

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE LIGANTE GEOPOLIMÉRICO
“ONE-PART” PARA APLICAÇÃO EM CERÂMICAS
REFRATÁRIAS

BRUNO REITMANN PAGLIARINI

SÃO CARLOS -SP
2023

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE LIGANTE GEOPOLIMÉRICO “ONE-PART” PARA APLICAÇÃO EM CERÂMICAS REFRAATÁRIAS

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a Dr^a Ana Paula da Luz
Coorientador: MSc. Breno Parente Bezerra

São Carlos-SP
2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
Telefones: 16 -3351-8244 e 3351-8246
Endereço eletrônico: demachef@ufscar.br
Rodovia Washington Luís, km 235 – Caixa Postal 676
CEP 13565-905 – São Carlos – SP - Brasil



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Bruno Reitmann Pagliarini

RA: 789982

TÍTULO: Síntese e avaliação de ligante geopolimérico “one-part” para aplicação em cerâmicas refratárias

ORIENTADOR(A): Profa. Dra. Ana Paula da Luz

CO-ORIENTADOR(A): Me. Breno Parente Bezerra

DATA/HORÁRIO: 27/10/2023, 16h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Profa. Dra. Ana Paula da Luz	9	9,5
Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli	10	9,5
Média	9,5	9,5

BANCA – ASSINATURAS:

Profa. Dra. Ana Paula da Luz

Documento assinado digitalmente
ANA PAULA DA LUZ
Data: 28/10/2023 09:14:48-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli

Documento assinado digitalmente
MARCIO RAYMUNDO MORELLI
Data: 29/10/2023 16:26:39-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Andrea, a mulher mais brilhante na Terra
Ao meu pai, Valdir, a estrela mais brilhante no céu

AGRADECIMENTO

À minha mãezinha, Andrea, por ser meu maior exemplo, minha base e minha inspiração e me lembrar todos os dias o valor de cada conquista.

Ao meu pai, Valdir (*in memoriam*), por ter me ensinado tudo que pôde e me dizer que eu posso ser tudo aquilo que eu sonhar.

À Prof. Dra. Ana Paula da Luz, pela orientação, confiança e paciência depositados e ao MSc. Breno Parente Bezerra, pela coorientação, suporte e parceria ao longo deste processo.

A minha família. Minhas irmãs, Bárbara e Bianca, por todos os conselhos e por sempre lutarem por mim. Minha avó, Ilce, por todos os cuidados e toda sua generosidade. Minha madrinha, Luciana, por me mostrar a importância da dedicação e responsabilidade. Meu marido, Luan, pelo cuidado, por sempre estar ao meu lado e ser minha ohana. Meu padrasto, Valdir e meu tio, Marcos, por todo o carinho.

Às amigas que nasceram em Dourados e seguem comigo até hoje, Yuri, André, Ailin, Isabelle e Samuel, por sempre colocarem um sorriso no meu rosto quando eu mais precisei.

Às amigas que São Carlos me trouxe, Najas, Oficialmente, Pocs e Fofquinhas, por terem feito da minha graduação o melhor período da minha vida.

À Prof. Dra. Alessandra Lorenzetti de Castro por ter visto potencial em mim e ter me orientado para o caminho certo.

Ao Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli, por aceitar fazer parte da banca examinadora deste trabalho e contribuir com seu conhecimento.

Ao Grupo de Estudos Multidisciplinares em Engenharia Cerâmica (GEMEC) pela convivência e aprendizados.

À Nouryon e à Metacaulim do Brasil pela doação dos materiais utilizados na realização deste trabalho.

A todos os demais envolvidos direta e indiretamente com a execução e finalização deste trabalho.

*“E uma das condições necessárias a pensar certo
é não estarmos demasiado certos de nossas certezas”*

- Paulo Freire

RESUMO

As cerâmicas refratárias têm um papel chave no desenvolvimento e operação de processos industriais estratégicos da economia mundial. Em função de sua alta versatilidade e excelentes propriedades frente a condições de serviço extremas, os concretos refratários contendo cimento de aluminato de cálcio (CAC) como ligante são amplamente utilizados em diversas situações. No entanto, a busca por materiais alternativos e que causem menor impacto ambiental vem sendo amplamente estimulada nos últimos anos, sendo os geopolímeros ou polímeros inorgânicos potenciais substitutos do CAC em tais cerâmicas. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade da substituição parcial ou total deste cimento por um ligante geopolimérico do tipo “one-part” na produção de cerâmicas refratárias. Tal ligante foi produzido a partir da mistura de sílica coloidal e solução de NaOH, seguida de secagem a 200°C. O ativador sólido e o precursor foram caracterizados química e fisicamente, visando compreender o efeito de suas propriedades nas características finais da cerâmica. Numa etapa seguinte, foram preparadas e analisadas uma composição da matriz do concreto de referência (contendo apenas CAC como ligante) e outras contendo diferentes teores de CAC e/ou ligante geopolimérico. Estudou-se a evolução das propriedades físicas e mecânicas das amostras preparadas após cura a 40°C e após queima (800, 1000 e 1250°C), visando compreender o impacto da composição e do tratamento térmico nas propriedades finais dos refratários. Para isso, efetuou-se ensaios para se determinar a porosidade e densidade aparente, módulo elástico, variação dimensional, composição mineralógica e resistência mecânica dos corpos de prova produzidos. Os resultados mostraram limitada geopolimerização na cura, resultando em baixo desempenho mecânico (<1 MPa) nas matrizes geopoliméricas, em comparação às matrizes com apenas CAC (7,2 MPa). Diferentemente do sistema contendo cimento, não se identificou a presença de fases hidratadas nas composições ligadas com geopolímero, restando ainda matérias-primas não reagidas na microestrutura. Após queima, as composições geopoliméricas obtiveram significativo aumento do módulo de ruptura, alcançando valores da ordem de 41 MPa e superando o desempenho do concreto de referência. A efetiva sinterização via fase líquida da microestrutura, associada à formação de nefelina na matriz geopolimérica, justificam este otimizado comportamento das cerâmicas produzidas. Portanto, a adição do geopolímero “one-part” como ligante alternativo ao cimento CAC em formulações refratárias provou ser uma opção vantajosa no que diz respeito às propriedades termomecânicas das matrizes produzidas. Porém, investigações adicionais são necessárias visando otimizar seu desempenho em baixas temperaturas para garantir sua ampla aplicabilidade.

Palavras-chave: Metacaulim. Geopolímero. Alumina. Processamento. Propriedades.

ABSTRACT

Refractory ceramics play a pivotal role in the development and operation of strategic industrial processes worldwide. Due to their high versatility and excellent performance in extreme service conditions, refractory concretes containing calcium aluminate cement (CAC) as a binder are widely used. However, the search for alternative materials with a reduced environmental impact has been actively promoted in recent years, with geopolymers or inorganic polymers being potential substitutes for CAC in such ceramics. This study aimed to assess the feasibility of partially or completely replacing this cement with a "one-part" geopolymeric binder in the production of refractory ceramics. This binder was produced by mixing colloidal silica and NaOH solution, followed by drying at 200°C. The solid activator and precursor were chemically and physically characterized to understand their effect on the final ceramic properties. In a subsequent stage, a composition of the reference concrete matrix (containing only CAC as the binder) was prepared and analyzed, along with others containing different CAC contents and/or geopolymeric binders. The evolution of the physical and mechanical properties of the samples was studied after curing at 40°C and after firing at 800, 1000, and 1250°C to comprehend the impact of composition and thermal treatment on the final properties of the refractories. To achieve this, tests were conducted to determine porosity, apparent density, elastic modulus, dimensional variation, mineralogical composition, and mechanical strength of the test specimens produced. The results indicated limited geopolymerization during curing, resulting in low mechanical performance (<1 MPa) in the geopolymeric matrices, compared to matrices containing only CAC (7.2 MPa). Unlike the cement-containing system, the presence of hydrated phases was not identified in the geopolymer-bound compositions, with unreacted raw materials remaining in the microstructure. After firing, the geopolymeric compositions achieved a significant increase in the modulus of rupture, reaching values of around 41 MPa, surpassing the performance of the reference concrete. The effective sintering via a liquid phase in the microstructure, coupled with the formation of nepheline in the geopolymeric matrix, justifies this improved behavior of the produced ceramics. Therefore, the addition of the "one-part" geopolymer as an alternative binder to CAC in refractory formulations has proven to be an advantageous option in terms of the thermo-mechanical properties of the matrices produced. However, additional investigations are required to optimize its performance at low temperatures to ensure its broad applicability.

Keywords: Metakaolin. Geopolymer. Alumina. Processing. Properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1: Consumo de refratários no mercado mundial por diferentes segmentos da indústria (SARKAR, 2023).	1
Figura 2.1: Classificação dos materiais refratários segundo a NBR 10237:2014.	6
Figura 2.2: Micrografia eletrônica de varredura de grãos de alumina tabular (MOOSAVI; ASADI; SHORAKI, 2019).	7
Figura 2.3: Representação das reações gerais de hidratação do cimento de aluminato de cálcio (ORIOLO; PERA, 1995).	8
Figura 2.4: Microscopias eletrônicas de varredura da região da matriz de concreto refratário submetidos a diferentes tratamentos térmicos: (a) 110°C, (b) 650°C, (c) 1100°C e (d) 1550°C (RIBEIRO; RODRIGUES, 2010).	10
Figura 2.5: Ilustração do processo de geopolimerização: (a) dissolução e oligomerização e (b) polimerização (DAVIDOVITS, 2017).	11
Figura 2.6: Reação intermediária à policondensação, onde os oligômeros alcalinizados se transformam condensam em hidrato de aluminossilicato de sódio/potássio (NASH/KASH) (DAVIDOVITS, 2017).	12
Figura 2.7: Propriedade de geopolímeros em relação ao grau de substituição de chamote por resíduo de tijolo refratário para diferentes temperaturas (cura a 80°C e queima a 800°C e 1000°C). (a) Densidade. (b) Resistência à compressão. (DEMBOVSKA et al., 2018).	14
Figura 4.1: (a) Distribuição do tamanho de partículas e (b) difratograma obtido para o precursor metacaulim como recebido.	22
Figura 4.2: (a) Perfil de difração de raios X e (b) espectroscopia no infravermelho do ativador sólido sintetizado.	23
Figura 4.3: Características estruturais desenvolvidas pelas matrizes após cura à 40°C/24h. (a) Evolução do módulo ao longo de 16 dias de análise. (b) Cristais de eflorescência na superfície de uma amostra da composição AT-3CAC-9CG.	24
Figura 4.4: Propriedade físicas e mecânicas das matrizes refratárias obtidas após a etapa de cura a 40°C/24h. (a) Resistência à flexão. (b) Porosidade e densidade aparentes.	25
Figura 4.5: Resultados de (a) difração de raios X e (b) espectroscopia no infravermelho das matrizes dos refratários após a etapa de cura a 40°C/24h. (c) Detalhe do espectro FTIR da amostra AT-12CAC na região do comprimento de onda de 3700 a 3350 cm ⁻¹ . (♣ - Al ₂ O ₃ [96-900-8082], ♦ - Ca ₃ Al ₂ O ₆ ·6H ₂ O [96-100-8061], ♥ - Na ₂ O·11Al ₂ O ₃ [96-900-9938], ♠ - SiO ₂ [96-710-3015], ● - Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O [96-1054-4376]).	27

Figura 4.6: (a) Porosidade e densidade aparente e (b) variação linear dimensional das amostras das matrizes refratárias submetidas a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. (c) Trincas superficiais identificadas nas amostras AT-3CAC-9CG após queima. 29

Figura 4.7: Resultados de (a) difração de raios X e (b) espectroscopia no infravermelho das matrizes dos refratários após tratamento térmico a 1250 °C. (♣ - Al_2O_3 [96-900-8082], ▼ - $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ [96-350-0015], ♥ - $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ [96-900-9938], ♠ - SiO_2 [96-710-3015], ★ - NaAlSiO_4 [96-400-2836]). 31

Figura 4.8: Face de fratura das matrizes preparadas com cimento e/ou geopolímero após queima em diferentes temperaturas. 33

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Composição da pasta geopolimérica avaliada neste trabalho.	18
Tabela 3.2: Composições das matrizes aluminosas geopoliméricamente ligadas.	18
Tabela 3.3: Grupos de amostras moldados e suas respectivas temperaturas de tratamento térmico.	19
Tabela 4.1: Composição química do metacaulim comercial estudado.	21
Tabela 4.2: Composição de óxidos presentes no ativador sólido sintetizado (%-peso).	23

LISTA DE ABREVIATURAS

CAC	Cimento de aluminato de cálcio
AS	Ativador sólido
MK	Metacaulim
CG	Cimento geopolimérico
DTP	Distribuição do tamanho de partículas
VLD	Variação linear dimensional
FRX	Fluorescência de raios X
ATR-FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
DRX	Difração de raios X
u.a.	Unidade arbitrária

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Al_2O_3 (nomenclatura cimentícia)
C	CaO (nomenclatura cimentícia)
d	Diâmetro de partícula
d_{50}	Diâmetro máximo de 50% das partículas
F	Força aplicada na flexão
H	H_2O (nomenclatura cimentícia)
h	Altura da seção transversal do corpo de prova
L	Distância entre apoios na flexão
l_f	Comprimento final
l_0	Comprimento inicial
M	Cátion monovalente
m_i	Massa imersa
m_s	Massa seca
m_u	Massa úmida
n	Grau de policondensação
P_a	Porosidade aparente
S	SiO_2 (nomenclatura cimentícia)
T	Temperatura
w	Número de moles de água
w	Largura do corpo de prova
z	Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
ρ	Densidade
ρ_a	Densidade aparente
θ	Ângulo de contato

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	I
AGRADECIMENTO	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	VII
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE ABREVIATURAS	X
LISTA DE SÍMBOLOS	XI
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1 Cerâmicas Refratárias	5
2.2 Concretos Refratários	6
2.3 Cimento de aluminato de cálcio (CAC)	8
2.4 Geopolímeros	10
2.5 Ligantes Geopoliméricos “One-part”	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1 Ligante geopolimérico	17
3.2 Matrizes aluminosas geopolimERICAMENTE ligadas	18
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4.1 Ligante geopolimérico	21
4.1.1 <i>Precursor</i>	21
4.1.2 <i>Reagente sólido</i>	22
4.2 Matrizes aluminosas ligadas com CAC e/ou geopolímeros	23
4.2.1 <i>Propriedades das amostras obtidas após cura a 40°C</i>	23
4.2.2 <i>Propriedades dos refratários avaliados após queima entre 800-1250°C</i>	28
5 CONCLUSÕES	35
6 REFERÊNCIAS	37

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas refratárias acompanham a humanidade e suas evoluções tecnológicas através dos séculos, sendo que as primeiras evidências destes materiais datam de mais de 5 mil anos atrás (SARKAR, 2023). Com capacidade de resistir a altas temperaturas e condições extremas de serviço, seu desenvolvimento permitiu o avanço de diversos setores industriais, como a siderurgia, indústria de produção do vidro, do cimento e indústria petroquímica. Atualmente, com técnicas cada vez mais avançadas de síntese e processamento, como o uso de nanopartículas e sinterização por micro-ondas, cerâmicas refratárias atingiram níveis de desempenho extremamente elevados, abrindo novos horizontes para suas aplicações (ROY; CHANDRA; MAITRA, 2019; SHANG; CHEN; PENG, 2016).

