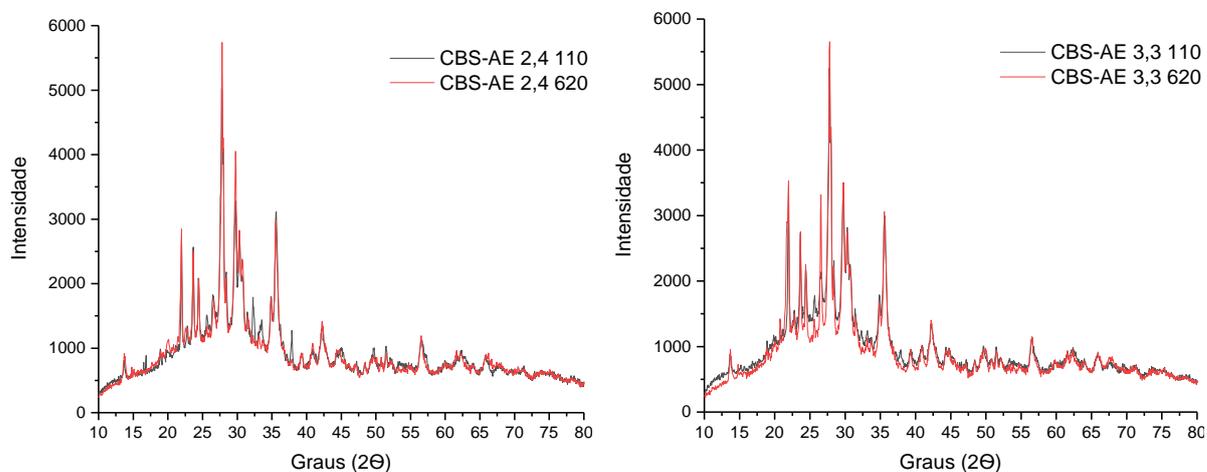
Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.5.5 Alterações de fase e estrutura cristalina

As Figura 67, Figura 68 e Figura 69 apresentam uma sobreposição dos difratogramas dos CBS produzidos com rocha antes e após o tratamento térmico a 620 °C. Como referido anteriormente (item 3.4.4), a difração de raios X foi realizada unicamente para comparação, visando detectar possíveis alterações de fases (*i.e.*, não foram identificadas as fases cristalinas presentes no material e nem quantificado o percentual de fase amorfa). Nesse sentido, percebe-se que temperaturas nesta ordem de grandeza não resultam em grandes modificações de fase em estruturas estáveis, como é o caso das rochas utilizadas neste trabalho.

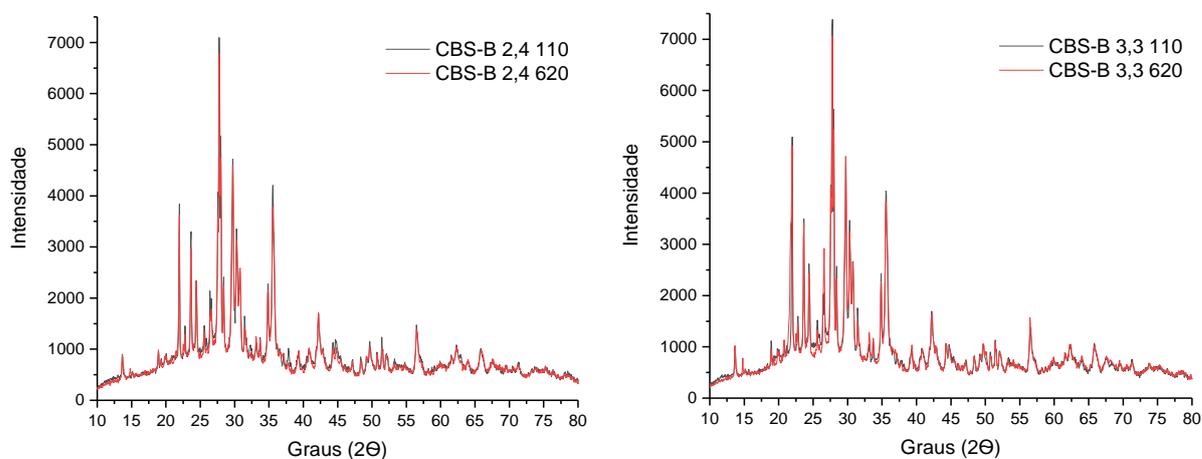
Entretanto, percebe-se que, dentre as amostras analisadas, o CBS-AE parece ser o único a ter sofrido alterações perceptíveis na sua estrutura cristalina. Percebe-se que na amostra CBS-AE 2,4 há uma redução na intensidade de picos situados em aproximadamente 32°, 34° e 36°. Na amostra CBS-AE 3,3 percebe-se um ligeiro achatamento da linha de base demonstrando que o tratamento térmico poderá ter causado uma redução na quantidade de fases amorfas no material, indicativo de que pode ter havido cristalização.

Figura 67 – Difratogramas de raios X dos CBS-AE preparados com SS 2,4 e SS 3,3 após secagem a 110 °C e após tratamento a 620 °C



