

INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CURA SOBRE AS PROPRIEDADES DE UM NOVO CIMENTO GEOPOLIMÉRICO A BASE DE VIDRO RECICLADO

Blenda Litaiff Wiecheteck (UEPG) E-mail: blwiec@gmail.com
Carlos José Fernandes Granado (UEPG) E-mail: cgranado@uepg.br
Murilo Bessa Barros Ferreira E-mail: murilo9703@outlook.com
Luiz Cesar Miranda de Lima Jr E-mail: luizc.limajunior@homail.com
Sidnei Antonio Pianaro E-mail: sap@uepg.br

Resumo: Geopolímeros, ou “polímeros inorgânicos”, são materiais formados a partir da dissolução de matérias-primas naturais à base de aluminossilicatos em uma solução alcalina. O resultado desta reação é a formação de um composto sintético, produzido a baixas temperaturas ou mesmo à temperatura ambiente. Neste trabalho foram desenvolvidos polímeros inorgânicos a partir de vidro reciclado e agalmatolito. A proporção Si/Al estabelecida na formulação foi de 1,5. Corpos de prova cilíndricos e prismáticos foram obtidos convencionalmente e curados à temperatura ambiente/23 dias e a 65°C por diferentes tempos. Microestruturas mais densas foram caracterizadas com o aumento do tempo de cura, resultando em melhores propriedades mecânicas. Alterações microestruturais significativas acontecem a partir de 7 dias de cura/65°C, com a precipitação de estruturas prismáticas feldspatóides do tipo nefelina nos poros do material. Estas estruturas parecem ancorar as partículas de vidro, podendo atuar como reforço da matriz geopolimérica. O aumento destes precipitados zeolíticos produz microestruturas com maior área total de poros, porém, com diâmetros mais reduzidos. Aos 28 dias de cura obteve-se uma densidade real de 2,29 g/cm³, densidade aparente de 1,17 g/cm³, porosidade aparente de 24,8% e valores de resistência mecânica à compressão e à flexão superiores a 10 MPa. Contudo, tendo em vista uma tendência no aumento destas propriedades, considera-se que a estrutura geopolimérica não está totalmente consolidada. A formação de cristais aciculares de carbonato de sódio hepta-hidratado na microestrutura do material é resultado da carbonatação do NaOH não reagido com o CO₂ atmosférico.

Palavras-chave: Geopolímeros; Propriedades Mecânicas; Microestrutura; Processamento; Reciclagem.

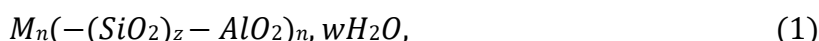
INFLUENCE OF CURING TIME ON THE PROPERTIES OF A NEW GEOPOLYMERIC CEMENT BASED ON RECYCLED GLASS

Abstract: Geopolymers, or “inorganic polymers”, are materials formed from the dissolution of natural raw materials based on aluminosilicates in an alkaline solutions. The result of this reaction is the formation of a synthetic compound, produced at low temperatures or even at room temperature. In this work, inorganic polymers were developed from recycled glass and agalmatolite. The Si/Al ratio established in the formulation was 1.5. Cylindrical and prismatic specimens were obtained conventionally and cured at room temperature/23 days at 65 °C for different times. Denser microstructures were characterized with increased cure times, resulting better mechanical properties. Significant microstructures changes occur from 7 days of cure 65 °C, with the precipitation of prismatic nephelene-like feldspathoid structures in the material pores. These structures seem to anchor the glass particles, been able to act as reinforcement of the polymeric matrix. The increase in these zeolitic precipitates produces microstructures with large total pore area, however, with smaller diameters. At 28 days of curing, a real density of 2.29 g/cm³ was obtained, apparent density of 1.17 g/cm³, apparent porosity of 24.8 % and values of mechanical resistance to compression and bending above 10 MPa. However, in view of a trend towards the increase of these properties, it is considered that the geopolymer structure is not fully consolidated. The formation of acicular crystals of sodium carbonate heptahydrate in the microstructure of the material is a result of the carbonation of NaOH not reacted with atmospheric CO₂.

Keywords: Geopolymers; Mechanical Properties; Microstructure; Processing; Recycling.

1. Introdução

Os geopolímeros são materiais obtidos a partir de minerais inorgânicos. São produzidos por reações de policondensação de diferentes "meros" identificados como polisialato (-Si-O-Al-O), polisialatosiloxo (-Si-O-Al-O-Si-O) ou ainda polisialatodisiloxo (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-) (Davidovits, 1991). De uma maneira geral, um ativador alcalino, tal como o hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH), é o responsável por separar os tetraedros de sílica e os octaedros de alumina que ficam dispersos na solução. Estes tetraedros ao se ligarem, são estabilizados pela presença de íons de metais alcalinos, tais como K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , os quais neutralizam a carga negativa dos átomos de Al na coordenação tetraédrica (Davidovits, 2008). Os íons OH^- agem como catalisador da reação. A fórmula geral pode ser escrita da seguinte forma:



sendo M um cátion de metal alcalino, n o grau de policondensação e z a razão Si/A (Davidovits, 2008).