O mercado mundial de refratários está diretamente associado às indústrias de metais, cimento e vidros (Figura 1.1), acompanhando suas oscilações. Em 2021, a produção de cerâmicas refratárias movimentou cerca de US\$ 32 bilhões globalmente, estimando-se um crescimento para quase US\$ 45 bilhões até 2029. A região do Pacífico asiático detém atualmente a maior parcela deste mercado, sendo a China responsável por metade da produção mundial destes materiais (FORTUNE BUSINESS INSIGHTS, 2022).

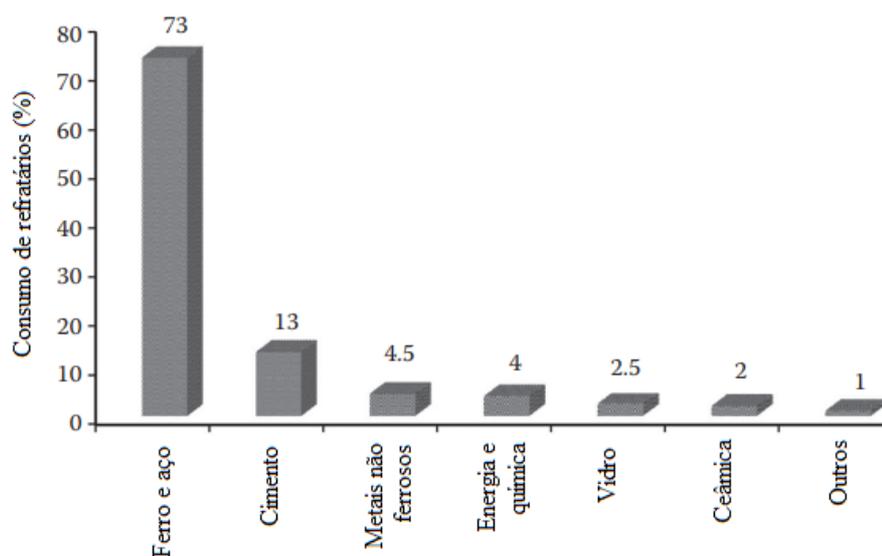


Figura 1.1: Consumo de refratários no mercado mundial por diferentes segmentos da indústria (SARKAR, 2023).

Dentro desta classe de materiais encontram-se os concretos refratários, que são materiais não conformados baseados em uma matriz de partículas finas e agregados graúdos consolidados por um componente ligante. Estas cerâmicas evoluíram desde composições simples até formulações sofisticadas que se adequam as mais avançadas aplicações. O entendimento e desenvolvimento de suas propriedades dependem de fatores complexos, como composição e estrutura de suas matérias-primas, distribuição de partículas, transformações de fases, reatividade com os mais diversos componentes, entre outros (LUZ; BRAULIO; PANDOLFELLI, 2015).

O cimento de aluminato de cálcio (CAC), principal ligante utilizado para preparação de concretos refratários, se destaca por sua composição mineralógica que o confere alta refratariedade (FUMO; MORELLI; SEGADÃES, 1996). Este material baseado em grande parte em óxidos de cálcio e de alumínio passa pelo processo de calcinação e queima que demandam altos níveis energéticos. Apesar de ser considerado um cimento de menor impacto ambiental em relação ao Portland, sua produção ainda acarreta a liberação de volumes expressivos de gases de efeito estufa, principalmente o dióxido de carbono referente a queima de combustíveis fósseis (ZAPATA et al., 2022).

Neste contexto, diversos ligantes alternativos com menor pegada de carbono têm sido desenvolvidos a fim de atuar como opções alternativas ao CAC. Um dos que se destacam são os geopolímeros. Estes polímeros inorgânicos podem ser obtidos em baixas temperaturas ($< 60^{\circ}\text{C}$) a partir de reações químicas entre uma fonte de aluminossilicato (p.e. metacaulim, cinzas volantes, cinzas de biomassa etc.) e reagentes alcalinos (p.e. sólidos ou líquidos baseados em NaOH ou KOH), promovendo a formação de uma estrutura polimérica de silicatos com propriedades ligantes (DUXSON; LUKEY; VAN DEVENTER, 2006). Com menor consumo energético em sua síntese, resulta em uma redução direta em sua pegada de carbono em relação ao cimento de aluminato de cálcio (KOMNITSAS; ZAHARAKI, 2007). Apesar do avanço no entendimento sobre a aplicação deste material como substituto do cimento Portland, sua aplicabilidade como ligante em formulações refratárias ainda possui muitas questões em aberto.

Além disto, o fato deste material ter como um de seus constituintes uma solução alcalina corrosiva traz limitações de segurança para sua produção. Soma-se

a isto a menor facilidade de ser adaptado a indústria cimenteira, tradicionalmente consolidada pelo processamento de pós. Neste sentido, uma solução para tais empecilhos é o desenvolvimento de ligantes geopoliméricos “one-part”, substituindo a solução alcalina por um ativador sólido, que permitiria o processamento dos concretos de maneira semelhante àqueles que se utilizam do CAC (LUUKKONEN et al., 2018).

Diante disso, este trabalho tem como objetivo avaliar a viabilidade da substituição parcial ou total de um cimento de aluminato de cálcio por um ligante geopolimérico “one-part” em composições aluminosas de cerâmicas refratárias. Buscou-se estudar as propriedades físicas e mecânicas de matrizes contendo ligante geopolimérico após cura e após queima e compará-las com uma de referência, obtida a partir de CAC. Foram também caracterizadas as fases presentes na matriz e as ligações formadas após tratamento térmico em altas temperaturas, a fim de avaliar os limites de aplicabilidade do ligante desenvolvido em composições refratárias.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Cerâmicas Refratárias

Os refratários correspondem ao grupo de materiais cerâmicos que são capazes de manter sua habilidade funcional em condições extremas de operação e em alta temperatura (LUZ; BRAULIO; PANDOLFELLI, 2015). Cerâmicas refratárias possuem função tanto estrutural, promovendo a contenção de ambientes em elevada temperatura e resistindo a solicitações térmicas, mecânicas e químicas, quanto de isolamento térmico, reduzindo a transferência de calor dos ambientes de temperaturas altas para o exterior. Segundo a norma internacional ASTM C71, tais propriedades físicas e químicas devem garantir sua aplicabilidade em ambientes operacionais a temperaturas acima de 538°C (ASTM C17-12, 2018).

Eles são aplicados em larga escala como revestimento e isolante térmico em equipamentos industriais da siderurgia, produção de vidros, indústria petroquímica, entre outros. Para isso, estes materiais devem combinar uma gama de propriedades complexas que permita seu desempenho e durabilidade durante a vida útil projetada para cada aplicação. Alguns dos requisitos básicos para refratários são resistência a condições de carregamento a alta temperatura, alta estabilidade dimensional, resistência ao choque térmico, estabilidade frente a ataques corrosivos, erosivos e abrasivos e capacidade de não contaminar o material que está sendo processado (SARKAR, 2023).

A composição química e mineralógica de um refratário é definida de acordo com sua aplicação. Alguns óxidos se destacam por possuírem intrinsecamente estabilidade química e compatibilidade com os compostos com os quais o revestimento refratário manterá contato. A magnésia (MgO), por exemplo, se destaca em aplicações em ambientes de alta alcalinidade, como a produção de cimento e de metais ferrosos (LANDY, 2004). Sílica (SiO₂) e zircônia (ZrO₂) são as principais matérias-primas para aplicações em meio ácido, principalmente na indústria do aço. A alumina (Al₂O₃), por seu caráter neutro, é empregada usualmente em processos que exigem resistência a produtos tanto ácidos quanto alcalinos (BROSNAN, 2004).

Devido a sua grande variedade de aplicações, os refratários podem ser classificados sob diversos aspectos. A norma NBR 10237 define as principais classificações destes materiais presentes no mercado (ABNT NBR 10237, 2014). Um

resumo destas categorias está ilustrado na Figura 2.1. Dentro da classe dos refratários não conformados, também chamados de monolíticos, encontram-se os concretos refratários.

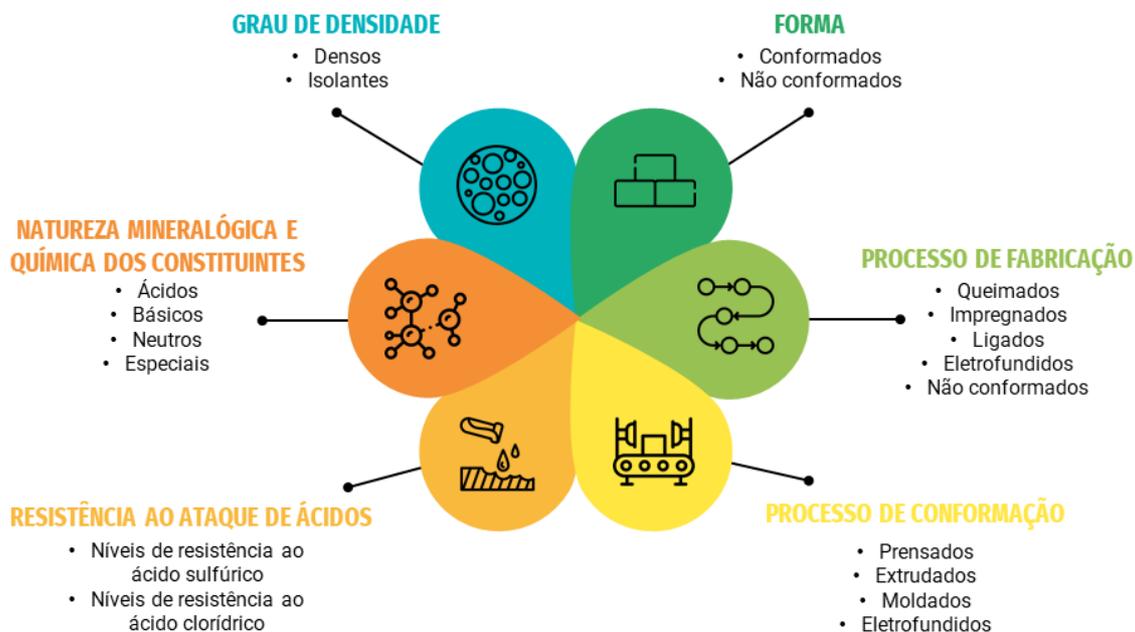


Figura 2.1: Classificação dos materiais refratários segundo a NBR 10237:2014.

2.2 Concretos Refratários

Ao longo dos séculos, o desenvolvimento dos concretos refratários permitiu não apenas o aumento da eficiência energética dos processos industriais, como também favoreceu uma grande evolução na performance e durabilidade destas cerâmicas. Sua estrutura é usualmente composta por agregados graúdos (partículas da ordem de alguns centímetros) envoltos por uma matriz rígida (composta por partículas finas) contendo um material ligante (LEE et al., 2001).

Os agregados empregados na produção desta classe de cerâmicas variam de acordo com as solicitações sob as quais elas estarão submetidas durante o uso. Porém, a alumina tabular se destaca e é largamente utilizada como agregado devido a sua estrutura de placas e presença de poros intragranulares (Figura 2.2) (MOOSAVI; ASADI; SHORAKI, 2019). Esta estrutura tem a capacidade de defletir e ramificar as trincas nucleadas por efeito de choque térmico, o que funciona como mecanismo de tenacificação do material e lhe confere boa resistência ao dano por choque térmico (RATLE et al., 1997). Outras opções aplicadas de agregados para

composições refratárias são as aluminas eletrofundidas brancas ou marrons, bauxita e magnésia (GUNGOR; CELIKCIOGLU; SAHIN, 2012; LEE et al., 2001).

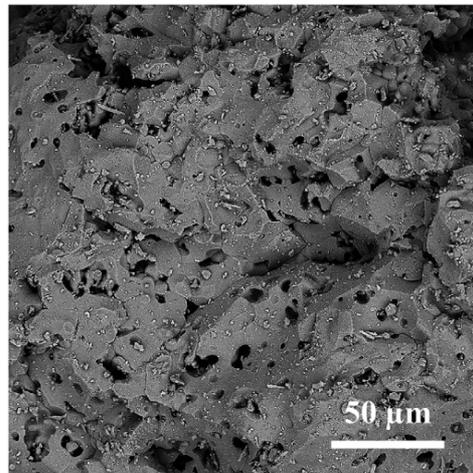


Figura 2.2: Micrografia eletrônica de varredura de grãos de alumina tabular (MOOSAVI; ASADI; SHORAKI, 2019).