Fonte: Elaborado pelo autor

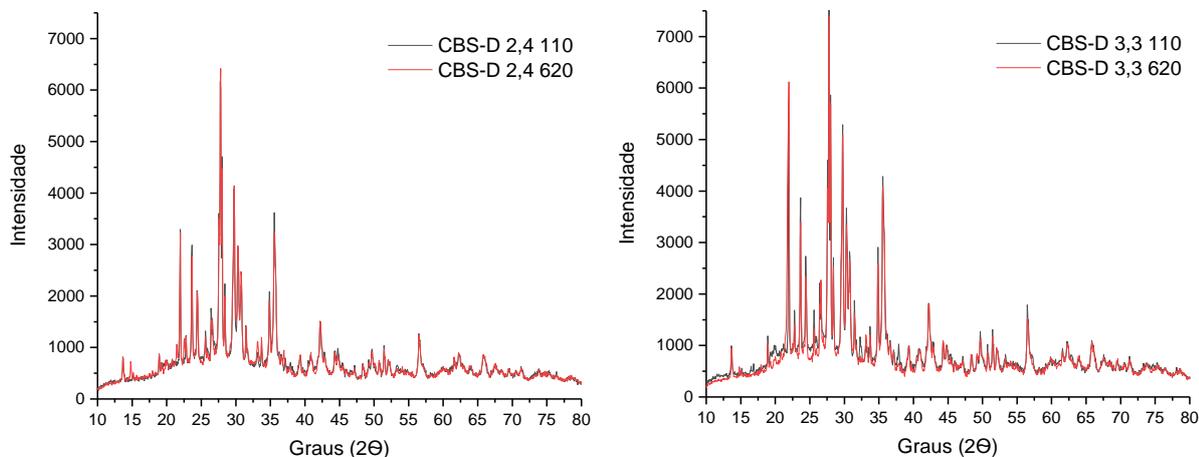
Figura 68 – Difratogramas de raios X dos CBS-B preparados com SS 2,4 e SS 3,3 após secagem a 110 °C e após tratamento a 620°C



Fonte: Elaborado pelo autor

Nas Figura 68 e Figura 69, que representam os difratogramas das amostras CBS-B e CBS-D, em nenhum dos casos é possível observar alterações significativas na intensidade dos picos. Percebe-se, no entanto, uma leve redução na proporção de fases amorfas, sendo levemente mais intensa nas amostras produzidas com silicato de sódio de relação mássica  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  3,3.

Figura 69 – Difratogramas de raios X dos CBS-D preparados com SS 2,4 e SS 3,3 após secagem a 110 °C e após tratamento a 620°C



Fonte: Elaborado pelo autor

Conclui-se, portanto, que através da análise dos difratogramas, não é possível constatar transições significativas de fase causadas pelo tratamento térmico a 620°C. Entretanto, dentre as amostras analisadas nota-se que o CBS-AE foi a amostra que foi mais afetada pelo tratamento térmico. Isso pode ter ocorrido pois partículas com tamanhos menores são mais susceptíveis a alterações em sua estrutura cristalina pois possuem um maior número de átomos superficiais<sup>76</sup>.

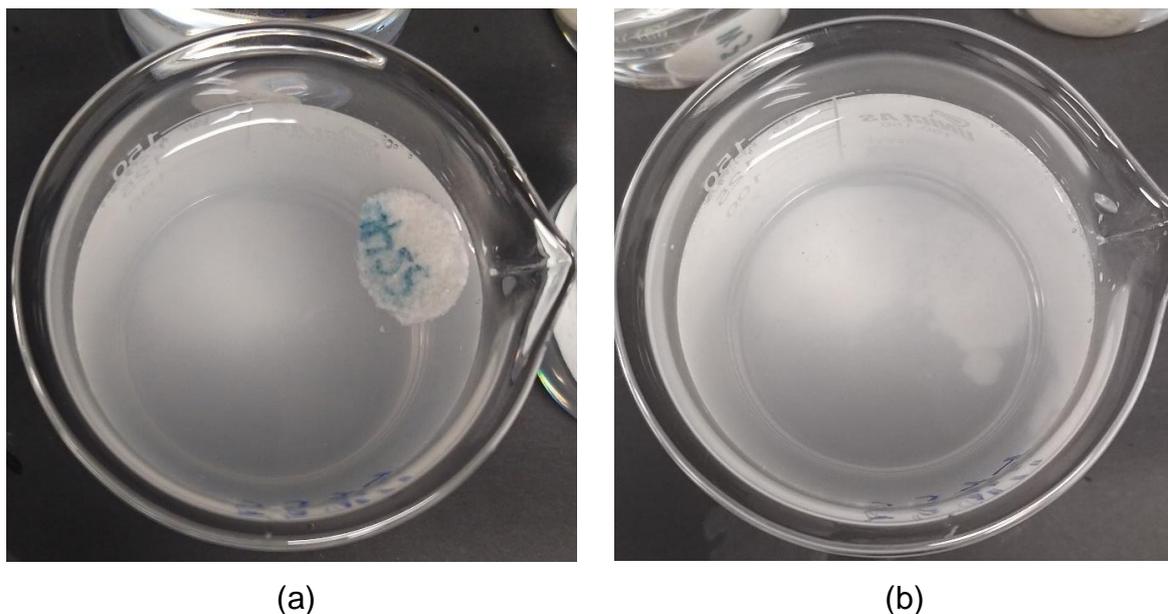
#### 4.5.6 Estabilidade química dos CBS em água – 25 °C

As Figura 70, Figura 71, Figura 72 e Figura 73 referem-se aos resultados do ensaio de solubilidade em água a 25°C. Percebe-se na Figura 70 os dois casos extremos das amostras SS 2,4 e SS 3,3 altamente solúveis em água. Essa solubilidade foi notada nos primeiros minutos de ensaio e em alguns dias todos os corpos de prova se desintegraram totalmente. A Figura 70 mostra esses corpos de prova após 2 horas de ensaio.

Percebe-se que a condutividade elétrica das soluções em contato com as amostras (Figura 72) atingiu valores bem elevados (4000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), demonstrando a forte presença de íons na solução. Percebe-se, também, que a solução em contato com a amostra SS-3,3 110 °C apresentou condutividades inferiores às demais. Essa diferença é explicada pela menor presença de íons  $\text{Na}^+$  na estrutura deste material, o que faz com que a quantidade de oxigênios não pontantes seja menor e, conseqüente, a estrutura torna-se menos susceptível a solubilização<sup>15,16,27,75</sup>. Esse mesmo efeito