As primeiras pesquisas conduzidas por Joseph Davidovits revelaram que compostos com estrutura similar a da sodalita podem ser obtidas pela reação da caulinita com hidróxido de sódio, a 150°C (Davidovits, 1991 e Davidovits, 2002). Um cimento alternativo ao Portland, de rápida cura, foi produzido reagindo-se o metacaulim (caulim calcinado) com uma solução alcalina de hidróxido e silicato de potássio (Davidovits, 2008 e Davidovits, 2002). Além do metacaulim, escórias de alto forno e cinzas volantes (Shi et al, 2011, Sabitta et al, 2012; Davidovits, 2007; e Feng, 2015), são outros precursores clássicos bastante pesquisados na produção de polímeros inorgânicos. Outros precursores, tais como cinzas de casca de arroz, diatomita e lama vermelha, também tem sido investigados (Miller, 2010; He et al 2013 e Duxson et al 2007).

Os estágios de reação envolvidos no mecanismo de geopolimerização são os seguintes: a) Destruição – coagulação, b) Coagulação – condensação e, c) Condensação – cristalização. Num primeiro estágio, ocorre a quebra de ligações Si-O-Si, Al-O-Al e Si-O-Al, devido a força iônica de uma solução de bases fortes, resultando na geração de produtos complexos tais como o Si-O- Na^+ . Estes complexos se mantêm estáveis em meio alcalino para manter sua estabilidade eletrônica (Davidovits, 2008; Sabita et al, 2012 e He et al, 2013). No estágio seguinte, há a coagulação dos complexos formados no primeiro estágio, dando início à condensação de núcleos de polimerização, cuja taxa é determinada pela natureza do agente alcalino e sua concentração (He et al, 2013). A precipitação destes núcleos, seu crescimento e cristalização ocorre no terceiro estágio. A composição mineralógica dos precursores, o meio alcalino utilizado e as condições de cura, influenciam diretamente no grau de cristalinidade dos produtos obtidos (He et al, 2013). Os diferentes oligômeros representam diferentes aplicações para o geopolímero obtido. Diferentes razões Si:Al formam estruturas organizadas de maneira diferente, o que modifica drasticamente as propriedades finais do produto (Davidovits, 2008 e Duxson et al, 2007). Para a fabricação de tijolos, por exemplo, a razão Si-Al aproximada é de 1:1, enquanto que, para fabricação de cimentos, concretos e encapsulamento de elementos tóxicos, esta razão deve ser maior do que 2:1 e menor que 5:1. Selantes e adesivos exigem uma proporção maior do que 5:1. A fabricação de compostos fibrosos resistentes ao fogo e ao calor exige uma relação maior do que 20:1 e menor do que 35:1 (Davidovits, 2002 e Davidovits, 2008). De

uma maneira geral, razões Si:Al menores ou igual a três resultam em estruturas reticuladas, mais rígidas, ideais para aplicações em cerâmicas ou cimentos. Razões mais altas, acima de três, resultam em estruturas bidimensionais, com propriedades adesivas e elastoméricas.

Além da natureza dos aluminossilicatos e da concentração alcalina da solução, a temperatura de cura é um fator adicional que influencia tanto na velocidade da reação quanto na concentração das estruturas geopoliméricas formadas a partir dos núcleos gerados (Duxson et al, 2007). O acréscimo da temperatura de cura, muitas vezes, é associado ao aumento gradativo da cristalinidade e da resistência mecânica do produto gerado (Davidovits, 2001; Duxson et al, 2007 e Palomo et al, 2004), contudo, acima de certos valores críticos, a resistência mecânica pode ser reduzida (Davidovits et al 2007 e Palomo et al 2004).

As pesquisas em materiais alternativos ao cimento Portland vem ganhando força nos últimos anos por questões ecológicas. Estudos apontam que, para a produção de uma tonelada de cimento convencional, são emitidos para a atmosfera a mesma quantidade de gás carbônico (CO₂), um dos principais causadores do efeito estufa. Alguns cálculos indicam que entre 6 e 7% da emissão total de CO₂ no mundo seja advinda da indústria cimentícia (Shi et al, 2007 e Worrel e al, 2001). Estima-se que, no ano de 2016, a taxa de consumo mundial de cimento tenha atingido valores acima de 4 bilhões de toneladas (Silva et al, 2012). Neste sentido, os cimentos geopoliméricos passam a ser uma alternativa ecologicamente correta, considerando o baixo valor energético gasto para sua obtenção, além da possibilidade de serem fabricados a partir de rejeitos ou subprodutos industriais. Os cimentos geopoliméricos podem ser sintetizados a temperatura ambiente, contudo, quando existe a necessidade de temperatura, estas não ultrapassam os 100°C, na maioria dos casos (Duxson et al, 2007). Por outro lado, na produção do clínquer, principal constituinte dos cimentos convencionais, temperaturas superiores a 1400°C são empregadas (Worrel et al, 2001).