As partículas finas que constituem a matriz possuem diâmetro menor que 200 μm e sua composição química tem tanta relevância quanto a dos agregados. Ademais, a distribuição do tamanho de partículas é de suma importância para a definição das propriedades físico-mecânicas do concreto refratário. A proporção entre partículas finas e graúdas afeta diretamente a reologia do concreto, definindo o teor de água necessário para obter trabalhabilidade e, por consequência, a resistência mecânica (SARKAR, 2016).

Andreasen propôs ao final da década de 1930 um modelo de formulação de concretos refratários que busca otimizar o nível de empacotamento das partículas por meio de uma distribuição contínua do tamanho de partículas. Segundo este modelo, a partir da granulometria das matérias-primas disponíveis, define-se o teor de cada uma delas de acordo com um coeficiente de distribuição q (ANDREASEN, 1930). Já nos anos 1990, Funk e Dinger propuseram uma alteração ao modelo de Andreasen de modo a limitar o tamanho mínimo de partícula ao menor tamanho presente no sistema, dando origem ao modelo de Alfred (FUNK; DINGER, 1994). Ambos os modelos são vastamente utilizados na indústria até os dias atuais.

Por fim, as partículas finas da matriz e os agregados são consolidados pela presença de materiais ligantes e aditivos de processamento. Os aditivos possuem as mais diversas funcionalidades, podendo atuar, por exemplo, como dispersantes

(OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2010), plastificantes (KASHCHEEV; ZEMLYANOI, 2005), retardantes (NOURI-KHEZRABAD et al., 2014) e aceleradores de pega (PILEGGI et al., 2003). Os ligantes desempenham o papel de promover o enrijecimento das composições cerâmicas frescas (obtidas após processamento úmido ou seco), induzir a coesão da microestrutura e assegurar o aumento da resistência mecânica das peças produzidas, com o objetivo de garantir a obtenção das propriedades requeridas para o manuseio ou a aplicação almejada (GHOSE et al., 2013). Dentre os ligantes inorgânicos disponíveis, os cimentos são os mais utilizados nesta função, em especial o cimento de aluminato de cálcio (CAC) quando se trata de aplicações em condições ambiente extremas.

2.3 Cimento de aluminato de cálcio (CAC)

Este tipo de cimento é produzido a partir de fontes de CaO (usualmente calcário) e materiais com alto teor de Al₂O₃ (principalmente a bauxita) (ZAPATA et al., 2022), o que leva a formação de compostos como CaAl₂O₄ (CA) e CaAl₄O₇ (CA₂), as quais podem reagir e se hidratar na presença de água (FUMO; MORELLI; SEGADÃES, 1996). Ao serem hidratadas, tais fases contribuem para a precipitação do Ca₃Al₂O₆·6H₂O (C₃AH₆) e Al₂O₃·3H₂O (AH₃), além de outras fases metaestáveis que, com o decorrer do tempo e/ou aumento da temperatura, tendem a se converter (LUZ; PANDOLFELLI, 2011). As principais reações de hidratação do CAC são indicadas na Figura 2.3.

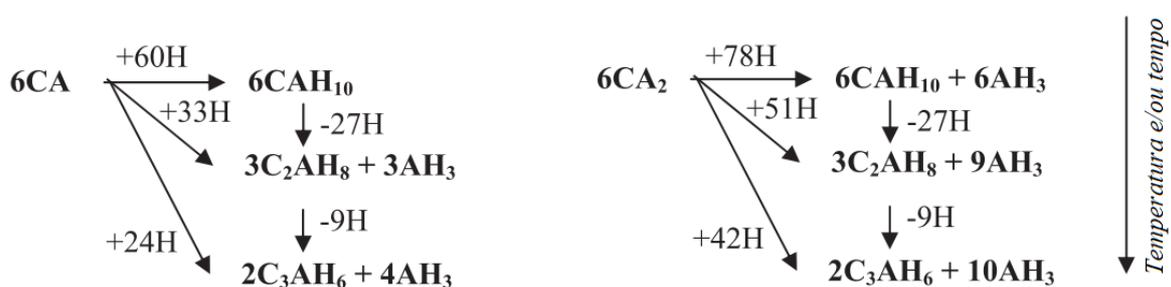


Figura 2.3: Representação das reações gerais de hidratação do cimento de aluminato de cálcio (ORIOLO; PERA, 1995).

A posterior saída de água tem papel fundamental na evolução da microestrutura da matriz. A água que não está quimicamente ligada é retirada por secagem a temperaturas um pouco acima de 100°C. Esta secagem é indispensável para concretos refratários para retirar a umidade do interior dos poros, evitando a

explosão da peça ao se elevar a temperatura até as condições de serviço. O restante da água que se encontra ligada aos hidratos é retirado do material ao longo da etapa seguinte de aquecimento (principalmente entre 150-400°C).

A conversão das fases metaestáveis hexagonais $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (CAH_{10}) e $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_8) para a fase estável cúbica C_3AH_6 se dá pela saída da água de cristalização que ocorre a temperaturas de cura (50-70°C), podendo ocorrer a temperaturas menores em ambientes de pouca umidade (ORIOLE; PERA, 1995). Durante o aquecimento, o hidrato C_3AH_6 também sofre desidratação. Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) apontam dois picos endotérmicos, em torno de 300 e 500°C, associados a este processo (LEE et al., 2001). A desidratação gera considerável retração volumétrica e leva a formação de vazios na matriz, resultando em significativas perdas em resistência mecânica (KRIVOBORODOV; SAMCHENKO; KUZNETSOVA, 2018).

À temperatura acima de 550°C todos os produtos de hidratação são desidratados, resultando em uma matriz de fases anidras finas e altamente reativas (NISHIKAWA, 1984). Em temperaturas próximas a 900°C a sinterização passa a acontecer, coalescendo os grãos e densificando a matriz (LEE et al., 2001). Maiores temperaturas de queima levam a consolidação da microestrutura da matriz, como mostra a Figura 2.4, resultando no aumento da resistência mecânica e otimização das propriedades das cerâmicas (RIBEIRO; RODRIGUES, 2010).

Mesmo o CAC podendo ser considerado uma opção ambientalmente mais sustentável em comparação ao cimento Portland (ZAPATA et al., 2022), a produção destes materiais está associada a diversos problemas relacionados ao grande consumo de recursos naturais e energia e, ainda, a emissão de toneladas de CO_2 na atmosfera (SINGH; MIDDENDORF, 2020). Consequentemente, a busca por soluções mais sustentáveis tem incentivado o desenvolvimento de materiais ligantes alternativos, como os geopolímeros.

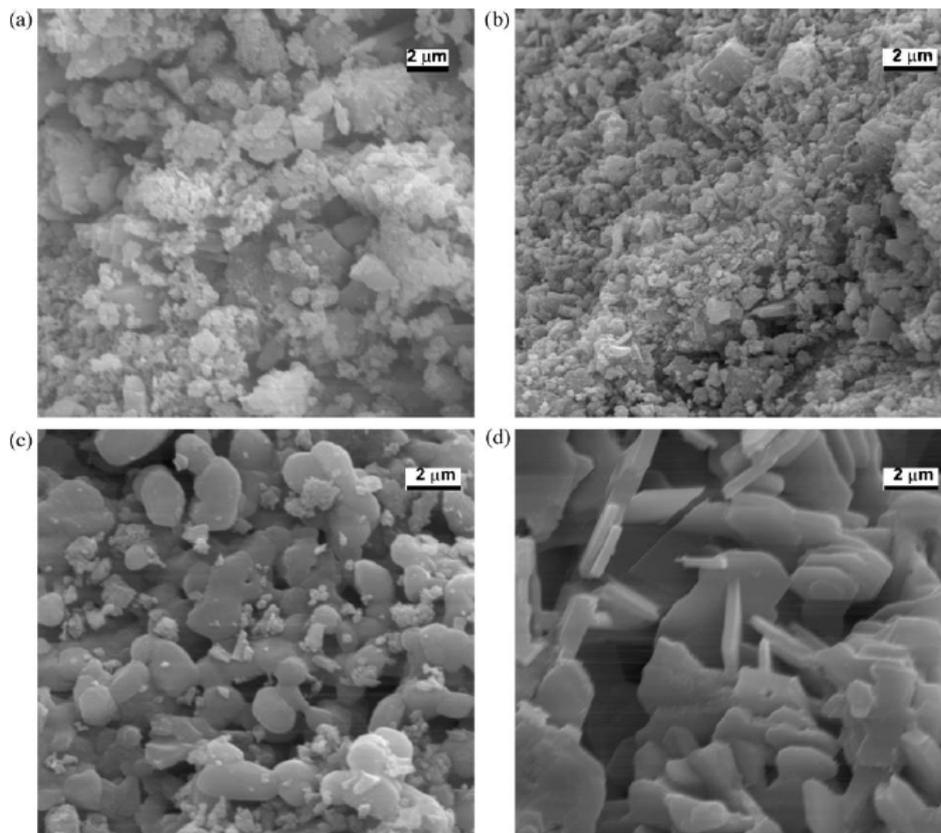


Figura 2.4: Microscopias eletrônicas de varredura da região da matriz de concreto refratário submetidos a diferentes tratamentos térmicos: (a) 110°C, (b) 650°C, (c) 1100°C e (d) 1550°C (RIBEIRO; RODRIGUES, 2010).

2.4 Geopolímeros

Geopolímeros são polímeros inorgânicos formados a partir da reação de um precursor de aluminossilicato com uma solução de alta alcalinidade (DUXSON; LUKEY; VAN DEVENTER, 2006). Estes materiais são capazes de atuar como ligantes cerâmicos e atingirem propriedades equivalentes aos tradicionais ligantes cimentícios, mas com a vantagem de possuírem menor pegada de carbono (BELL; DRIEMEYER; KRIVEN, 2009). Ademais, seu rápido enrijecimento, resistência ao ataque de ácidos e sulfatos e boa estabilidade térmica fazem deles uma ótima alternativa em aplicações refratárias (LUUKKONEN et al., 2018). Apesar de muitos estudos da literatura terem abordado diferentes características no âmbito de sua aplicação, pesquisas focadas nos mecanismos e parâmetros de formação da estrutura geopolimérica têm tido grande avanço (BEZERRA; MORELLI; LUZ, 2023; LERMEN; REMONTTI; SILVA, 2022; SOARES; DE AZEVEDO; DIAS, 2022).

O processo de formação do geopolímero é chamado de geopolimerização, na qual a solução alcalina reage com aluminossilicatos, como argilas, escórias e argilominerais, e segue o modelo proposto por Devidovits de policondensação (Figura 2.5) (DAVIDOVITS, 2017). Estudos reportaram que tal processo se dá em três principais etapas principais:

- 1) Dissolução: ocorre a hidrólise alcalina da fonte de aluminossilicato sólida e quebra das ligações Si-O e Al-O, resultando em espécies de aluminatos e silicatos em fase aquosa supersaturada.
- 2) Oligomerização: monômeros do tipo silicatos e aluminatos dissolvidos no meio reagem formando oligômeros (p.e. dímeros e trímeros) alcalinizados pela solução ativadora, gerando uma estrutura de gel.
- 3) Polimerização: o rearranjo dos géis leva ao avanço do processo de geopolimerização por meio de reações de condensação, a partir das quais há a formação de uma estrutura polimérica rígida tridimensional.

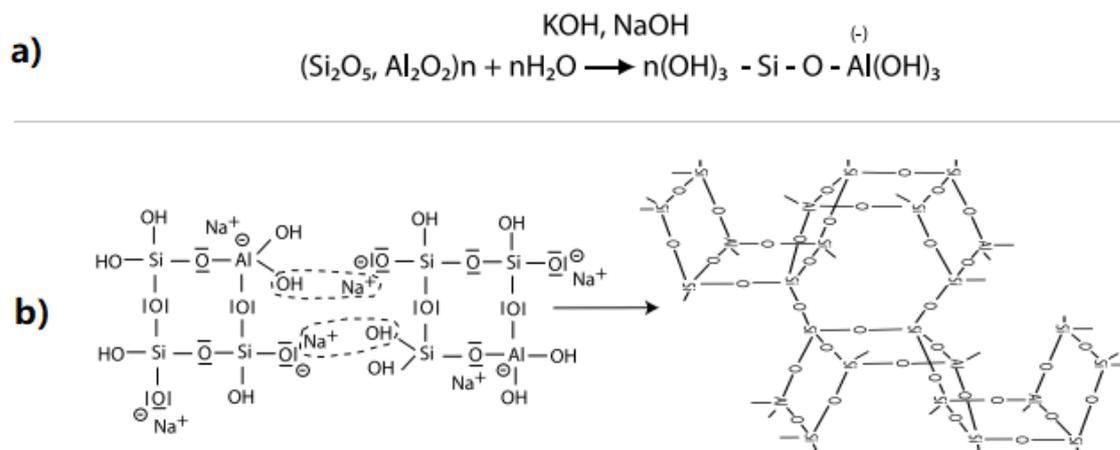


Figura 2.5: Ilustração do processo de geopolimerização: (a) dissolução e oligomerização e (b) polimerização (DAVIDOVITS, 2017).

Durante o estágio de policondensação, podem se formar polímeros bidimensionais de fita envolvendo vários grupos Si-OH juntamente com moléculas de H₂O e NaOH livres (Figura 2.6). Esta fase instável é um composto intermediário denominado hidrato de aluminossilicato de sódio/potássio (NASH/KASH), no entanto alguns trabalhos na área erroneamente assumem esta fase como a estrutura final dos geopolímeros, quando, na realidade, trata-se apenas do primeiro estágio de alcalinização (denominada em alguns trabalhos de álcali-ativação) (DAVIDOVITS,

2000). Apesar de usualmente obterem maior resistência mecânica, estes materiais alcali-ativados tendem a possuir menor durabilidade em relação aos geopolímeros, visto a presença de cátions Na^+ ou K^+ não reagidos que podem facilmente ser lixiviados e promover degradação da estrutura cerâmica.