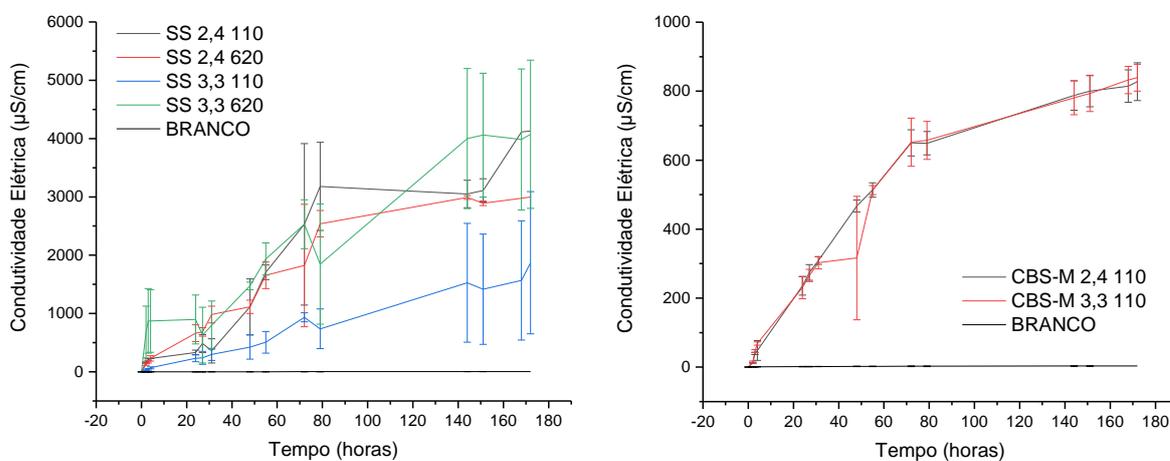
não foi notado na amostra após tratamento a 620°C, possivelmente porque a saída da água durante o tratamento elevou a porosidade da amostra, tornando a área de exposição maior em relação à amostra seca a 110 °C.

Figura 70 – Amostras de silicato de sódio com relação  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 2,4 (a) e SS 3,3 (b) depois da queima a 620°C, após 2h em contato com a água



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 71 – Condutividade elétrica das soluções em contato com as amostras de silicato de sódio com relação  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  2,4 e 3,3 e de CBS-M preparados com esses silicatos

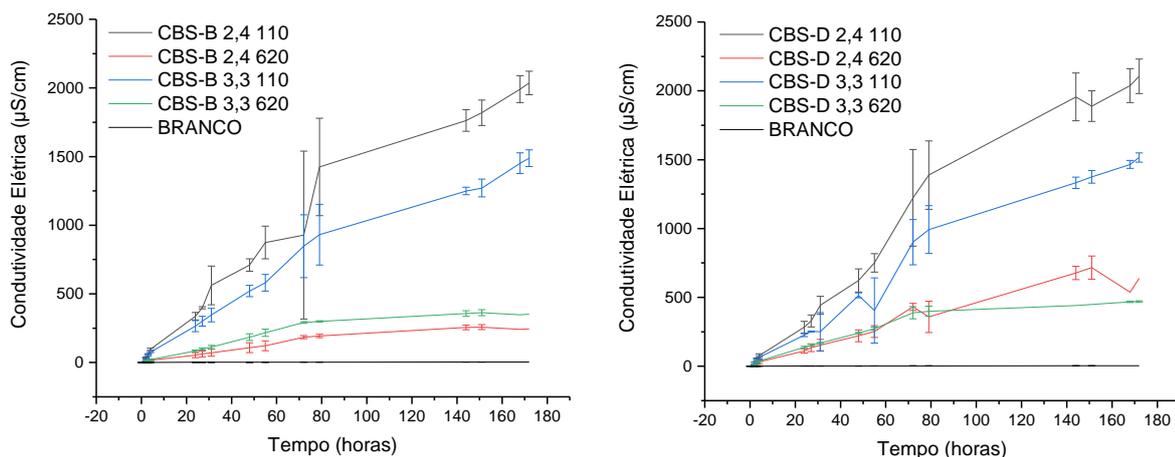


Fonte: Elaborado pelo autor

O CBS-M processado pelo método convencional é apresentado na literatura como um material insolúvel<sup>20,25</sup>. No entanto observou-se, neste ensaio, um acréscimo gradual da condutividade elétrica ao longo do tempo, o que pode indicar que há alguma transferência de íons das amostras para a solução ao longo do tempo. Percebe-se que, mesmo após 172 horas de ensaio, a condutividade da solução não estabilizou totalmente e continua a se elevar. Desta forma, cabe observar que a estabilidade química destes materiais deve ser avaliada com mais rigor e em períodos de tempo maiores, pois está dependente do método utilizado na preparação do CBS.

As Figura 72 e Figura 73 mostram a condutividade elétrica das soluções em contato com as amostras CBS-D, CBS-B e CBS-AE. Nota-se uma grande diferença entre as amostras que passaram pelo tratamento térmico e as que apenas foram secas à temperatura de 110 °C. Esses resultados confirmam o que era esperado pelo modelo cinético proposto, ou seja, que a remoção da água na estrutura do material permite que haja uma interação direta entre os óxidos do silicato e a matéria prima, possibilitando que haja uma estabilização de cargas e tornando, conseqüentemente, o material estável quimicamente.

Figura 72 – Condutividade elétrica das soluções em contato com as amostras de CBS-B e CBS-D preparados com SS 2,4 e SS 3,3

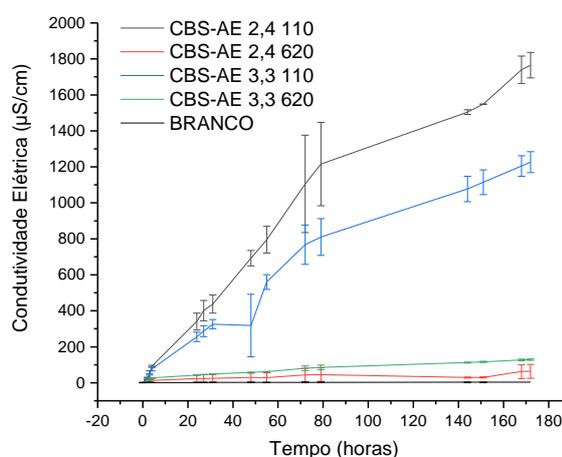


Fonte: Elaborado pelo autor

Percebe-se também que, para todos os casos apresentados nas Figura 72 e Figura 73, as soluções em contato com as amostras produzidas com SS 3,3 e secas a 110 °C apresentaram menores valores de condutividade. Esse resultado confirma as afirmações anteriores na análise dos silicatos separadamente e na literatura<sup>27</sup>.