Apesar do vidro ser um material cem por cento reciclável, a logística para o seu reaproveitamento nem sempre é viável, principalmente em países com dimensões continentais como o Brasil, em que o custo do transporte passa a ser o fiel da balança. Além disto, os retalhos de vidro plano, diferente das embalagens de vidro retornáveis, não possuem nenhum valor comercial, sendo o grande vilão causador de sérias lesões em funcionários responsáveis pela limpeza urbana, tornando-se também um caso de saúde pública. Milhares de toneladas de vidro são despejados diariamente em aterros sanitários no Brasil. Diversas pesquisas vem sendo realizadas com o objetivo da reciclagem do vidro e sua incorporação na fabricação de materiais cerâmicos, tais como tijolos, porcelanas, revestimentos, fritas e vidrados (Silva et al, 2012; Demir, 2009; Luz et al, 2007, Andreola et al. 2007e Matteucci, 2002), contudo, a fabricação destes produtos exige temperaturas superiores a 900°C, envolvendo elevado gasto energético e emissão de gases causadores do efeito estufa.

Visando uma alternativa de baixo custo energético para a reciclagem do vidro, este trabalho tem como objetivo investigar o efeito do tempo de cura e sua relação com as propriedades físicas, mecânicas e microestruturais de um novo cimento geopolimérico a base de vidro reciclado e agalmatolito.

2. Materiais e Métodos.

2.1 Matérias-primas e formulação do cimento.

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram rejeitos de vidro moído fornecido pela empresa Massifix, agalmatolito e hidróxido de sódio comerciais (Perquim), água

da rede (SANEPAR) e superplastificante tecfoam (Rheoset). O agalmatolito é uma rocha metamórfica oriundo da decomposição hidrotermal da rocha mãe riolito. É constituído principalmente pelos minerais mica muscovita e pirofilita em proporções variadas, bem como por outros minerais acessórios (Luz et al 2001). O vidro, além de seu papel como carga mineral, apresenta reatividade em meio alcalino, e esta propriedade também foi considerada na definição da formulação. Previamente, foram realizados estudos de formulação e de reologia da pasta, considerando sua alcalinidade, teor de água e otimização da quantidade de superplastificante, não apresentados neste trabalho. O superplastificante foi adicionado para promover maior fluidez à pasta e eliminar a necessidade de vibração na conformação dos corpos de prova (cps).

2.2 Preparação dos corpos de prova

Primeiramente foi preparada a solução alcalina, dissolvendo-se o hidróxido de sódio em água na proporção pré-determinada. As matérias-primas particuladas (agalmatolito e vidro moído), foram adicionadas aos poucos à solução alcalina, mantida sob constante agitação mecânica. A proporção das materiais – primas, baseada em suas respectivas análises químicas, foi previamente calculada para uma proporção Si/Al igual a 1,5/1. Ao término da mistura, adicionou-se o superplastificante, agitando-se por mais 15 minutos. A massa fluída foi vazada em moldes cilíndricos (40 mm de diâmetro x 40 mm de altura) e prismáticos (120 mm de comprimento x 60 mm de largura x 10 mm de espessura), os quais foram previamente recobertos com uma fina camada de agente desmoldante. Os cps conformados passaram por um período de repouso de 60 minutos, à temperatura ambiente, para posterior tratamento térmico à 65°C em diferentes tempos (3, 7, 14 e 28 dias). O tratamento térmico foi realizado em estufa com circulação de ar (Marconi). Uma das amostras foi curada à temperatura ambiente, por 23 dias, para fins comparativos.

2.3 Caracterização

As matérias-primas foram caracterizadas quanto a composição química (WDS Rigaku 25X Primus II), mineralógica (DRX Rigaku Ultima IV) e distribuição de tamanho de partículas (CILAS 920). Os corpos de prova foram caracterizados quanto às suas propriedades físicas, mecânicas, microestruturais e mineralógicas. As propriedades de densidade real, densidade aparente, área, volume, distribuição e tamanho médio de poros foram determinadas por porosimetria de mercúrio (Micromeritics). Os ensaios de resistência mecânica à compressão e à flexão foram realizados em máquina universal de ensaios Shimadzu (AG-I 300 KN). A taxa constante de carregamento no ensaio de flexão foi de 2N/mm e no ensaio de compressão foi de 0,54 MPa/s. Os resultados foram obtidos automaticamente do equipamento acoplado a um computador via “software Trapezium 2”, considerando-se a média aritmética de 3 corpos de prova por amostra.

A caracterização microestrutural foi realizada com o emprego de um microscópio eletrônico de varredura “Field Emission Gun” (FEG – Tescan modelo Mira 3 LM), acoplado a um analisador EDS Oxford para caracterizações químicas microanalíticas. As análises foram realizadas em amostras fraturadas e recobertas com ouro via processo plasma/“sputtering”.