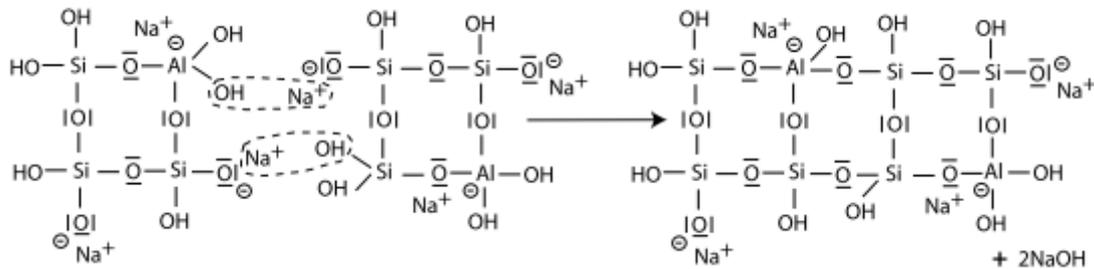


Figura 2.6: Reação intermediária à policondensação, onde os oligômeros alcalinizados se transformam e condensam em hidrato de aluminossilicato de sódio/potássio (NASH/KASH) (DAVIDOVITS, 2017).

A estrutura geopolimérica é totalmente conectada quimicamente, sem grupos OH^- residual e com os cátions de Na^+ ou K^+ presos dentro da estrutura, proporcionando estabilidade a longo prazo e resistência à corrosão (DAVIDOVITS, 2020). O modelo proposto por Davidovits expressa uma fórmula empírica para o processo de geopolimerização (Equação 2.1), onde as cargas negativas geradas na estrutura geopolimérica são compensadas, geralmente, pela presença de cátions alcalinos monovalentes (M) (p.e. K^+ ou Na^+). O coeficiente z assume valores de 1, 2 ou 3, enquanto w (número de mol de H_2O) assume valores próximos a 7. O grau de policondensação é expresso pelo parâmetro n (DAVIDOVITS, 1991).

$$M_n [-(\text{SiO}_2)_z - (\text{AlO}_2)]_n \cdot w\text{H}_2\text{O} \quad (2.1)$$

Diversos estudos analisaram o efeito de tratamentos térmicos na estrutura dos geopolímeros. O principal efeito identificado foi a retração da matriz e a consequente perda de resistência mecânica (FARHAN; JOHARI; DEMIRBOĞA, 2020). Esta retração ocorre ainda de forma diferente em cada faixa de temperatura aplicada, sendo que, em tratamentos na faixa de $25\text{-}300^\circ\text{C}$, a retração se deve principalmente a evaporação de água do interior dos poros. Em temperaturas entre 500 e 600°C

ocorre a conversão parcial do polímero em fases cerâmicas e a variação dimensional é reduzida. Por fim, acima de 800°C, a sinterização por fluxo viscoso gera a retração em função da presença de fases líquidas (BELL; DRIEMEYER; KRIVEN, 2009; DUXSON; LUKEY; VAN DEVENTER, 2006; YAŞIN; AHLATCI, 2019). Por outro lado, cura a maiores temperaturas (60-100°C) aceleram a geopolimerização ao promover a retirada da água formada por gelificação (CATAURO et al., 2014). Quando se trata da retração em geopolímeros a base de metacaulim, esta pode ser também controlada também pela composição da solução alcalina (razão Si/Al e cátion Na⁺ ou K⁺) (DUXSON; LUKEY; VAN DEVENTER, 2006).

O tipo de precursor tem alta influencia na geopolimerização e, conseqüentemente, no tipo de estrutura geopolimérica formada. Diferentes estudos da literatura demonstram os efeitos de cada precursor às propriedades finais do geopolímero. A cinza volante é o material mais comumente utilizado para este fim, sendo uma fonte eficiente de sílica e alumina (ASKARIAN et al., 2019). Apesar disso, um estudo de Cheng e Chiu mostrou que o uso de escória de alto forno como precursor resultou em uma estrutura mais densa e com menos materiais não reagido em comparação com as cinzas volantes (CHENG; CHIU, 2003). A adição da alumina reativa aos precursores se mostra benéfica ao ganho de resistência mecânica principalmente em idades iniciais (GHOSE et al., 2013). A razão Si/Al ótima para uma melhor geopolimerização varia de acordo com o precursor e o reagente baseado em silicato alcalino selecionados (FARHAN; JOHARI; DEMIRBOĞA, 2020).

Dembovska et al. (2018) estudaram o efeito da razão SiO₂/Al₂O₃ na composição de geopolímeros. Em seu estudo foi analisado o uso de chamote com alto teor de sílica como precursor e sua respectiva substituição por resíduos de tijolos refratários com maior teor de alumina. Foi demonstrado que, de modo geral, a redução na razão SiO₂/Al₂O₃ na composição do geopolímero leva a uma maior densificação da matriz após queima (Figura 2.7a), resultando em melhores propriedades mecânicas (Figura 2.7b).

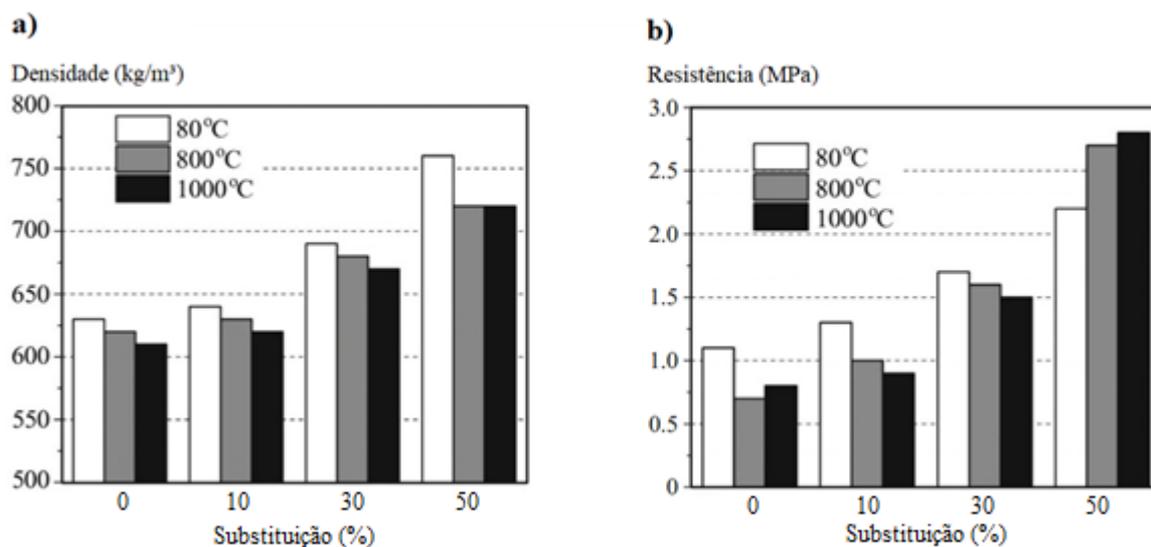


Figura 2.7: Propriedade de geopolímeros em relação ao grau de substituição de chamote por resíduo de tijolo refratário para diferentes temperaturas (cura a 80°C e queima a 800°C e 1000°C). (a) Densidade. (b) Resistência à compressão. (DEMBOVSKA et al., 2018).

A distribuição do tamanho de partículas do precursor também é de grande importância para a definição das propriedades do geopolímero, especialmente em aplicações refratárias. Materiais com granulometria mais refinada possuem maior área superficial e aumentam a eficiência do processo de geopolimerização. Reduzindo-se a granulometria do precursor através da adição de nanopartículas pode-se melhorar a homogeneidade microestrutural, aumentando a resistência mecânica da composição resultante (FARHAN; JOHARI; DEMIRBOĞA, 2020). O uso de matérias-primas na escala nano traz várias vantagens para as propriedades de concretos refratários, pois o preenchimento de vazios reduz a temperatura de sinterização, enquanto o melhor empacotamento de partículas melhora a resistência ao choque térmico, corrosão, oxidação e hidratação (ROY; CHANDRA; MAITRA, 2019).

A solução ativadora também desempenha caráter crítico nas propriedades finais do geopolímero. Yuan et al. (2016) estudaram os efeitos da temperatura de cura e a variação da razão $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ na microestrutura e nas propriedades mecânicas de geopolímeros produzidos com metacaulim. Eles afirmaram que a redução na relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ resultou em aumento na resistência à compressão e no módulo de elasticidade. Com o aumento das proporções molares $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$, a alteração mais

proeminente foi a obtenção de microestruturas mais porosas, resultando em um declínio acentuado das propriedades mecânicas. Segundo os autores, o excesso da concentração de OH^- resulta na precipitação precoce do gel aluminossilicato, que pode impedir o contato e a reação entre as partículas de metacaulim e a solução ativadora alcalina e, assim, afetar o processo de reação subsequente. Ademais, níveis elevados de álcali podem resultar na eflorescência do geopolímero, sendo este um dos aspectos de durabilidade mais prejudiciais desses materiais (BERNAL et al., 2012). Estudos mostram que a solução ativadora mais eficiente e economicamente viável é a composta por NaOH e Na_2SiO_3 (FARHAN; JOHARI; DEMIRBOĞA, 2020).

2.5 Ligantes Geopoliméricos “One-part”

Geopolímero convencional (two-parts) é normalmente formado pela reação entre uma solução aquosa alcalina (hidróxido, silicato, carbonato ou sulfato) e um precursor de aluminossilicato sólido. Já os geopolímeros “one-part” são aqueles compostos por uma mistura seca (composta pelo ativador e pelo precursor, ambos no estado sólido), cuja preparação ocorre a partir da adição de água a estes pós (ZHANG; LIU; WU, 2021). Esta rota de processamento se assemelha a tradicionais ligantes cimentícios, o que pode facilitar, portanto, a aceitação desta tecnologia como alternativa ao uso de CAC na produção de concretos refratários. No processo de geopolimerização a etapa de dissolução é onde as composições “one-part” se distinguem das convencionais, passando por troca iônica, hidrólise, quebra da rede do aluminossilicato e então liberação de espécies de Si e Al (MATALKAH et al., 2017). As demais etapas ocorrem a partir dos mesmos mecanismos descritos anteriormente.

Do mesmo modo que os geopolímeros “two-part”, as propriedades são dependentes das matérias-primas e do processamento, sendo encontrado diversos estudos voltados para o tema. Tendo sua reação desencadeada pela adição de água, tem-se que uma maior quantidade de água promove melhor eficiência na hidrólise alcalina (CATAURO et al., 2014). Apesar dos precursores mais comuns nesta aplicação também serem as cinzas volantes, qualquer fonte sólida de aluminossilicato pode ser empregada como precursor, seja ela natural ou advinda de resíduos industriais (PROVIS; DUXSON; VAN DEVENTER, 2010). Algumas alternativas apresentadas na literatura são escória de alto forno, escória de faialita e argilas minerais calcinadas, como o metacaulim (LUUKKONEN et al., 2018). O ativador

sólido deve ser um material que disponha de cátions alcalinos e aumente o pH da mistura para poder facilitar a dissolução do precursor (ZHANG; LIU; WU, 2021).

Muitas lacunas ainda devem ser preenchidas no entendimento destes ligantes geopoliméricos “one-part”. A produção de silicatos alcalinos tem elevada demanda energética, trazendo impactos ambientais negativos (LUUKKONEN et al., 2018). Visto o alto teor exotérmico da reação, tem-se um tempo de pega muito reduzido, dificultando seu uso em diversas aplicações industriais. Aditivos como superplastificantes para reduzir o teor de água e retardantes para reduzir a velocidade da pega têm sido estudados, mas os resultados ainda são escassos (SUWAN; FAN, 2017). Apesar de suas propriedades mecânicas já documentadas, fatores como durabilidade, eflorescência e retração são ainda pouco reportadas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Ligante geopolimérico

O ativador sólido utilizado neste trabalho foi sintetizado a partir da mistura de uma suspensão de sílica coloidal (40%-peso de SiO_2 , Levasil CS40-125, Nouryon, Brasil) e uma solução contendo pellets de NaOH (Nox, Brasil) dissolvidos em água destilada. A mistura foi levada 200°C por 15 horas, precipitando um silicato de sódio com módulo de sílica (razão molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) igual a 1,4. O produto obtido foi cominuído em moinho martelo (CT-058, Servitech) para obter o ativador sólido. Utilizou-se como precursor um metacaulim comercial (MKHP, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2,7$ mol/mol, Metacaulim HP Ultra, Metacaulim do Brasil, Brasil).

A caracterização química e estrutural do ativador e do precursor foi feita a partir da: 1) identificação da composição química por fluorescência de raios X (FRX, Shimadzu EDX-720); 2) ligações presentes por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (ATR-FTIR, PerkinElmer Spectrum 3, $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, 20 varreduras e resolução de 4 cm^{-1}); e 3) identificação das fases cristalinas através da difração de raios X (DRX, Bruker D8 Focus, radiação $\text{CuK}\alpha$ [$\lambda = 1,5418\text{ \AA}$], utilizando filtro de níquel, 40 mA, 40 mV e passo = $0,02^\circ$). Adicionalmente, definiu-se a densidade do ativador sólido por meio de picnometria de Hélio (AccuPyc 1330, Micromeritics, EUA). Avaliou-se ainda a distribuição do tamanho de partículas do precursor (SediGraph III 5120, Micromeritics) e seu comportamento térmico por meio de análise termogravimétrica (SDT Q600, TA instruments, USA).