Entretanto, observando-se as condutividades das soluções em contato com as amostras após o tratamento térmico a 620 °C, nota-se que a condutividade das soluções das amostras preparadas com SS 2,4 está próxima ou abaixo da das produzidas com SS 3,3.

Figura 73 – Condutividade elétrica das soluções em contato com as amostras de CBS-AE preparados com SS 2,4 e SS 3,3



Fonte: Elaborado pelo autor

Ou seja, os CBS preparados com SS 2,4 são, após secagem, menos estáveis que os preparados com SS 3,3. Esse efeito ocorre, possivelmente, devido à maior quantidade de sódio nessas amostras e à maior viscosidade dessas soluções (Tabela 4), que faz com que haja uma pior molhabilidade da superfície das partículas de rocha. O melhor desempenho também pode estar associado com a menor porosidade dessas amostras, devido à menor quantidade de água em sua composição. Após o tratamento a 620 °C a diferença devida aos silicatos originalmente utilizados desaparece e os CBS obtidos são igualmente estáveis e comparáveis aos CBS com metacaulinita processados pelo método convencional apresentados na literatura<sup>20,25</sup>.

#### 4.5.7 Estabilidade química dos CBS em água – 100 °C

A estabilidade química em água a 100 °C possibilitou avaliar o desempenho dos CBS em uma condição altamente severa para os geopolímeros/CBS<sup>20</sup>. Percebe-se neste ensaio que todas as amostras que não passaram pelo tratamento térmico a

620°C, com exceção do CBS-AE, degradaram-se completamente após duas horas de ensaio (Tabela 13).

Tabela 13 – Degradação em água a 100 °C após 2 horas de exposição

Amostra			Perda de massa (%)	Amostra			Perda de massa (%)
CBS-AE	2,4	110	100	CBS-B	2,4	110	100
CBS-AE	2,4	620	0,52	CBS-B	2,4	620	0
CBS-AE	3,3	110	100	CBS-B	3,3	110	100
CBS-AE	3,3	620	4,89	CBS-B	3,3	620	0
CBS-D	2,4	110	100	SS	2,4	110	100
CBS-D	2,4	620	4,59	SS	2,4	620	100
CBS-D	3,3	110	100	SS	3,3	110	100
CBS-D	3,3	620	9,09	SS	3,3	620	100
CBS-M	2,4	110	100	CBS-M	3,3	110	100

Fonte: Elaborado pelo autor

Esse fato comprova que o modelo cinético proposto representa adequadamente a situação real. Mesmo sob efeito de uma condição altamente severa para os geopolímeros mais estáveis, produzidos com cinza volante e metacaulinita, os CBS produzidos com rocha e tratados termicamente mantiveram-se altamente estáveis.

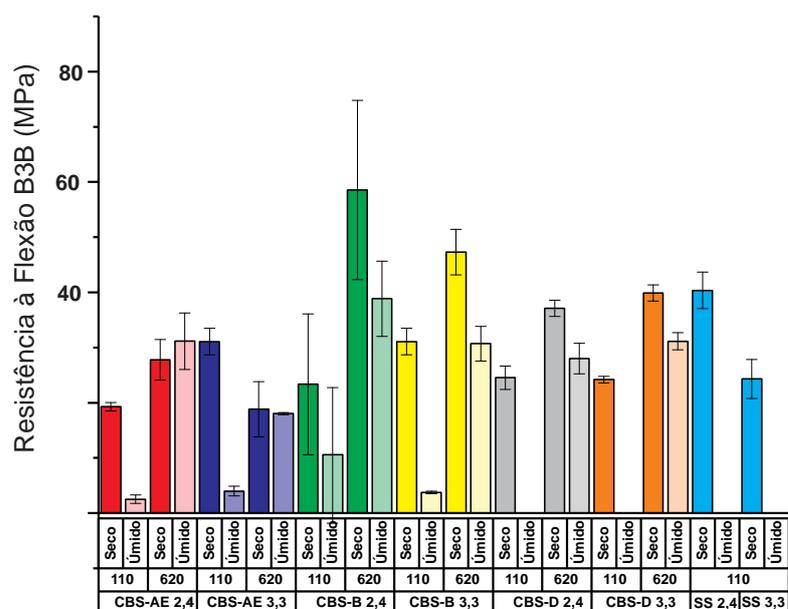
Os resultados apresentados tanto neste item quanto no item 4.5.5 suportam a afirmação de que é possível formar CBS estáveis quimicamente após o tratamento térmico a 620 °C. Desta forma, é possível concluir, preliminarmente, que a estabilidade dos CBS não resulta exclusivamente da estrutura amorfa do material precursor mas sim de um efeito conjunto de uma faixa de composições químicas ideais e da retirada/estabilização da água ligada quimicamente à estrutura do material.

#### 4.5.8 Propriedades mecânicas

As Figura 74 e Figura 75 apresentam os resultados obtidos no ensaio de *Ball on Three Balls* (B3B), utilizado para determinação das propriedades mecânicas do material. Percebe-se que as maiores resistências mecânicas foram apresentadas pelas amostras CBS-B e CBS-D após tratamento térmico a 620 °C (secos). Isso, possivelmente, está relacionado com a microestrutura menos porosa observada no item 4.5.3, cujas causas foram discutidas no item 4.5.1 deste trabalho. Além disso, as

distribuições granulométricas mais largas, apresentadas pelas rochas B e D (Figura 33) podem ter contribuído para que houvesse uma melhor distribuição do silicato na matriz, causando uma melhor coesão entre as partículas.