A caracterização mineralógica foi realizada em fragmentos das amostras ensaiadas mecanicamente, os quais foram triturados em almofariz até obtenção de um material

pulverulento totalmente passante em peneira de malha 200 (Tyler). O pó obtido foi analisado em equipamento de difração de raios X (DRX Rigaku Ultima IV), ânodo de cobre (Cu) e velocidade de varredura de 2º/minuto, variando-se o ângulo de difração de 5º a 90º. Os constituintes mineralógicos foram identificados via “software” empregando-se base de dados disponíveis nos cartões do JCPDS (“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”).

3. Resultados e Discussão.

Estudos prévios realizados (Davidovis, 2008) estabelecem como condição para obtenção de estruturas cimentantes geopoliméricas a proporção Si:Al entre 1 e 5. Quando há apenas o uso de vidro ativado por algum agente alcalino, a estrutura de silicato formada apresenta pouca estabilidade, tornando-se hidrossolúvel e perdendo suas características físicas/mecânicas com o envelhecimento. Isto ocorre pelo fato de os vidros comerciais comumente utilizados possuírem uma razão Si:Al acima de 30, resultando numa fraca estabilidade estrutural (Redden et al, 2014). Recentemente, foram desenvolvidas composições de cimentos geopoliméricos a base de vidro reciclado, com aplicação na fabricação de materiais de construção civil (Pianaro et al, 2014). Neste trabalho, será apresentado o efeito de varável tempo de cura de amostras tratadas termicamente à 65°C, sobre as propriedades físicas, mecânicas e microestruturais de um novo cimento geopolimérico baseado em vidro reciclado e agalmatolito,

Na Tabela 1, são apresentados os resultados das análises químicas do vidro e do agalmatolito.

Tabela 1. Análise química do vidro moído e do agalmatolito.

Óxido	Vidro (%)	Agalmatolito (%)
SiO ₂	70,96	54,63
Al ₂ O ₃	1,43	37,57
Fe ₂ O ₃	0,53	0,36
TiO ₂	0,10	0,53
CaO	8,67	----
MgO	3,77	0,12
Na ₂ O	13,31	----
K ₂ O	0,25	6,78
P ₂ O ₅	0,03	----
B ₂ O ₃	0,10	----
P. F.	0,22	----

A quantidade de sílica (SiO₂) no vidro é de aproximadamente 71%, contendo também os elementos sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca) e ferro (Fe), os quais atuam favoravelmente na obtenção de estruturas geopoliméricas (Davidovis, 2008). Contudo, a quantidade em alumínio (Al) é relativamente baixa para a estabilidade da estrutura, cerca de 1,40%, sendo necessário a reformulação da composição com aluminossilicatos, no sentido de favorecer a formação de estruturas do tipo siloxo, tal como discutido anteriormente. Para tanto, optou-se pelo agalmatolito, já que o mesmo

possui em sua composição química cerca de 38% de óxido de alumínio (Al_2O_3) e aproximadamente 7% de óxido de potássio (K_2O), além de ser um mineral de grande abundância no Brasil. Na Tabela 2, é apresentado a composição projetada para uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1,5$.

Tabela 2. Formulação do cimento geopolimérico.

Matéria- Prima	Massa (% em peso)
Vidro moído	54,9%
Agalmatolito	19,5%
Hidróxido de sódio	4,5%
Água	20,6%
Tecfoam-Rheoset	0,5%

Os difratogramas de raios X (DRX) do vidro moído e do agalmatolito são apresentados na Figura 1. No DRX do vidro, por ser um material reciclado, comprovou-se a inexistência de materiais contaminantes cristalinos, já que o espectro resultante é típico de materiais vítreos. Como pode ser observado no DRX do agalmatolito, ele é constituído por uma mistura dos argilominerais mica muscovita, pirofilita e quartzo. Outros minerais acessórios podem estar presentes, porém, em quantidades menores do que o limite de detecção do equipamento. Sendo assim, a mica muscovita $\text{K}(\text{Mg},\text{Al})_2(\text{Si}_{3,34}\text{Al}_{0,66})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ e a pirofilita $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, são os principais fornecedores de alumínio para a reação geopolimérica. Nas curvas de distribuição granulométrica, o vidro é caracterizado por apresentar uma distribuição mais larga de partículas, possuindo com tamanho médio de 50 μm , porém, esta distribuição é mais homogênea em relação ao agalmatolito. O mineral agalmatolito, apresenta uma distribuição muito mais fina de partículas, cujo diâmetro médio é de 10 μm . Em valores cumulativos, 100% das partículas de vidro possuem diâmetro inferiores a 400 μm enquanto que, no agalmatolito, 100% delas possuem diâmetros inferiores a 45 μm .