A pasta foi obtida a partir da composição expressa na Tabela 3.1, fazendo-se a mistura dos componentes em misturador planetário (Solotest) por 20 minutos. Em seguida, a mistura foi vertida em moldes cilíndricos, vibrada durante 5 min, recoberta por plástico filme e mantida em estufa a 40°C por 24h. As amostras desmoldadas foram mantidas a temperatura ambiente por 24h e, posteriormente, queimadas em diferentes temperaturas (800, 1100 e $1250\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h). As amostras foram, posteriormente, cominuídas com o auxílio de almofariz e pistilo para preparação de pós finos ($d < 125\text{ }\mu\text{m}$) para a caracterização das fases formadas pela técnica de DRX.

Tabela 3.1: Composição da pasta geopolimérica avaliada neste trabalho.

Matéria-prima	Ativador sólido	Metacaulim HP Ultra	Dispersante (FS60)	H ₂ O destilada
Teor (%p)	25	50	0,2	25

3.2 Matrizes aluminosas geopolimERICAMENTE ligadas

As composições aluminosas analisadas neste trabalho (Tabela 3.2) foram obtidas a partir da matriz ($d < 200 \mu\text{m}$) de uma formulação de um concreto refratário aluminoso baseado no modelo de Alfred de empacotamento de partículas ($q = 0,26$) (LUZ; BRAULIO; PANDOLFELLI, 2015). Considerou-se uma formulação contendo alumina tabular ($d < 0,2 \text{ mm}$, Almatís, Brasil), alumina calcinada (CL370, Almatís, Brasil) e alumina reativa (CT3000SG, Almatís, Brasil). Uma composição de referência (AT-12CAC) com 12%-p de cimento de aluminato de cálcio (Secar 71, Imerys Aluminate, França) foi elaborada, a partir da qual distintos teores de CAC foram substituídos por um ligante geopolimérico baseado em um precursor metacaunilítico (MK) e o ativador sólido (AS) sintetizado, considerando a razão mássica AS/MK = 0.50.

Tabela 3.2: Composições das matrizes aluminosas geopolimERICAMENTE ligadas.

Matérias-primas (%p)	AT-12CAC (ref.)	AT-6CAC- 6CG	AT-3CAC- 9CG	AT-12CG
Alumina tabular ($d < 0,2 \text{ mm}$)	66,6	66,6	66,6	66,6
Aluminas reativa e calcinada	21,4	21,4	21,4	21,4
Cimento de aluminato de cálcio (Secar 71)	12,0	6,0	3,0	-
Metacaulim HP Ultra	-	6,0	9,0	12,0
Ativador sólido	-	3,0	4,5	6,0
Dispersante (FS60)	0,2	0,2	0,2	0,2
H ₂ O destilada	9,7	15,7	16,7	17,7

As matrizes foram processadas em misturador planetário durante 20 minutos. O teor de água foi ajustado de acordo com as características reológicas de cada composição, empregando volumes que conferiram a consistência adequada à mistura para moldar os corpos de prova. A pasta obtida foi vertida em moldes prismáticos

(150 mm x 25 mm x 25 mm), sendo as amostras vibradas durante 2 min e posteriormente recobertas por plástico filme. Os corpos de prova foram produzidos e agrupados em conjuntos de 5 unidades cada, de modo que eles foram submetidos a distintos tratamento térmicos, como indicado na Tabela 3.3. Todas as amostras foram mantidas em estufa a 40°C por 24 horas e, após desmoldagem, elas ficaram armazenadas a temperatura ambiente por mais 24 h. Em seguida, após o resfriamento, todos corpos de prova tiveram suas dimensões medidas com o uso de paquímetro. Por fim, as amostras dos grupos T-800, T-1100 e T-1250 passaram por secagem em estufa a 110°C/24h e foram queimadas em diferentes temperaturas (800, 1100 e 1250 °C) por 2h. Tais amostras também foram medidas depois da queima para cálculo de suas propriedades físicas e mecânicas.

Tabela 3.3: Grupos de amostras moldados e suas respectivas temperaturas de tratamento térmico.

Grupo	Cura 40°C/24h	Secagem 110°C/24h	Queima		
			800°C/2h	1100°C/2h	1250°C/2h
T-ME	X				
T-40	X				
T-800	X	X	X		
T-1100	X	X		X	
T-1250	X	X			X

A evolução de módulo elástico após cura em função do tempo foi medida utilizando as amostras do grupo T-ME até 16 dias com a aplicação da técnica de excitação por impulso (Sonelastic, ATCP, Brasil, ASTM E1876-15). Foi calculada a variação linear dimensional (*VLD*)(ASTM C113-14, 2019) dos corpos de prova dos grupos T-800, T-1100 e T-1250 utilizando a Equação 3.1, onde l_0 e l_f são os comprimentos antes e após a queima, respectivamente.

$$VLD = \frac{l_f - l_0}{l_0} * 100\% \quad (3.1)$$

O cálculo das propriedades mecânicas e físicas foram feitos utilizando as amostras dos grupos T-40, T-800, T-1100 e T-1250. O ensaio de resistência mecânica foi executado conforme a norma ASTM C133 (flexão em 3 pontos) e com o auxílio de uma máquina de ensaios universal (EMIC DL10000, Brasil). O módulo de ruptura (σ) foi calculado usando a Equação 3.2, onde F é a carga máxima suportada pelo corpo de prova em kgf, L a distância entre os apoios (12,7 cm para as condições de ensaio indicadas na norma) e h e w sendo a altura e largura da seção transversal em cm.

$$\sigma = \frac{3FL}{2hw^2} * 9,807 \quad (3.2)$$

Foram medidas as massas seca (m_s), úmida (m_u) e imersa (m_i) dos corpos de prova segundo o princípio de Arquimedes e utilizando água como fluído de imersão. Calculou-se a porosidade aparente (P_a) e densidade aparente (ρ_a) a partir das Equações 3.3 e 3.4. Foram preparados pós finos ($d < 125 \mu\text{m}$) para a caracterização das fases e das ligações formadas em algumas das amostras obtidas com o uso das técnicas de DRX e ATR-FTIR, usando os procedimentos descritos na seção 3.1

$$P_a = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} * 100\% \quad (3.3)$$

$$\rho_a = \frac{m_s}{m_u - m_i} \quad (3.4)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Ligante geopolimérico

4.1.1 Precursor

A Tabela 4.1 apresenta a composição química do precursor selecionado, onde os resultados indicaram uma razão mássica $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1,61$, representando uma razão molar semelhante à teórica esperada (2,7 mol/mol). A análise da distribuição do tamanho de partículas (DTP) (Figura 4.1a) resultou em um tamanho médio de partículas (d_{50}) de 17,5 μm . A faixa usual de tamanho de partícula para o metacaulim como precursor é de 1,2 a 38 μm , estando o material analisado, portanto, com uma distribuição adequada (FARHAN; JOHARI; DEMIRBOĞA, 2020). A literatura ainda reporta que partículas de metacaulim com diâmetro menor que 2 μm podem contribuir positivamente para aumentar a taxa de reação e reduzir o teor de água necessário para obter reologia adequada para processamento (RAHIER; DENAYER; VAN MELE, 2003). A DTP mostra que o teor de partículas nestas dimensões foi de apenas ~9,42%, podendo resultar em uma maior dificuldade de dissolução do metacaulim e, conseqüentemente, limitar a ocorrência das reações de geopolimerização.

Tabela 4.1: Composição química do metacaulim comercial estudado.

Óxidos	Teor (%-peso)
SiO_2	61,248
Al_2O_3	38,073
K_2O	0,532
CaO	0,147

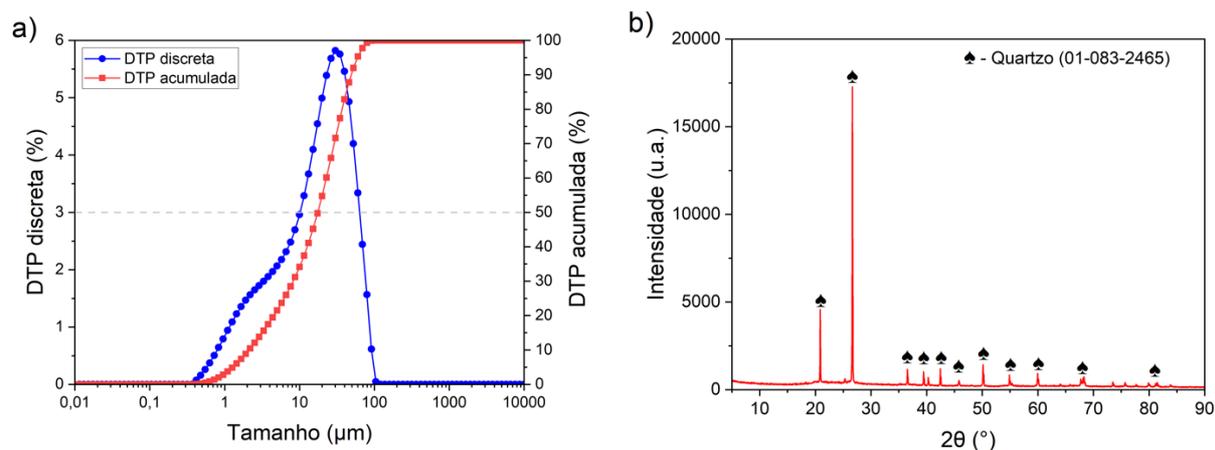


Figura 4.1: (a) Distribuição do tamanho de partículas e (b) difratograma obtido para o precursor metacaulim como recebido.

O difratograma deste precursor (Figura 4.1b) apresentou o quartzo como a única fase cristalina presente. Adicionalmente, a análise termogravimétrica do metacaulim (resultado não apresentado aqui) mostrou que houve uma reduzida perda de massa (1,2%) no aquecimento deste material até 1000°C, a qual pode ser associada principalmente a perda de água.

4.1.2 Reagente sólido

A Tabela 4.2 apresenta a composição química do reagente sintetizado. Houve divergência entre as quantidades teórica e obtidas experimentalmente (via FRX) dos óxidos do ativador sólido, sendo verificado pós com menor concentração de sílica e razão molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de aproximadamente 1,31. Ademais foi identificado um teor de cerca de 2,13%-peso de outros óxidos além dos de silício e sódio. Tais diferenças podem ter decorrido das particularidades da metodologia de síntese empregada (condições de armazenamento de matérias-primas, equipamentos utilizados, manipulação da pasta durante moldagem) e do preparo das amostras para a análise química, além de possíveis impurezas das próprias matérias-primas.

Observou-se ainda que os pós sintetizados a 200°C/15h eram semi-cristalinos e continham a fase silicato de sódio como principal componente cristalino (Figura 4.2a). Além disso, identificou-se a presença de grupos funcionais relacionados a ligações O-H (2895, 2324 e 1682 cm^{-1}), C-O (1439 cm^{-1}) e Si-O (1000-500 cm^{-1}) (CATAURO et al., 2014; GULTEKIN; RAMYAR, 2022), de acordo com o espectro

apresentado na Figura 4.2b. A partir destes resultados, pode-se inferir que o reagente sólido obtido era constituído principalmente por Na_2SiO_3 , sílica amorfa e carbonato de sódio.

Tabela 4.2: Composição de óxidos presentes no ativador sólido sintetizado (%-peso).

Óxidos	Teor (%-peso)
SiO_2	54,875
Na_2O	43,001
Al_2O_3	1,976
Fe_2O_3	0,080
CaO	0,039
K_2O	0,018
TiO_2	0,013

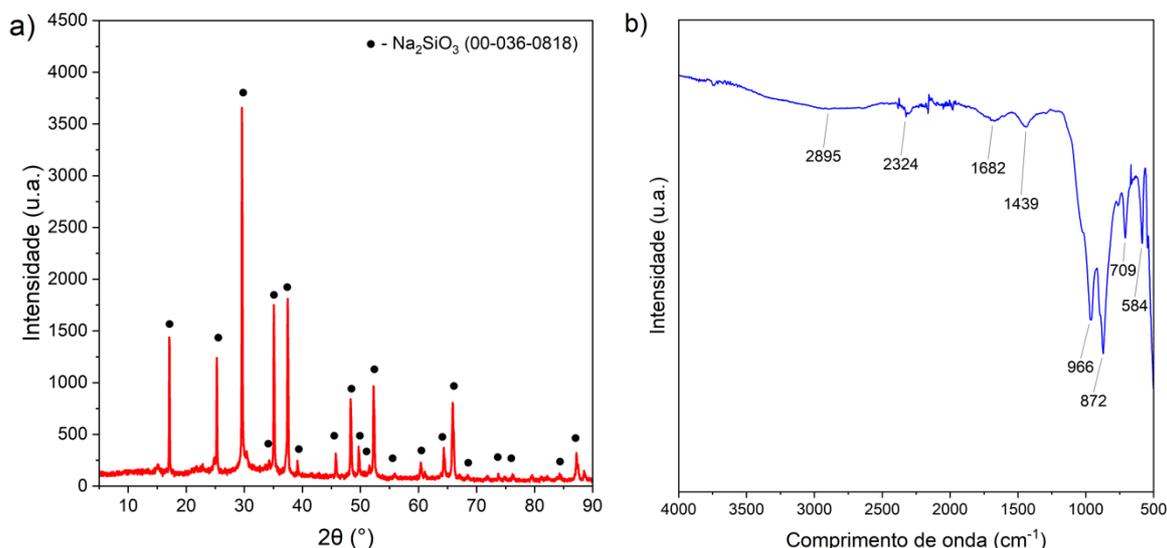


Figura 4.2: (a) Perfil de difração de raios X e (b) espectroscopia no infravermelho do ativador sólido sintetizado.