Figura 74 – Resistência à flexão dos CBS no ensaio Ball on three Balls (B3B)



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 75 – Amostras após o ensaio de resistência à flexão B3B



Fonte: Elaborado pelo autor

Observa-se, todavia, que em relação aos valores médios as amostras CBS-B e CBS-D após tratamento a 620°C apresentaram maiores reduções na sua resistência mecânica quando úmidas, testadas após exposição à água, se comparadas com as amostras de CBS-AE que apresentaram maior resistência hidrolítica, como visto nas Figura 72 e Figura 73, e na Tabela 12. Esse fator, possivelmente, está relacionado com o tamanho de partícula mais elevado nesses materiais, que dificultou a exposição de toda a superfície de rocha à solução de silicato. Desta forma, é possível que uma parcela da superfície não tenha sido utilizada para estabilização dos íons presentes no silicato solúvel, o que tornou a matriz vítrea parcialmente solúvel prejudicando, conseqüentemente, sua resistência mecânica.

Esse efeito pode ser melhor entendido quando se observam os resultados apresentados por todas as amostras secas a 110 °C e ensaiadas após exposição à água, úmidas. Percebe-se que há uma redução considerável na sua resistência mecânica que, em alguns casos, chega a zero (como foi o caso das amostras CBS-D 2,4 e 3,3, SS 2,4 e 3,3). Nesses casos a não retirada da água ligada quimicamente à estrutura a torna altamente solúvel, pois não permite que haja uma interação direta entre os componentes óxidos do silicato solúvel e a superfície das partículas de rocha. Essa elevada solubilidade foi comprovada no ensaio de solubilidade, discutido nos itens 4.5.6 e 4.5.7.

Quando comparados os dois silicatos de sódio utilizados na preparação dos CBS, não se percebem variações significativas nos resultados das amostras CBS-B e CBS-D, possivelmente por causa da saída da água devido à distribuição de tamanho de partícula mais contínua e alargada, como comentado anteriormente. Entretanto, essas diferenças podem ser notadas mais facilmente quando se avaliam os resultados das amostras CBS-AE 2,4 e 3,3.

Nota-se, entretanto, pelos resultados de análise térmica apresentados no item 4.4.3 deste trabalho que a água deixa a estrutura do silicato SS 2,4 de forma mais lenta se comparada ao silicato SS 3,3. A quantidade total de água adicionada à mistura do CBS-AE 3,3, contudo, é maior se comparada ao CBS-AE 2,4, devido à maior diluição do SS 3,3, o que pode justificar os resultados obtidos.

Um fato interessante a ser observado é a resistência à flexão das amostras só de silicato SS 2,4 e SS 3,3 secas a 110°C. Percebe-se que os valores estão próximos ou são superiores aos resultados encontrados para os CBS com as rochas. Tal permite concluir que grande parcela da resistência à flexão dos CBS está relacionada

com o vidro formado pelo silicato de sódio. De fato, os melhores valores de resistência mecânica obtidos não estão longe dos apresentados na literatura para a resistência à compressão dos melhores CBS com metacaulinita (~72 MPa)<sup>20</sup>. Entretanto, como apresentado no item 4.5.6 e vendo os resultados de resistência mecânica de amostras úmidas, o papel das rochas e outros materiais eventualmente adicionados estará na estabilização química da estrutura vítrea.

De um modo geral, conclui-se que a resistência mecânica está adequada para as aplicações desejadas. Os resultados de B3B apresentados mostraram-se superiores à resistência mecânica de misturas de argilas e a mesma rocha processadas de forma análoga mas submetidas a tratamentos térmicos até 1100 °C (< 34 MPa)<sup>69</sup> quando testadas em ensaios semelhantes.



## 5 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados demonstram que é possível obter partículas com mediana do tamanho e área de superfície semelhantes aos de metacaulinitas comerciais utilizando um método de moagem de alta energia. Nota-se que o tamanho de partícula do material afeta as propriedades mecânicas e microestrutura do material, mas não exerce grande influência sobre a resistência química do material, o que sugere que poderá ser necessário um compromisso entre resistência mecânica e estabilidade química quando forem considerados os custos extra de uma etapa de moagem de alta energia.

A variação na composição do silicato solúvel não causou grandes alterações nas propriedades mecânicas. Contudo, algumas diferenças sutis puderam ser observadas na microestrutura e na solubilidade do material. O método alternativo proposto mostrou-se bastante efetivo na mitigação dos efeitos prejudiciais oriundos da saída da água da estrutura do material durante a consolidação. É necessário, contudo, que o mesmo seja aprimorado pois foi possível notar que a saída da água ainda causou efeitos prejudiciais em todas as amostras analisadas.

Notou-se também que o método alternativo não foi efetivo na formação de CBS-M nas relações molares estudadas. O resultado confirma o que era esperado, dada a análise segundo o modelo cinético simplificado apresentado e o papel atribuído à metacaulinita na retenção de hidroxilas. Contudo, caso a secagem seja controlada adequadamente, é provável que a estrutura do material se torne parcialmente solúvel (como ocorre nos CBS com rochas) e o método torne-se efetivo.

Pode-se concluir, com a realização deste trabalho, que a estabilidade química do CBS não está diretamente ligada à natureza da microestrutura do precursor sólido (cristalina ou amorfa), como afirmado na literatura. Mas sim a uma ação conjunta de relações químicas ideais de óxidos equivalentes (item 4.3) e à ausência/estabilização da água quimicamente ligada à estrutura do material. Apesar disso, o método proposto poderá não ser adequado nos casos em que os precursores sólidos apresentem teores significativos em CaO (tendência para a formação imediata de hidratos, como observado nos cimentos de tipo Portland).

Conclui-se por fim, que é possível a formação de CBS estáveis quimicamente utilizando matérias-primas cristalinas, desde que respeitada uma faixa de relações químicas (apresentadas na Tabela 10) e que toda a água presente na estrutura seja

retirada por tratamentos térmicos ou outros meios. Percebe-se que a diminuição no tamanho de partícula resulta em diferentes microestruturas, cujas propriedades mecânicas podem diferenciar-se. No entanto, no que diz respeito à estabilidade química, todas as amostras apresentaram desempenho satisfatório.