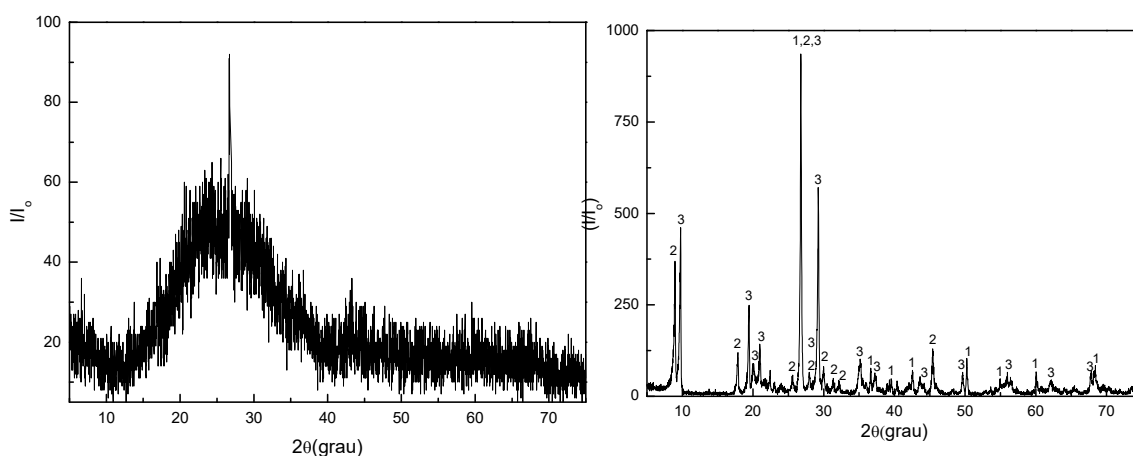


Figura 1. Difratogramas de raios X do vidro (a) e do agalmatolito (b): (1) Quartzo, (2) Mica e (3) Pirofilita.

Na tabela 3, são apresentados os resultados das propriedades físicas dos cps curados na temperatura de 65°C, em diferentes períodos de tempo, em comparação com os cps curados à temperatura ambiente por 23 dias. Em relação à densidade aparente,

verifica-se um progressivo aumento em função do tempo de cura, o que sugere a formação de estruturas mais compactas com a evolução da geopolimerização, desta forma, a porosidade, tende a diminuir continuamente. A diminuição da porosidade foi de 10,0% acompanhada por um aumento de 4,2 % na densidade aparente após 28 dias de cura/65°C. A densidade real estabilizou-se a partir dos 7 dias de cura, contudo, como a área total dos poros aumenta e o seu diâmetro médio diminui, estruturas nanométricas devem estar se formando no interior dos poros, o que provocaria um aumento na densidade real a partir da terceira casa decimal.

Tabela 3. Propriedades físicas dos corpos de prova curados a 65°C em diferentes tempos.

Propriedades	Tempo de cura (dias)				
	23*	3	7	14	28
Desidade aparente (g/cm ³)	1,64	1,65	1,66	1,70	1,71
Densidade real (g/cm ³)	2,27	2,24	2,29	2,29	2,29
Porosidade (%)	27,60	26,17	27,54	25,81	24,81
Área total de poros (m ² /g)	0,95	0,98	1,62	1,05	1,17
Diâmetro médio de poros (µm)	0,71	0,64	0,41	0,58	0,49

A microestrutura da amostra C_{amb} (curada a temperatura ambiente) pode ser visualizada na Figura 2. A partir do mapeamento dos elementos químicos apresentado, é possível diferenciar regiões onde existem somente partículas de vidro, as quais caracterizam-se por apresentar maiores concentrações dos elementos silício (Si), cálcio (Ca) e sódio (Na), daquelas de maior concentração de agalmatolito, onde existe a associação dos elementos Si, Al e K, oriundos da mistura dos minerais pirofilita e mica muscovita. O elemento Mg é distribuído tanto nas fases do vidro quanto do agalmatolito, já que ele é comum na composição química de ambas. Alguns aglomerados ricos em Na (azul mais intenso), correspondem ao hidróxido de sódio não reagido. O oxigênio permeia por toda a microestrutura.

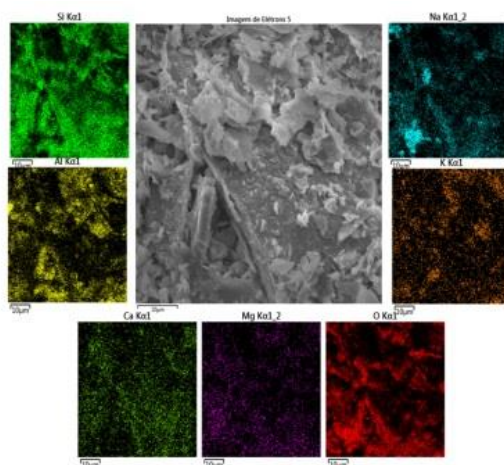


Figura 2. Microestrutura e mapeamento por EDS da amostra C_{amb}.

As microestruturas gerais das amostras curadas a 65 °C (C65), em diferentes tempos, são apresentadas na Figura 3.