4.2 Matrizes aluminosas ligadas com CAC e/ou geopolímeros

4.2.1 Propriedades das amostras obtidas após cura a 40°C

Experimentos físico-mecânicos foram efetuados para analisar o desempenho à verde das matrizes contendo substituição total ou parcial do cimento pelo geopolímero. A rigidez das amostras curadas (Figura 4.3a) foi monitorada por meio

de ensaios de módulo elástico (E) em função do tempo (1 a 16 dias após cura a 40°C/24h). A matriz ligada apenas com cimento de aluminato de cálcio obteve progressivo aumento do módulo elástico, chegando a 60,4 GPa ao final dos 16 dias de análise. Já as composições geopoliméricas estudadas, apesar de apresentarem valores de rigidez satisfatórios para as principais aplicações almejadas (PELISSER et al., 2013), obtiveram resultados equivalentes a metade ou ainda menores do que aqueles medidos para a composição de referência. Tal comportamento pode estar associado à maior rigidez das fases C_3AH_6 (C = CaO, A = Al_2O_3 , H = H_2O) e AH_3 , uns dos principais produtos da hidratação do CAC, em relação à rigidez do aluminossilicato gel amorfo resultante da geopolimerização (WANG; HU; HE, 2019).

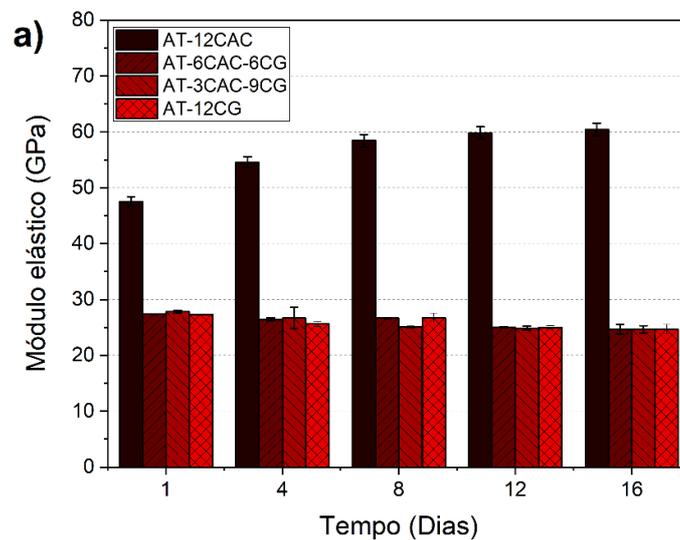


Figura 4.3: Características estruturais desenvolvidas pelas matrizes após cura à 40°C/24h. (a) Evolução do módulo ao longo de 16 dias de análise. (b) Cristais de eflorescência na superfície de uma amostra da composição AT-3CAC-9CG.

Notou-se também, em geral, uma pequena queda dos resultados obtidos ao longo dos dias pelas matrizes com geopolímero, passando de 27,5 GPa no primeiro dia para 24,7 GPa no dia 16. Este comportamento pode estar associado ao processo

de eflorescência (LONGHI et al., 2022), em função da identificação da precipitação de alguns cristais na superfície das amostras. Este efeito se deu de forma mais notável principalmente na superfície dos corpos de prova da composição AT-3CAC-9CG (Fig. 4.3b).

Seguindo a mesma tendência da rigidez (Fig. 4.3a), o desempenho mecânico das matrizes contendo o geopolímero estudado se mostrou muito inferior ao obtido pela refratário de referência (AT-12CAC), se mantendo abaixo de 1 MPa (Fig. 4.4a). Outra diferença marcante se deu na densidade aparente das matrizes, onde a composição referência atingiu valores em torno de 3,57 g/cm³, enquanto todas as demais composições se mantiveram em torno de 2,42 g/cm³ (Fig. 4.4b). Quanto a porosidade aparente, obteve-se para a amostra de referência um valor em torno de 12,6% (Fig. 4.4b). Quando adicionado o ligante geopolimérico, houve um aumento na porosidade, atingindo 17,1% na composição com substituição de metade do ligante (AT-6CAC-6CG). Ao aumentar a substituição do cimento de aluminato de cálcio pelo geopolímero, este valor se reduziu para 14,4% na composição AT-3CAC-9CG. Ao submeter as matrizes com substituição total do cimento de aluminato ao ensaio de absorção de água foram identificados sinais de dissolução da matriz, não sendo possível definir o nível de absorção de água e, por consequência, a densidade e a porosidade aparentes (Fig. 4.4b). Tal comportamento vem como mais uma evidência de que a geopolimerização se deu de forma incompleta durante a cura. A maior porosidade das amostras geopoliméricas pode ser um dos motivos da redução do desempenho mecânico das mesmas.

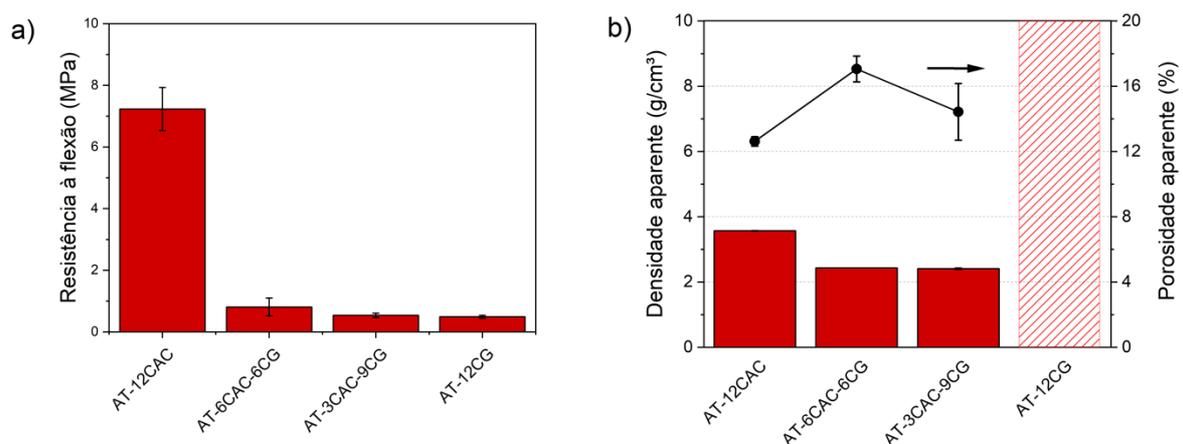


Figura 4.4: Propriedade físicas e mecânicas das matrizes refratárias obtidas após a etapa de cura a 40°C/24h. (a) Resistência à flexão. (b) Porosidade e densidade aparentes.

A avaliação da estrutura cristalina das matrizes após cura foi feita por meio da análise de DRX (Figura 4.5a). O resultado desta análise mostra que as principais fases cristalinas presentes na matriz ligada apenas por cimento de aluminato de cálcio são alumina α (Al_2O_3 , coríndon), β ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6) e $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3 , gibbsita). Estas são fases comumente encontradas em formulações contendo CAC e curadas acima de 35°C (LUZ; PANDOLFELLI, 2011). Nas composições com adição do ligante geopolimérico não foi mais possível identificar a fase C_3AH_6 , sendo verificado apenas picos intensos de alumina e quartzo (SiO_2). Esta última fase foi identificada de maneira mais pronunciada quando houve o aumento do teor de geopolímero na formulação.

As análises de ATR-FTIR permitiram identificar as principais ligações químicas presentes nas composições (Figura 4.5b). Todas as formulações apresentaram uma banda na região entre 3000 e 3700 cm^{-1} , sendo tal característica associada a ligações do tipo O-H. No caso das matrizes contendo geopolímero, esta banda está associada a presença de água livre na matriz curada. Foram ainda identificados picos de absorção em torno de 1650 cm^{-1} (também relacionada à água do sistema) nas composições AT-12CG e AT-3CAC-9CG. Esta última composição se destaca por apresentar um maior teor de água livre e, conseqüentemente, isto pode justificar a mais pronunciada eflorescência em sua superfície (Figura 4.3b) (LERMEN; REMONTTI; SILVA, 2022). Por outro lado, cinco bandas foram identificadas na região entre 3000 e 3700 cm^{-1} para a composição contendo apenas cimento CAC (Figura 4.5c). A literatura indica que estas correspondem a padrões O-H de fases hidratadas do aluminato de cálcio, sendo aquelas localizadas a 3387 , 3461 , 3523 e 3621 cm^{-1} , em conjunto com o pico a 1022 cm^{-1} , associadas a alumina hidratada (gibbsita) (RUSSELL; FRASER, 1994) e a contida a 3654 cm^{-1} está relacionada a fase C_3AH_6 (HIDALGO et al., 2007). Tais resultados estão em sintonia com os dados da difração de raios X.

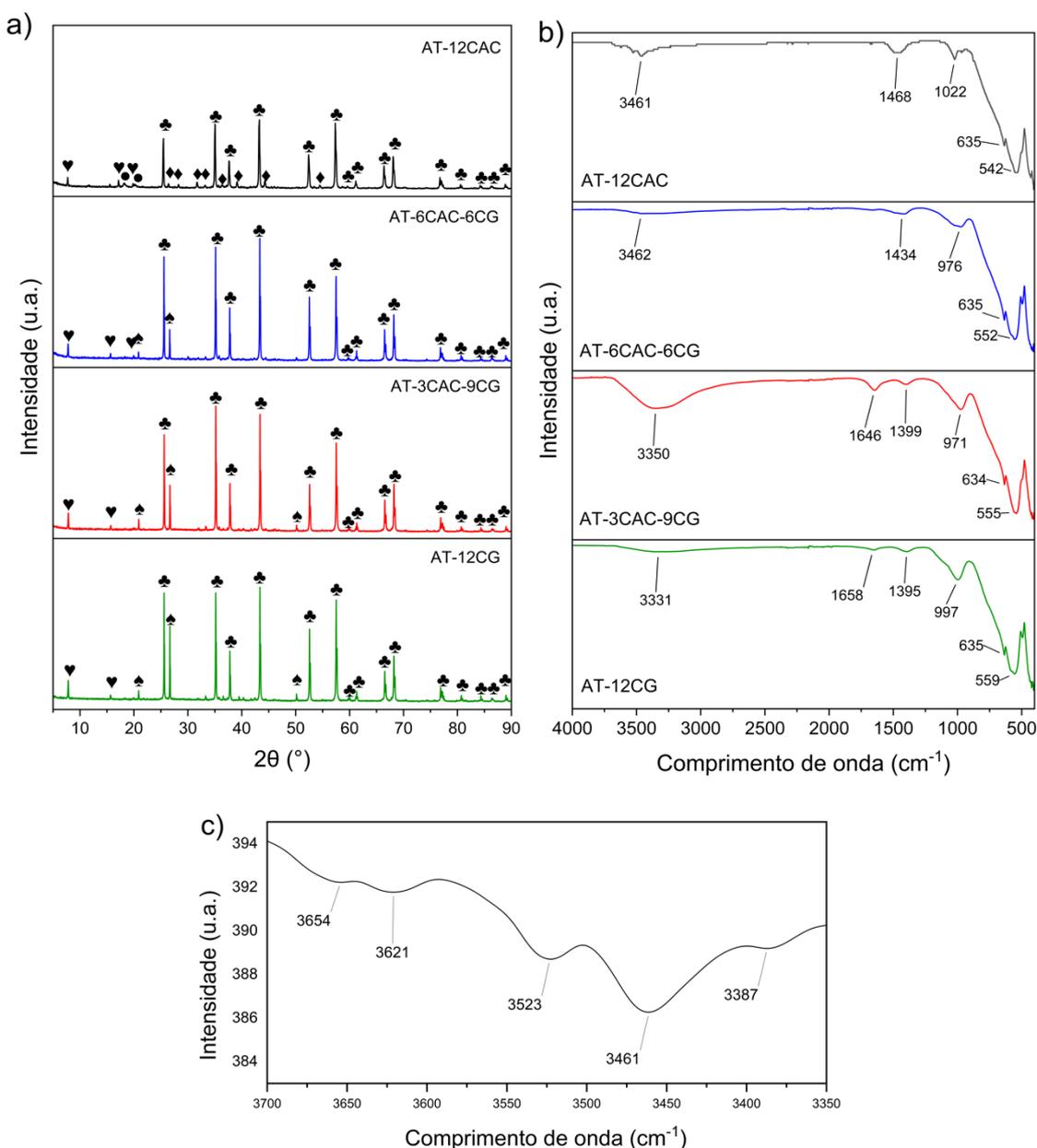


Figura 4.5: Resultados de (a) difração de raios X e (b) espectroscopia no infravermelho das matrizes dos refratários após a etapa de cura a $40^{\circ}\text{C}/24\text{h}$. (c) Detalhe do espectro FTIR da amostra AT-12CAC na região do comprimento de onda de 3700 a 3350 cm^{-1} . (♣ - Al_2O_3 [96-900-8082], \blacklozenge - $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [96-100-8061], \heartsuit - $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ [96-900-9938], \spadesuit - SiO_2 [96-710-3015], \bullet - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [96-1054-4376]).

Bandas características de espécies CO_3^{2-} foram observadas via ATR-FTIR em torno de 1400 cm^{-1} para todas as formulações. Tal aparição pode representar um indício de carbonatação pelo contato com CO_2 atmosférico (BERNAL et al., 2012). Mesmo não sendo possível confirmar a formação de carbonato via DRX, o aparecimento de cristais de eflorescência são um sinal claro de que tal formação

ocorreu nas matrizes geopolimERICAMENTE ligadas (ELZEADANI; BOMPA; ELGHAZOULI, 2022). Os picos na faixa de absorção de 400 a 1000 cm^{-1} identificados nas matrizes são característicos de ligações T-O-T (T = Al ou Si), correspondentes a fases cristalinas residuais e produtos de geopolimerização (BEZERRA; MORELLI; LUZ, 2023). Todavia, a ausência de sinais de aluminossilicatos de sódio e teor crescente de quartzo na análise de DRX (Figura 4.5a) indica que tais sinais nas composições geopoliméricas correspondem, principalmente, aos próprios materiais não reagidos da mistura, destacando-se o quartzo advindo do precursor e o próprio ativador sólido (WAN-EN et al., 2022). Tal resultado confirma a incompleta geopolimerização das matrizes submetidas apenas a cura a 40°C/2h, o que limitou o ganho de resistência mecânica à verde das peças produzidas.