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nas conclusões e resultados obtidos, as seguintes possibilidades de estudo serão oportunas para aprofundar e alargar o conhecimento sobre o assunto:

- a) Determinação do teor ideal de água para realização da prensagem, evitando que haja expansão e, conseqüentemente, perda de resistência mecânica do material;
- b) Avaliação da influência do tamanho de partícula nas propriedades mecânicas do material;
- c) Quantificação de outras propriedades dos CBS obtidos como, por exemplo, resistência à compressão, resistência ao desgaste, módulo de elasticidade e porosidade;
- d) Realização de um estudo aprofundado para validação do modelo cinético proposto;
- e) Determinação do mecanismo responsável pela imobilização das hidroxilas e, conseqüente, estabilização da estrutura quando utilizada a metacaulinita;
- f) Avaliação da possibilidade de utilização de temperaturas inferiores a 620 °C;
- g) Determinação do efeito sobre as propriedades da exposição do material a temperaturas acima da temperatura utilizada na produção;
- h) Utilização de outras matérias primas de estrutura predominante cristalina como, por exemplo, argilas, seguindo os mesmos princípios e métodos de produção;
- i) Avaliação da possibilidade de produção de CBS com outras soluções de silicato, como por exemplo, silicatos de potássio e de lítio, e outras relações molares;
- j) Utilização dos CBS como matriz em compósitos que contêm, por exemplo, fibras poliméricas, cerâmicas ou metálicas.

## REFERÊNCIAS

1. Rossetti L., Lima E. F., Waichel B. L., Hole M. J., Simões M. S., Scherer C. M. S. Lithostratigraphy and volcanology of the Serra Geral Group, Paraná-Etendeka Igneous Province in Southern Brazil: Towards a formal stratigraphical framework. *J Volcanol Geotherm Res.* 2016: 1-17. doi:10.1016/j.jvolgeores.2017.05.008
2. de La Serna H. A., Rezende M. M. Agregados para a Construção Civil. *Sumário Miner do Bras.* 2009. <http://anepac.org.br/wp/wp-content/uploads/2011/07/DNPM2009.pdf>.
3. da Luz A. B., Salvador L. M. de. *Manual de Agregados Para Construção Civil.*; 2009. <http://mineralis.cetem.gov.br:8080/handle/cetem/482>.
4. D. N. P. M. - Departamento Nacional de Produção Mineral. *Anuário Mineral Estadual - Ano Base 2015.*; 2016.
5. Kazmierczak C. de S., Rosa M., Arnold D. C. M. Influência da adição de filler de areia de britagem nas propriedades de argamassas de revestimento. *Ambient Construído.* 2016;16(2):7-19. doi:10.1590/s1678-86212016000200076
6. Nunes J. M. G. , Kautzmann R. M. , Oliveira C. Evaluation of the natural fertilizing potential of basalt dust wastes from the mining district of Nova Prata (Brazil). *J Clean Prod.* 2014;84(1):649-656. doi:10.1016/j.jclepro.2014.04.032
7. Ramos C. G., Querol X., Dalmora A. C., de Jesus Pires, K. C., Schneider, I. A. H., Silva, L. F. O., Kautzmann, R. M. Evaluation of the potential of volcanic rock waste from southern Brazil as a natural soil fertilizer. *J Clean Prod.* 2017;142:2700-2706. doi:10.1016/j.jclepro.2016.11.006
8. Montanheiro T. J., Yamamoto J. K., Kihara Y. Serra Geral Formation - São Paulo State, Brazil: A potential source for natural pozzolans. *Mater Lett.* 2004;58(6):876-881. doi:10.1016/j.matlet.2003.06.015
9. GeoSpray®. High-performance fiber reinforced geopolymer mortar for rehabilitating pipes, culverts and containment areas. <http://infrastructure.milliken.com/geospray-geopolymer-mortar/%0A>.
10. GEOPOL®. Technology – Ecological and Economical Solutions to Foundry Problems.
11. SYSTEMS P. High Temperature Composite Materials. <http://www.pyromeral.com/%0A>.
12. Wagners. Earth Friendly Concrete. <https://www.wagner.com.au/%0A>.
13. Klein C., Dutrow B. *Mineral Science.* 23rd ed. United States of America: Jay O’Callaghan; 2007.
14. Vogel W. *Glass Chemistry.* 2nd ed. Heidelberg: Springer-Verlag; 1994.
15. Shelby J. E. *Introduction To Glass Science and Technology.* 2nd ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 2005.

16. Edén M. Al<sup>27</sup> NMR Studies of Aluminosilicate Glasses. *Annu Reports NMR Spectrosc.* 2015;86:237-331. doi:10.1016/bs.arnmr.2015.04.004
17. Tarbuck E. J., Lutgens F. K., Tasa D. *Earth: An Introduction to Physical Geology.* 11th ed. Pearson; 2014.
18. Bloodworth A. J., Highley D. E., Mitchell C. J. Industrial Minerals Laboratory Manual - Kaolin. *Nerc.* 1993. doi:10.1108/ss.2002.11020aab.002
19. Sperinck S., Raiteri P., Marks N., Wright K. Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin — a molecular dynamics study. *J Mater Chem.* 2011:2118-2125. doi:10.1039/c0jm01748e
20. Davidovits J. *Geopolymer: Chemistry and Applications.* 3rd ed. Institut Geopolymère; 2011.
21. Kuenzel C., Neville T. P., Donatello S., Vandeperre L., Boccaccini A. R., Cheeseman C. R. Influence of metakaolin characteristics on the mechanical properties of geopolymers. *Appl Clay Sci.* 2013;83-84:308-314. doi:10.1016/j.clay.2013.08.023
22. Jain A. Solid State Class. <https://unacademy.com/lesson/crystalline-solids-and-amorphous-solids/GOEEJ49R>. Published 2018.
23. Bruckner R. Properties and Structure of Vitreous Silica. II. *J Non Cryst Solids.* 1971;5:123-175. doi:10.1016/0022-3093(70)90190-0
24. Levin E. M., Robbins C. R., McMurdie H.F. *Phase Diagrams for Ceramists.* American Ceramic Society; 1974.
25. Provis J. L., van Deventer J.S.J. *Alkali Activated Materials.* Vol 13.; 2014. doi:10.1007/978-94-007-7672-2\_5
26. Iler R. K. *The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry.* John Wiley and Sons, Chichester 1979. XXIV, 886 S., Geb.; 1979. doi:10.1002/ange.19800920433
27. Dimas D., Giannopoulou I., Pnias D. Polymerization in sodium silicate solutions : a fundamental process in geopolymerization technology. *J Mater Sci.* 2009:3719-3730. doi:10.1007/s10853-009-3497-5
28. Vail J. G. Soluble Silicates in Industry. *Am Soc Monogr Ser.* 1928:443.
29. Rahier H., van Mele B., Wastiels J. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses Part II rheological transformations during low-temperature cure and high-temperature properties of a model compound. *J Mater Sci.* 1996;31(1):80-85. doi:doi:10.1007/BF00355129
30. Provis J.L., van Deventer J.S.J., eds. *Geopolymers: Structure, Processing and Industrial Applications.* 1th ed. Cambridge: Woodhead Publishing; 2009.
31. Provis J.L., van Deventer J.S.J. Geopolymerisation kinetics . 2 . Reaction kinetic modelling. *Chem Engeneering Sci.* 2007;62:2318-2329. doi:10.1016/j.ces.2007.01.028
32. Lahoti M., Narang P., Tan K. H., Yang E. H. Mix design factors and strength