Para os tempos de cura de 3 e 7 dias, a maioria das partículas de vidro (mais grosseiras) são recobertas pelas partículas mais finas do argilomineral agalmatolito. Com a evolução do tempo de cura, as partículas maiores de vidro, de formato irregular, tornam-se mais evidentes na microestrutura, sendo envolvidas por aglomerados de partículas menores, dando sinais do ataque químico superficial promovido pela solução alcalina. Estes aglomerados ao redor das partículas mais grosseiras, são formados por uma mistura de agalmatolito e partículas mais finas de vidro, considerando-se que 20% delas possuem tamanho inferior a 45 µm.

A amostra C₃ (3 dias cura/65°C) apresentou uma microestrutura bastante porosa, com grandes quantidades de partículas finas em sua superfície. Constata-se uma distribuição mais homogênea dos elementos, em comparação com a amostra curada a temperatura ambiente, principalmente em relação ao íon sódio. Contudo, como observado anteriormente, o íon sódio está associado ao carbono, dando indícios do processo de carbonatação do hidróxido não reagido.

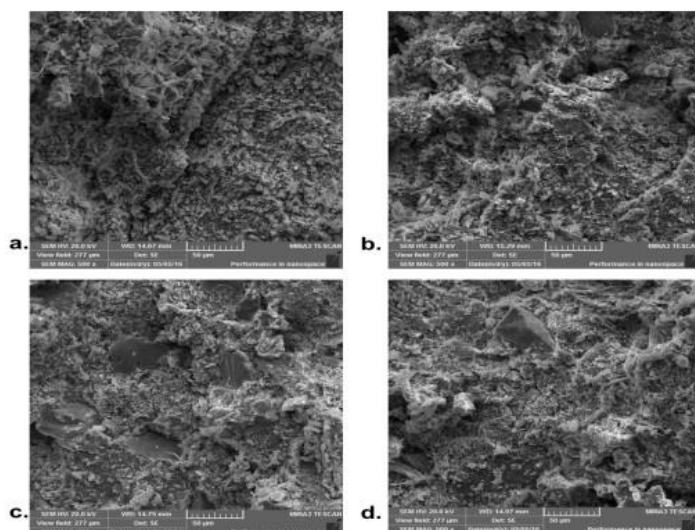


Figura 3. Microestruturas das amostras curadas s 65°C em diferentes tempos: a) 3 dias; b) 7 dias; c) 14 dias; d) 28 dias

Com o aumento do tempo de cura a partir dos 7 dias (C₇), alterações microestruturais importantes ficaram mais evidentes, existindo grande quantidade de aglomerados de cristais localizados ao redor de uma partícula maior de vidro e no interior dos poros. Diferentes ampliações desta região revelaram a morfologia prismática destes cristais, que são quimicamente constituídos por Si, Al, Na, Ca, K e O. A partir da análise química quantitativa pode-se dizer que trata-se de um aluminossilicato feldspatóide, considerando-se a presença de teores mais elevados de oxigênio, silício, sódio e alumínio.

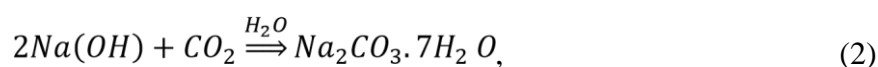
O grupo dos feldspatóides é formado pela nefelina, leucita, sodalita e cancrinita e diferencia-se dos feldspatos alcalinos por possuir dois terços de sílica a menos (Davidovits, 2008). Muito embora a composição química do cristal, por ser uma análise pontual, não corresponda exatamente à composição teórica, a sua estrutura

piramidal é característica da nefelina, a qual possui estrutura cristalina hexagonal. Davidovits, em seus primeiros trabalhos, caracterizou o feldspatóide sodalita como produto da reação entre o NaOH e a caulinita (Davidovits, 1991 e Davidovits, 2008). A reação com o cálcio, presente no vidro e, com o potássio, da mica muscovita, deve ter favorecido a cristalização preferencial do feldspatóide nefelina em detrimento da sodalita.

O vidro, devido a sua estrutura amorfa, funciona como ponto de ancoragem da reação de geopolimerização. O aumento da área total de poros e diminuição de seu diâmetro médio está diretamente associado a cristalização de estruturas zeolíticas no interior dos poros maiores, tal como a nefelina, como produto da reação geopolimérica. A formação de novas estruturas é corroborada pelo aumento da densidade real dos cps.

Na amostra C₁₄, constata-se o ancoramento das partículas de vidro na microestrutura, destacando-se partícula de vidro contendo nanopartículas em sua superfície. Elas são quimicamente constituídas pelos principais componentes do vidro original. Estas partículas destacam-se da superfície do vidro devido a corrosão química pela solução alcalina de hidróxido de sódio e, ao serem solubilizadas, atuam como agentes nucleantes para a reação geopolimérica. O alumínio, apesar de sua pequena concentração na composição do vidro original, não foi caracterizado na nanopartícula, dando indícios de sua total solubilização.