4.2.2 Propriedades dos refratários avaliados após queima entre 800-1250°C

Com a introdução da etapa de queima a matriz ligada apenas com cimento apresentou uma redução da densidade aparente e significativo aumento da porosidade aparente (Figura 4.6a), atingindo valores de 2,71 g/cm^3 e 24,0%, respectivamente, após queima a 800°C. Isto ocorre devido à eliminação da água fisicamente ligada do interior da matriz, que pode ser resultado de processos de evaporação e ebulição a partir de 100°C, e desidratação de compostos advindos de hidratação e carbonatação a temperaturas principalmente entre 200-400°C, deixando uma microestrutura de poros ligados (INNOCENTINI et al., 2003). As matrizes que continham o ligante geopolimérico também apresentaram a mesma tendência de aumento drástico da porosidade aparente (variando entre 25,0 – 31,1%) e redução da densidade aparente, mantendo-se no intervalo de 2,24 a 2,36 g/cm^3 nesta temperatura intermediária de 800°C. Tais variações estão também associadas a eliminação de água fisicamente livre por secagem das amostras preparadas (PROVIS; BERNAL, 2014).

Com o aumento da temperatura de queima para 1100 e 1250°C, a matriz AT-12CAC apresentou pouca oscilação dos valores de densidade (2,64 e 2,67 g/cm^3) e porosidade (28,0 e 26,1%) aparentes. Por outro lado, as matrizes com ligante alternativo exibiram progressivas reduções na porosidade aparente e aumento da densidade aparente tanto com o aumento da temperatura de queima quanto com o maior grau de substituição do ligante CAC. Com a queima a 1100°C, todas as

composições contendo o ligante alternativo alcançaram valores de porosidade aparente inferiores à de referência, variando entre 19,1 e 27,8%. Após queima a 1250°C, a composição AT-12CG atingiu porosidade aparente de 4,7% e densidade em torno de 2,60 g/cm³, valor este muito próximo do material de referência (2,67 g/cm³). Tal comportamento se dá pela ativação de mecanismos de reação das fases residuais e sinterização via estado líquido quando as amostras foram submetidas a temperaturas elevadas, sendo estes mais intensos para formulações contendo maiores teores de ligante geopolimérico (LUUKKONEN et al., 2018). Na matriz ligada com CAC sinterização no estado sólido se dá de forma parcial e as transformações que ocorrem devido a estes fenômenos impactam as propriedades físicas de maneira mais sutil (LEE et al., 2001).

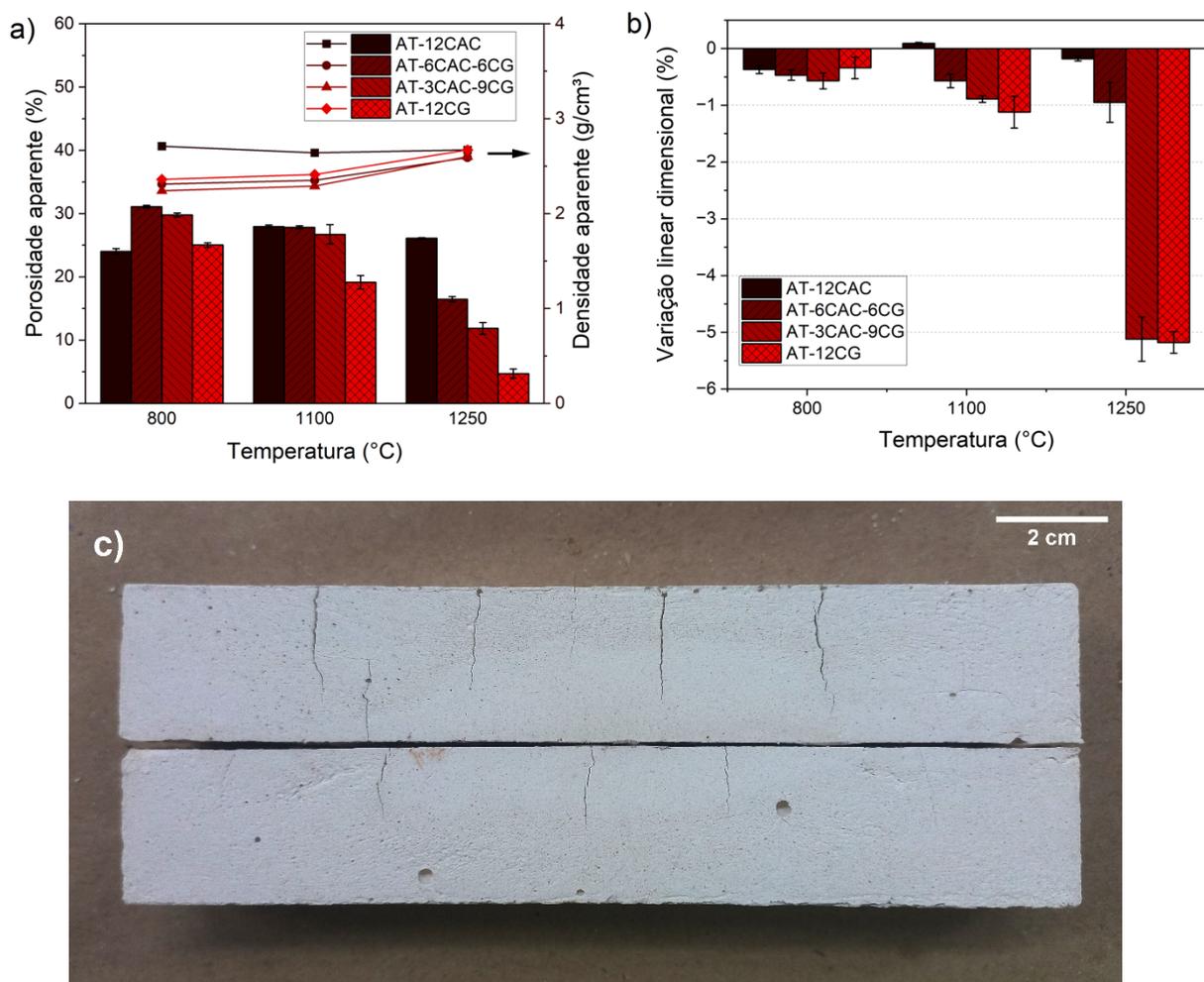


Figura 4.6: (a) Porosidade e densidade aparente e (b) variação linear dimensional das amostras das matrizes refratárias submetidas a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. (c) Trincas superficiais identificadas nas amostras AT-3CAC-9CG após queima.

No que diz respeito a estabilidade dimensional (Fig. 4.6b), pouca variação linear foi notada após queima a 800°C, notando-se retração menor que 0,6% para todas as matrizes avaliadas. Com o aumento da temperatura de queima a composição AT-12CAC obteve elevada estabilidade, sendo aferida em média uma dilatação de 0,09% a 1100°C e retração de 0,18% a 1250°C. Apesar do aumento progressivo com a temperatura, esta propriedade não variou de modo expressivo na composição AT-6CAC-6CG, assim como na matriz de referência, alcançando uma retração dimensional inferior a 1% após queima a 1250°C. No entanto, as matrizes AT-3CAC-9CG e AT-12CG apresentaram notável aumento na retração para temperaturas de queima mais elevadas, passando de 0,6 e 0,3% após queima a 800°C, para 0,9 e 1,1% a 1100°C e atingindo valores de 5,1 e 5,2% a 1250°C, respectivamente. Destaca-se o aparecimento de trincas nos corpos de prova da matriz AT-3CAC-9CG após queima (Figura 4.6c), podendo estas serem decorrentes da alta intensidade de retração (LERMEN; REMONTTI; SILVA, 2022).

As fases cristalinas presentes nas matrizes refratárias e as ligações formadas após queima foram estudadas a partir das análises de DRX (Figura 4.7a) e ATR-FTIR (Figura 4.7b) das composições queimadas a 1250°C. Na matriz AT-12CAC, a principal mudança do difratograma em relação a composição após cura é a desidratação da fase C_3AH_6 e formação da fase $CaO \cdot 2Al_2O_3$ (CA_2), havendo consolidação da estrutura cerâmica pela sinterização parcial. A avaliação do espectro FTIR desta composição traz três principais características: i) o desaparecimento da banda na região entre 3000 e 3700 cm^{-1} e a 1022 cm^{-1} associados a ligações O-H, confirmando a desidratação da gibsita (AH_3) (RUSSELL; FRASER, 1994); ii) o desaparecimento da banda a 1468 cm^{-1} , indicando o consumo total dos produtos de carbonatação (HIDALGO et al., 2007) e iii) a presença do conjunto de bandas entre 400 e 1000 cm^{-1} correspondentes a ligações T-O-T (T = Al ou Si), estando em sintonia com as fases identificadas por meio do ensaio de DRX. A desidratação dos produtos da hidratação tende a acontecer a temperaturas acima de 200°C, havendo o consumo de C_3AH_6 e AH_3 e cristalização da fase $CaO \cdot Al_2O_3$ (CA) fina e altamente reativa (NISHIKAWA, 1984). Acima de 900°C esta fase se converte em CA_2 e mecanismos de sinterização passam a agir, coalescendo a matriz (LEE et al., 2001).

As composições AT-6CAC-6CG e AT-3CAC-9CG obtiveram resultados semelhantes de DRX e ATR-FTIR. Na avaliação do ensaio de DRX foi identificado o aparecimento da nefelina (NaAlSiO_4) e ausência do quartzo. Esta mudança em relação às matrizes apenas curadas se deve principalmente ao processo de sinterização a temperaturas acima de 1200°C (LIEW et al., 2017). Nota-se também o desaparecimento das bandas referentes às ligações O-H e O-C-O do espectro FTIR, indicando o consumo da água não ligada quimicamente e dos produtos de carbonatação. Além disso, há a presença do conjunto de bandas entre 400 e 1000 cm^{-1} correspondentes a ligações T-O-T. Este resultado corrobora a avaliação do difratograma DRX, uma vez que este tipo de ligação está presente tanto na alumina α quanto nos tetraedros de AlO_4^{5-} e SiO_4^{4-} presentes na estrutura complexa da nefelina (WELCH, 2005). Por fim, observa-se que na composição AT-12CG não houve a formação de nefelina e foi identificado apenas sinais referentes a α -alumina e quartzo. Isto se deve principalmente pelo teor reduzido de cálcio no sistema, advindo apenas do metacaulim (DOMBROWSKI; BUCHWALD; WEIL, 2007).

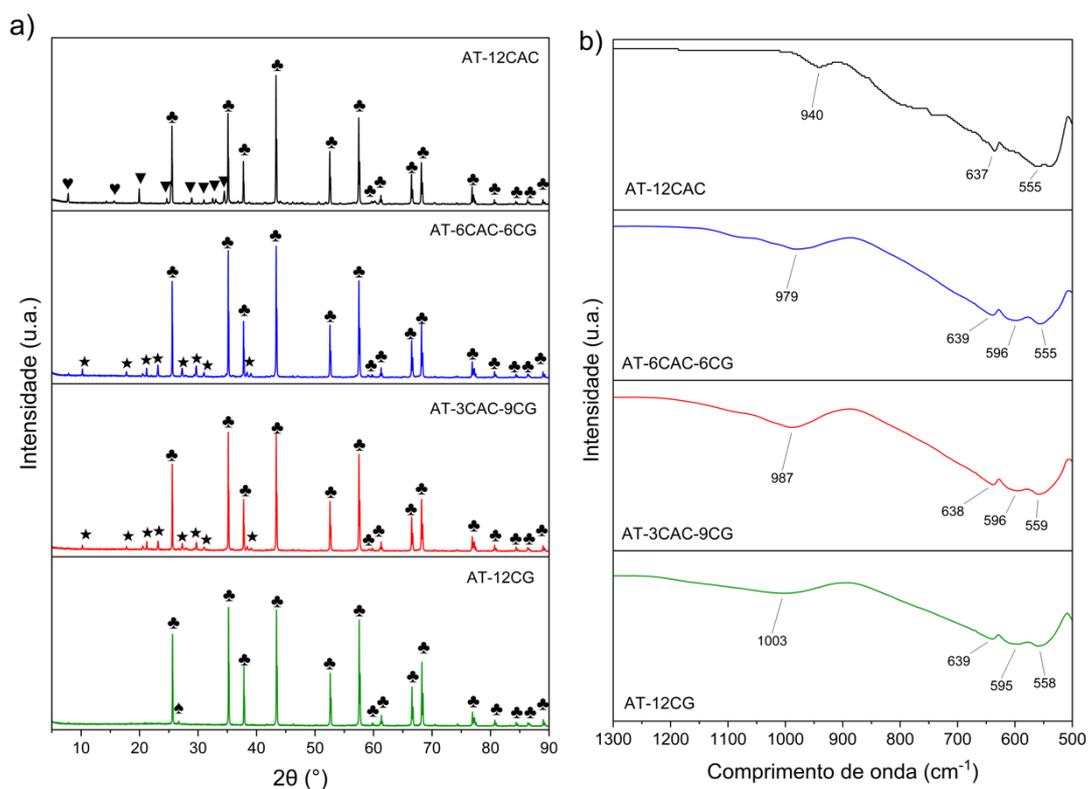


Figura 4.7: Resultados de (a) difração de raios X e (b) espectroscopia no infravermelho das matrizes dos refratários após tratamento térmico a 1250°C . (♣ - Al_2O_3 [96-900-8082], ▼ - $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ [96-350-0015], ♥ - $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ [96-900-9938], ☆ - SiO_2 [96-900-0000]).

♣ - SiO₂ [96-710-3015], ★ - NaAlSiO₄ [96-400-2836]).

Apesar da grande retração sofrida pelas amostras após a queima, observou-se também um ganho progressivo de resistência mecânica como aumento do teor de geopolímero nos refratários e da temperatura de queima (Figura 4.8). A composição de referência obteve valores de 15,2 e 13,3 MPa após queima a 800 e 1100°C, chegando a 23 MPa quando tratado a 1250°C. O ganho de resistência após queima está associado às transformações de fase e a sinterização da microestrutura, havendo a formação de ligações cerâmicas fortes e a coalescência da matriz (LUZ; BRAULIO; PANDOLFELLI, 2015).