- prediction of metakaolin-based geopolymer. *Ceram Int.* 2017;43(14):11433-11441. doi:10.1016/j.ceramint.2017.06.006
33. Noubissié L., Noël J., Djobo Y., Ranjbar N., Kouamo H. Potential of using granite waste as raw material for geopolymers production. *Ceram Int.* 2016;42:3046-3055.
  34. Xu H., van Deventer J. S. J. Geopolymerisation of multiple minerals. *Miner Engeneering.* 2002;15:1131-1139.
  35. Xu H., van Deventer J. S. J., Lukey G.C. Effect of Alkali Metals on the Preferential Geopolymerization of Stilbite / Kaolinite Mixtures. *Ind Eng Chem.* 2001:3749-3756.
  36. Xu H., van Deventer J. S. J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *J Miner Process.* 2000.
  37. Gimeno D., Davidovits J., Marini C., Rocher P., Tocco S., Cara S., Diaz N., Segur, C., Sistu G. Desarrollo de un cemento de base silicatada a partir de rocas volcánicas vítreas alcalinas: interpretación de los resultados preindustriales basada en la composición químico-mineralógica de los precursores geológicos. *Cerámica y Vidro.* 2003.
  38. Feng D., Provis J. L., van Deventer J. S. J. Thermal Activation of Albite for the Synthesis of One-Part Mix Geopolymers. *Am Ceram Soc.* 2012;572(29905):565-572. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04925.x
  39. Ye N., Yang J., Ke X., Zhu J., Li Y., Xiang C., Wang H., Li L. Synthesis and Characterization of Geopolymer from Bayer Red Mud with Thermal Pretreatment. *Am Ceram Soc.* 2014;1660(33660):1652-1660. doi:10.1111/jace.12840
  40. Zhang M., Zhao M., Zhang G., Mann D., Lumsden K., Tao M. Durability of red mud-fly ash based geopolymer and leaching behavior of heavy metals in sulfuric acid solutions and deionized water. *Constr Build Mater.* 2016;124:373-382. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.07.108
  41. Singh S., Aswath M. U., Ranganath R. V. Effect of mechanical activation of red mud on the strength of geopolymer binder. *Constr Build Mater.* 2018;177:91-101. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.05.096
  42. Geng J. J., Zhou M., Li Y., Chen, Yuchi, Han, Y., Wan. S., Zhou X., Hou H., Comparison of red mud and coal gangue blended geopolymers synthesized through thermal activation and mechanical grinding preactivation. *Constr Build Mater.* 2017;153:185-192. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.07.045
  43. Ye N., Chen Y., Yang J., Liang S., Hu Y., Hu J., Zhu S., Fan W., Xiao B. Transformations of Na, Al, Si and Fe species in red mud during synthesis of one-part geopolymers. *Cem Concr Res.* 2017;101(August):123-130. doi:10.1016/j.cemconres.2017.08.027
  44. Liew Y.M., Heah C.Y., Li L., Jaya N. A., Abdullah, M. M., Al B., Tan S. J., Hussin K. Formation of one-part-mixing geopolymers and geopolymer ceramics from

- geopolymer powder. *Constr Build Mater.* 2017;156:9-18. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.08.110
45. Zhang M., Zhao M., Zhang G., Sietins, Jennifer M., Granados-Focil S., Pepi M. S., Xu Y., Tao M. Reaction kinetics of red mud-fly ash based geopolymers: Effects of curing temperature on chemical bonding, porosity, and mechanical strength. *Cem Concr Compos.* 2018;93(May):175-185. doi:10.1016/j.cemconcomp.2018.07.008
46. Hu W., Nie Q., Huang B., Shu X., He Q. Mechanical and microstructural characterization of geopolymers derived from red mud and fly ashes. *J Clean Prod.* 2018;186:799-806. doi:10.1016/j.jclepro.2018.03.086
47. Toniolo N., Rincón A., Avadhut Y. S., Hartmann M., Bernardo E., Boccaccini A. R. Novel geopolymers incorporating red mud and waste glass cullet. *Mater Lett.* 2018;219:152-154. doi:10.1016/j.matlet.2018.02.061
48. 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. *Mater Des.* 2013;52:648-654. doi:10.1016/j.matdes.2013.05.058
49. Kaya K., Soyer-uzun S. Evolution of structural characteristics and compressive strength in red mud – metakaolin based geopolymer systems. *Ceram Int.* 2016;42(6):7406-7413. doi:10.1016/j.ceramint.2016.01.144
50. Zhang M., El-Korchi T., Zhang G., Liang J., Tao M. Synthesis factors affecting mechanical properties, microstructure, and chemical composition of red mud-fly ash based geopolymers. *Fuel.* 2014;134:315-325. doi:10.1016/j.fuel.2014.05.058
51. Kumar A., Kumar S. Development of paving blocks from synergistic use of red mud and fly ash using geopolymerization. *Constr Build Mater.* 2013;38:865-871. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.09.013
52. Nie Q., Hu W., Ai T., Huang B., Shu X., He Q. Strength properties of geopolymers derived from original and desulfurized red mud cured at ambient temperature. *Constr Build Mater.* 2016;125:905-911. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.08.144
53. Ye N., Yang J., Liang S., Hu Y., Hu J., Xiao B., Huang Q. Synthesis and strength optimization of one-part geopolymer based on red mud. *Constr Build Mater.* 2016;111:317-325. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.099
54. Kumar R., Kumar S., Mehrotra S.P. Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation. *Resour Conserv Recycl.* 2007;52:157-179. doi:10.1016/j.resconrec.2007.06.007
55. Kumar S., Kumar R. Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer. *Ceram Int.* 2011;37(2):533-541. doi:10.1016/j.ceramint.2010.09.038
56. Temuujin J., Williams R. P., van Riessen A. Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature. *J Mater*