A amostra tratada a 65°C/28dias (C₂₈), apresentou uma maior diversidade de morfologias ao longo de sua microestrutura, nota-se na microestrutura que a matriz geopolimérica está plenamente constituída, tendo em vista que grande parte do silício da microestrutura está associado ao alumínio. A maior concentração de cristais prismáticos de nefelina mostra também o efeito benéfico do tempo de cura na consolidação da microestrutura, sendo sua presença bem marcada pela maior concentração de sódio associada a estes cristais. O magnésio, presente no vidro e na mica muscovita, encontra-se distribuído pela microestrutura de uma forma mais homogênea. O potássio tem sua distribuição mais localizada, provavelmente associado às partículas de mica muscovita. O cálcio tem uma distribuição mais homogênea, embora apareçam alguns depósitos localizados de maior concentração deste elemento, resultado da sua precipitação localizada, produto da solubilização de partículas de vidro. Constata-se uma precipitação localizada conjunta de cálcio e magnésio no mapeamento por EDS. Embora elevadas concentrações de sódio estejam quase sempre associadas aos cristais prismáticos de nefelina, existem algumas regiões de aglomerados de partículas de sódio (aglomerado de aspecto esbranquiçado, canto superior direito da microestrutura). Numa análise mais detalhada verifica-se a existência de cristais aciculares ricos em sódio, carbono e oxigênio que afloram da matriz geopolimérica. Em algumas amostras, após tratamento térmico em estufa, observou-se a presença de um pó branco superficial. Este pó foi raspado da superfície e analisado por DRX. O material foi caracterizado como sendo carbonato de sódio hepta-hidratado, com composição química Na₂CO₃.7H₂O. Portanto, pode associar-se este pó aos cristais aciculares caracterizados na microestrutura ricos em sódio, carbono e oxigênio. A solução alcalina, em excesso, deve migrar para a superfície e reagir com o CO₂ atmosférico, segundo a reação:



A formação deste sal na superfície se deve ao excesso de íon sódio na composição. O potássio pode também estar competindo com o sódio na estabilização da estrutura, já que ele encontra-se presente na composição do vidro original e na mica muscovita.

A densidade real das amostras apresentou pouca variação em relação a amostra curada a temperatura ambiente, contudo, verificou-se um aumento de $2,27 \text{ g/cm}^3$ para $2,29 \text{ g/cm}^3$ a partir dos 7 dias de cura. A Figura 4 ilustra graficamente o progressivo aumento da densidade do aparente acompanhado da diminuição da porosidade dos cps.

Este aumento da densidade e diminuição da porosidade conduziu ao aumento das propriedades mecânicas dos cps (Figura 5). Apesar do aumento nas resistências mecânicas, tanto sob compressão quanto sob flexão, os esforços sob tensões compressivas são mais suportados em materiais cimentícios, como os geopolímeros, devido à natureza das ligações iônicas e total ausência de deformação plástica. As amostras curadas a temperatura ambiente por 23 dias, apresentaram valores de resistência mecânica à flexão e compressão iguais a 1,83 MPa e 4,23 MPa, respectivamente. As resistências foram continuamente aumentadas em função do tempo de cura, atingindo valores máximos de 11,85 MPa (compressão) e 10,84 MPa (flexão), contudo, existe uma tendência de aumento das resistências para tempos maiores, sendo um indicativo de que a microestrutura ainda não está totalmente consolidada.

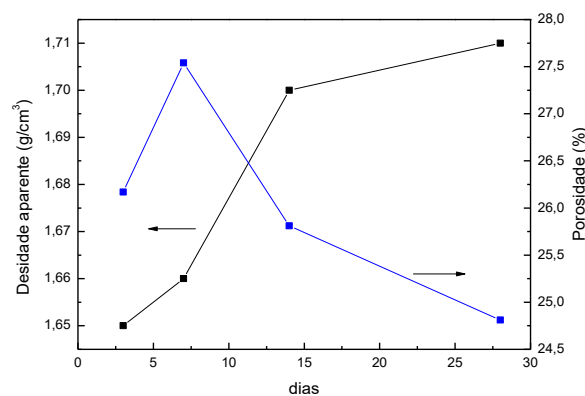


Figura 4. Variação da densidade aparente e da porosidade de amostras curadas por diferentes tempos a 65°C .

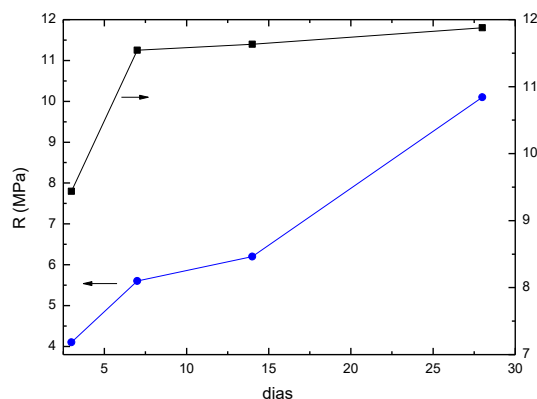


Figura 5. Resistência mecânica à compressão (preto) e flexão (azul) das amostras curadas a 65°C por diferentes períodos de tempo.