- Process Technol.* 2009;209:5276-5280. doi:10.1016/j.jmatprotec.2009.03.016
57. Mackenzie K. J. D., Brew D. R. M., Fletcher R. A., Vagana R. Formation of aluminosilicate geopolymers from 1 : 1 layer-lattice minerals pre-treated by various methods: a comparative study. *J Mater Sci.* 2007;4667-4674. doi:10.1007/s10853-006-0173-x
  58. Lemougna P. N., Wang K., Tang Q., Cui X. Synthesis and characterization of low temperature (<800 °C) ceramics from red mud geopolymer precursor. *Constr Build Mater.* 2017;131:564-573. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.11.108
  59. He J., Jie Y., Zhang J., Yu Y., Zhang G. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. *Cem Concr Compos.* 2013;37(1):108-118. doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.11.010
  60. Bonet-Martínez E., Pérez-Villarejo L., Eliche-Quesada D., Carrasco-Hurtado B., Bueno-Rodríguez S., Castro-Galiano E. Inorganic polymers synthesized using biomass ashes-red mud as precursors based on clay-kaolinite system. *Mater Lett.* 2018;225:161-166. doi:10.1016/j.matlet.2018.05.012
  61. Lancellotti I., Ponzoni C., Barbieri L., Leonelli C. Alkali activation processes for incinerator residues management. *Waste Manag.* 2013;33(8):1740-1749. doi:10.1016/j.wasman.2013.04.013
  62. Lemougna P.N., Chinje Melo U.F., Delplancke M.P., Rahier H. Influence of the chemical and mineralogical composition on the reactivity of volcanic ashes during alkali activation. *Ceram Int.* 2014;40(1 PART A):811-820. doi:10.1016/j.ceramint.2013.06.072
  63. Redden R., Neithalath N. Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders. *Cem Concr Compos.* 2014;45:46-56. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.09.011
  64. Ahmari S., Zhang L. Durability and leaching behavior of mine tailings-based geopolymer bricks. *Constr Build Mater.* 2013;44:743-750. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.03.075
  65. Zheng L., Wang W., Shi Y. The effects of alkaline dosage and Si/Al ratio on the immobilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash-based geopolymer. *Chemosphere.* 2010;79(6):665-671. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.02.018
  66. Guo X.L., Shi H. S. Leaching Behaviour of Heavy Metals from the Class C Fly Ash-Based Geopolymers. *Adv Mater Res.* 2011;194-196(3):798-801. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.194-196.798
  67. Yunsheng Z., Wei S., Qianli C., Lin C. Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer. *J Hazard Mater.* 2007;143(1-2):206-213. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.09.033
  68. Schiavo L. S. A., Mantas P. Q., Segadães A. M., Cruz R. C. D. From dry pressing to plastic forming of ceramics: Assessing the workability window. *Constr Build Mater.* 2018;189:594-600. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.09.015

69. Echeverrigaray S. G. Desenvolvimento de componentes cerâmicos utilizando rochas ígneas da Formação Serra Geral. *Tese de doutorado*: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2016.
70. Borger A., Supancic P., Danzer R. The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: Part II: Analysis of possible errors in the strength determination. *J Eur Ceram Soc.* 2004;24(10-11):2917-2928. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.035
71. Brunatto M. L. Eficiência de Moagem em Moinho Agitador de Esferas. *Dissertação de mestrado*: Universidade de Caxias do Sul. 2017.
72. Ring T. A. *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*. Vol 1. Elsevier; 2015. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
73. Folk R. L., Ward W. C. Brazos River Bar: a study in the significance of grain size parameters. *J Sediment Petrol.* 1957;27(1):3-26.
74. Bernal S. A., Rose V., Provis J. L. The fate of iron in blast furnace slag particles during alkali-activation. *Mater Chem Phys.* 2014;146(1-2):1-5. doi:10.1016/j.matchemphys.2014.03.017
75. Pnias I., Giannopoulou D. Hydrolytic stability of sodium silicate gels in the presence of aluminum. *J Mater Sci.* 2010;5370-5377. doi:10.1007/s10853-010-4586-1
76. Ragone D. V. *Thermodynamics of Materials - Volume II*. John Wiley & Sons; 1995.
77. Fifen J. J., Agmon N. Ionic radii of hydrated sodium cation from QTAIM. *J Chem Phys.* 2019;150(3). doi:10.1063/1.5020150
78. Rahier H., Denayer J.F., van Mele B. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses: Part IV. Modulated DSC study on the effect of particle size of metakaolinite on the production of inorganic polymer glasses. *J Mater Sci.* 2003;38(14):3131-3136. doi:10.1023/A:1024733431657
79. Bell J.L., Driemeyer P. E., Kriven W. M. Formation of Ceramics from Metakaolin-Based Geopolymers . Part II: K-Based Geopolymer. *Am Ceram Soc.* 2009;615(25058):607-615. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02922.x
80. Barbosa V. F. F., Mackenzie K. J. D. Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. *Mater Res Bull.* 2003;38:319-331.
81. Duxson P., Fernandez-Jimenez A., Provis J. L., Lukey G. C., Palomo A., van Deventer J. S. J. Geopolymer technology : the current state of the art. *J Mater Sci.* 2007;(4):2917-2933. doi:10.1007/s10853-006-0637-z