4. Conclusões

Os tempos de cura à temperatura ambiente por 23 dias e a 65°C/3 dias, não foram suficientes para a formação de estruturas cimentantes geopoliméricas, resultando em sistemas com maior porosidade e baixa resistência mecânica. As propriedades mecânicas são nitidamente incrementadas a partir dos 7 dias de cura a 65°C, devido a precipitação e crescimento de estruturas zeolíticas (Nefelina) na microestrutura. O aumento destes precipitados zeolíticos produz microestruturas com maior área total de poros, porém, com diâmetros mais reduzidos. O hidróxido de sódio não reagido sofre carbonatação, precipitando o carbonato de sódio hepta-hidratado, contudo, nenhum efeito deletério sobre as propriedades mecânicas associado a esta formação foi constatado. Apesar da maior consolidação da estrutura aos 28 dias de cura, marcada pelo aumento da densidade e diminuição da porosidade aparente dos cps, ela ainda não foi completa devido a tendência de aumento de resistência mecânica para tempos maiores de cura. Valores de resistências mecânicas à compressão e à flexão superiores a 10MPa, com densidade aparente de 1,17 g/cm³ e densidade real de 2,27 g/cm³, porosidade aparente 24,8% podem ser obtidas em composições cimentícias geopoliméricas a base de vidro reciclado e agalmatolito (Si/Al igual a 1,5/1), curadas a 65°C/28 dias.

5. Referências

- Andreola, F.; Barbieri, L.; Corradi, A. Lancellotti, I. CRC glass state of art. A case study recycling in ceramic glazes. *Journal European Ceramic Society*, 27, 1623-1629, 2007.
- Davidovits, J. **Geopolymers: inorganic polymeric new materials**. *Journal of Thermal Analysis* 37, p. 1633-1656. 1991.
- Davidovits, J. **Geopolymer Chemistry and Applications**. Segunda edição. 2008;
- Davidovits, J. **30 years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs**. Geopolymer 2002 Conference.
- Davidovits, J. et al. **Geopolym cement based on european coal fly ashes**. The European Research Project GEOASH. 2007;
- Demir, A. Reuse of waste glass in building brick production. *Waste Management Research*. 27, 527-577, 2009.
- Duxson, P. et al. **Geopolymer technology: the current state of the art**. *Journal of Materials Science* 42, p. 2917-2933. 2007;
- Feng, J. **Development of porous fly ash-based geopolymer with low thermal conductivity**. *Materials and Design* 65, p. 529-533. 2015;
- He, J. et al. **Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites**. *Cement and Concrete Composites* 37, p. 108-118. 2013; Luz, A. P.; Ribeiro, S. Use of glass waste as a raw material in porcelain stoneware tile mixtures. *Ceramics International*, 33, 761-765, 2007.
- Luz, A. B., Andrade, M. C. Gaspar, O. M., Tomedi, P.; LARES, C. A. R. Agalmatolito-LAMIL. In: *Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil*, p. 202-210, Editores: João A. Sampaio, Adão Benvindo da Luz, Fernando F. Lins, Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 398 p, 2001.

Matteucci, F. Dondi, M. Guarini, G. Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International*, 28, 873-880, 2002.

Miller, S. A. **Diatomaceous Earth as a Pozzolan in the Fabrication of an Alkali-Activated Fine-Aggregate Limestone Concrete**. *Journal of the American Ceramics Society* 93, p. 2828-2836. 2010;

Palomo, A. et al. **Alkaline activation of fly ashes. A NMR study of the reaction products**. *Journal of American Ceramics Society* 87, p. 1141-1145. 2004.

Pianaro, S. A.; Capobianco, G. Cimento Geopolimérico a partir de vidros reciclados e seu processo de obtenção, 2014. Categoria: Produto e Processo. Instituição onde foi depositada: PCT - Pedido Internacional de Patente. Natureza: Patente de Invenção. Número da patente WO2015089611-A1; EP303085676-A1; US2016318803-A1; CN106170462-A; JP20175202913-W; EP3085676-A4

Redden, R., Nethalath, N. Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders. *Cement and Concrete Composites* 45, p. 46-56. 2014.

Sabitha, D. et al. **Reactivity, workability and strength of potassium versus sodium-activated high volume fly ash-based geopolymers**. *Current Science* 103. 2012;

Shi, C. et al. **New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement**. *Cement and Concrete Research* 41, p. 750763. 2011;

Silva, R. C.; Pianaro, S.A.; Tebcherani, S. Preparation and characterization of glazes from combination of different industrial wastes. *Ceramics International*. 38, 2725-2731, 2012.

Worrell, E. et al. **Carbon dioxide emissions from the global cement industry**. *Annual Review of Energy and the Environment* vol 29, p. 303-329. Novembro de 2001.