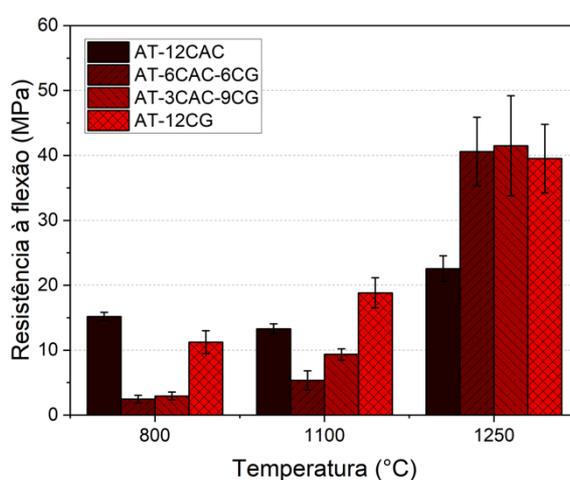


Figura 4.8: Resistência à flexão dos refratários avaliados após queima em diferentes temperaturas.

As matrizes AT-6CAC-6CG e AT-3CAC-9CG obtiveram baixa resistência à flexão após queima a 800°C (2,5 e 2,9 MPa, respectivamente), passando por um leve aumento após queima a 1100°C (5,4 e 9,4 MPa, respectivamente). A composição AT-12CG se destacou nesta propriedade, obtendo uma resistência de 11 MPa a 800°C e superando a composição de referência após queima a 1100°C, atingindo módulo de ruptura de 19 MPa. Após queima a 1250°C, todas as composições geopoliméricas superaram a de referência na resistência a flexão, atingindo valores entre 40 e 41 MPa (Figura 4.8). Para as composições com este ligante alternativo tem-se que o aumento da resistência se deve aos mecanismos de sinterização via fase líquida, pelo qual as partículas vítreas se amolecem e difundem umas nas outras, o que causa a consolidação da estrutura cerâmica e coalescência de poros, justifica a alta retração

(WANG; HU; HE, 2019). Associado a isto, soma-se a contribuição da nefelina como fase cristalina das matrizes com substituição parcial do ligante, sendo mais um atributo para aumento de resistência à flexão (LIEW et al., 2017).

Ao analisar as seções transversais de fratura das matrizes (Figura 4.9), pode-se notar que as matrizes obtidas possuíam estrutura homogênea e com alguns poros aparentes. A composição AT-12CG apresentou a formação de uma região amarelada ao longo da seção (destacado em amarelo na Figura 4.9) após queima a 1100°C. Estudos futuros podem fazer a identificação deste componente e a avaliação de possíveis causas e consequências de sua presença. Por fim, pode-se perceber que as trincas de retração estiveram presentes na composição AT-3CAC-9CG submetida à queima a 1250°C (destacada em vermelho na Figura 4.9).

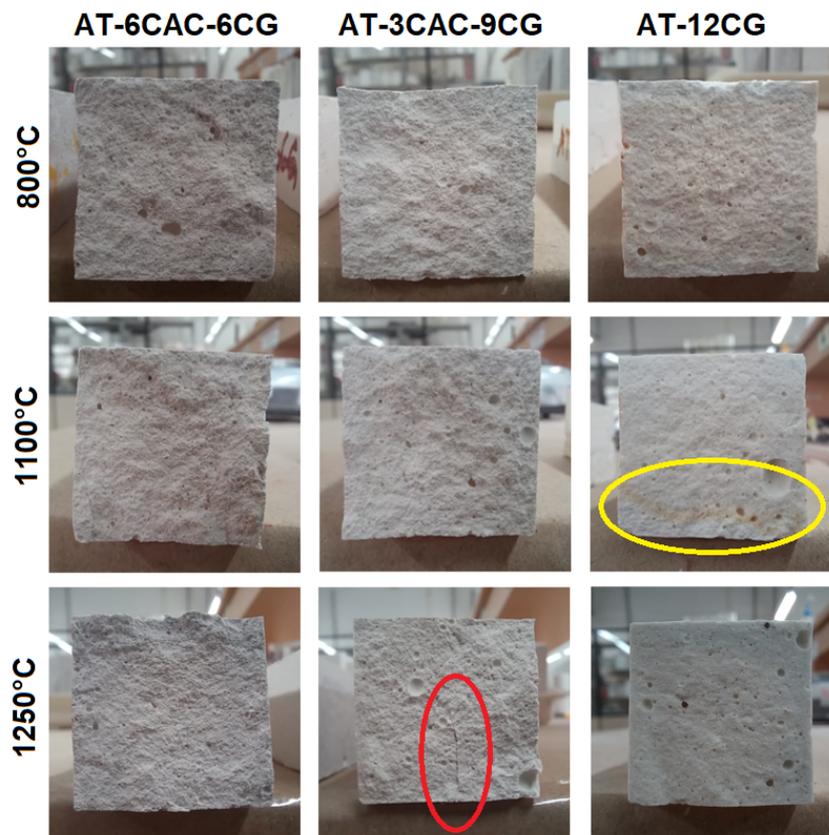


Figura 4.9: Face de fratura das matrizes preparadas com cimento e/ou geopolímero após queima em diferentes temperaturas.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho avaliou-se a viabilidade da substituição parcial ou total de um cimento de aluminato de cálcio por ligante geopolimérico “one-part” em composições aluminosas de cerâmicas. A partir dos resultados coletados, pôde-se chegar às seguintes conclusões:

- A síntese do reagente sólido foi bem-sucedida e o seu emprego se adequa à produção de geopolímeros “one-part”. Pequena variação na composição química (em relação à teórica) pôde ser observada em função das condições de sínteses e presença de impurezas nos reagentes empregados. Análises obtidas por DRX e ATR-FTIR revelaram que o pó sintetizado possui natureza semicristalina, sendo constituído por Na_2SiO_3 , sílica amorfa e carbonato de sódio.
- A substituição total ou parcial do cimento CAC pelo ligante geopolimérico impediu a formação de fases estáveis e cristalinas associadas a hidratação do aluminato de cálcio (C_3AH_6 e AH_3) nas matrizes à verde, resultando em propriedades mecânicas muito inferiores às obtidas pela composição de referência.
- A etapa de cura promoveu a incompleta geopolimerização das amostras, de modo que foram notados na composição das matrizes a presença de material não reagido e água livre, o que se traduziu em uma baixa coesão estrutural, carbonatação com formação de eflorescência e perda de propriedades físicas e mecânicas.
- Apesar do aumento da porosidade devido à secagem e desidratação, a introdução da etapa de queima foi mecanicamente benéfica para todas as composições, com destaque para as matrizes geopoliméricamente ligadas, que obtiveram um significativo desenvolvimento de sua microestrutura devido à ativação dos mecanismos de sinterização por fase líquida, obtendo-se grande ganho de resistência mecânica com o aumento da temperatura de queima, superando a matriz de referência.
- A proporção dos ligantes aplicados tiveram influência direta nos produtos e nas propriedades obtidas pelas matrizes após queima, de modo que o uso do ligante “one-part” associado à presença de cálcio devido ao cimento

CAC propiciou a formação de nefelina, causando ganhos nas propriedades mecânicas.

Entende-se, portanto, que a introdução do geopolímero “one-part” como ligante alternativo ao cimento CAC em formulações refratárias se mostra não apenas viável, mas altamente vantajosa no que diz respeito às propriedades termomecânicas das matrizes produzidas. Faz-se necessário, no entanto, maiores estudos a fim de melhorar a eficiência da cura e da geopolimerização a baixas temperaturas para garantir melhor desempenho mecânico destes materiais antes de sua queima. Estudos futuros podem, ainda, avaliar o desenvolvimento destas propriedades estudadas em formulações de concretos refratários, examinando a relação entre matriz e agregado.

6 REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C71-12: Standard Terminology Relating to Refractories. 2018, p. 1–6.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C113-14: Standard Test Method for Reheat Change of Refractory Brick**. West Conshohocken, 2019.

ANDREASEN, A. H. M. Ueber die Beziehung zwischen Kornabstufung und Zwischenraum in Produkten aus losen Körnern (mit einigen Experimenten). **Kolloid-Zeitschrift**, v. 50, p. 217–228, 1930.

ASKARIAN, M. et al. Mix composition and characterisation of one-part geopolymers with different activators. **Construction and Building Materials**, v. 225, p. 526–537, 20 nov. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10237 - Materiais Refratários - Classificação**. Rio de Janeiro, 2014.

BELL, J. L.; DRIEMEYER, P. E.; KRIVEN, W. M. Formation of ceramics from metakaolin-based geopolymers: Part i - Cs-based geopolymer. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 1, p. 1–8, jan. 2009.

BERNAL, S. A. et al. Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: The role of pore solution chemistry. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 10, p. 1317–1326, 2012.

BEZERRA, B. P.; MORELLI, M. R.; LUZ, A. P. Effect of reactive silica sources on the properties of Na-metakaolin-based geopolymer binder. **Construction and Building Materials**, v. 364, 18 jan. 2023.

BROSNAN, D. A. Alumina-Silica Brick. Em: SCHACHT, C. A. (Ed.). **Refractories Handbook**. [s.l: s.n.]. p. 79–108.

CATAURO, M. et al. Investigation of the sample preparation and curing treatment effects on mechanical properties and bioactivity of silica rich metakaolin geopolymer. **Materials Science and Engineering C**, v. 36, n. 1, p. 20–24, 1 mar. 2014.

CHENG, T. W.; CHIU, J. P. Fire-resistant geopolymer produce by granulated blast furnace slag. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 3, p. 205–210, 2003.

DAVIDOVITS, J. Laboratory and Consulting Report. **Cordi-Géopolymère, May**, v. 30, 2000.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Ceramic-like inorganic polymers. **J. Ceram. Sci. Technol**, v. 8, n. 3, p. 335–350, 2017.

DAVIDOVITS, J. Geopolymer Chemistry and Applications. 5-th edition. **J. Davidovits.–Saint-Quentin, France**, v. 5, 2020.

DEMBOVSKA, L. et al. Effect of the Ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the Structure, Properties, and Thermal Stability of Geopolymer Refractory Materials. **Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika)**, v. 75, n. 3–4, p. 112–117, 1 jul. 2018.

DOMBROWSKI, K.; BUCHWALD, A.; WEIL, M. The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 3033–3043, 2007.

DUXSON, P.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 - Physical evolution. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 52–54, p. 5541–5555, 15 dez. 2006.

ELZEADANI, M.; BOMPA, D. V.; ELGHAZOULI, A. Y. One part alkali activated materials: A state-of-the-art review. **Journal of Building Engineering**, Elsevier Ltd, vl. 57, p. 104871, 1 out. 2022.

FARHAN, K. Z.; JOHARI, M. A. M.; DEMIRBOĞA, R. Assessment of important parameters involved in the synthesis of geopolymer composites: A review. **Construction and Building Materials**, Elsevier Ltd, v. 264, p. 120276, 20 dez. 2020.

FORTUNE BUSINESS INSIGHTS. **Refractories Market Size, Share & COVID-19 Impact Analysis, By Form, By Product, By Alkalinity, By End-Use Industry and Regional Forecast, 2022-2029**. 2022.

FUMO, D. A.; MORELLI, M. R.; SEGADÃES, A. M. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**, v. 31, n. 10, p. 1243–1255, 1996.

FUNK, J. E.; DINGER, D. R. Particle packing. VI: Applications of particle size distribution concepts. **Interceram**, v. 43, n. 5, p. 350–353, 1994.

GHOSE, S. et al. Effect of Reactive Alumina on the Physico-Mechanical Properties of Refractory Castable. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, v. 72, n. 2, p. 113–118, jun. 2013.

GULTEKIN, A.; RAMYAR, K. Effect of curing type on microstructure and compressive strength of geopolymer mortars. **Ceramics International**, v. 48, n. 11, p. 16156–16172, 1 jun. 2022.

GUNGOR, A.; CELIKCIOGLU, O.; SAHIN, S. The physical and mechanical properties of alumina-based ultralow cement castable refractories. **Ceramics International**, v. 38, n. 5, p. 4189–4194, jul. 2012.

HIDALGO, A. et al. Microstructure of the system calcium aluminate cement-silica fume: application in waste immobilization. Em: XU, R. et al. (Eds.). **Studies in Surface Science and Catalysis**. [s.l.] Elsevier, 2007. v. 170p. 1617–1628.

INNOCENTINI, M. D. M. et al. Drying stages during the heating of high-alumina, ultra-low-cement refractory castables. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 7, p. 1146–1148, 2003.

KASHCHEEV, I. D.; ZEMLYANOI, K. G. Additives to control the rheological properties of unshaped castables. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 46, n. 5, p. 325–328, 2005.

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. **Minerals Engineering**, nov. 2007.

KRIVOBORODOV, Y. R.; SAMCHENKO, S. V.; KUZNETSOVA, T. V. Structural Changes in Refractory Calcium Aluminate Cement Concrete. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 59, n. 2, p. 151–155, 1 jul. 2018.

LANDY, R. A. Magnesia Refractories. Em: SCHACHT, C. A. (Ed.). **Refractories Handbook**. [s.l.] CRC Press, 2004. p. 109–150.

LEE, W. E. et al. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, n. 3, p. 145–167, 2001.

LERMEN, R. T.; REMONTTI, T. L.; SILVA, R. DE A. Influence of water amount in efflorescence formation of the Geopolymers based on metacaulim. **Revista Materia**, v. 27, n. 4, 2022.

LIEW, Y.-M. et al. Formation of one-part-mixing geopolymers and geopolymer ceramics from geopolymer powder. **Construction and Building Materials**, v. 156, p. 9–18, 2017.

LONGHI, M. A. et al. Metakaolin-based geopolymers: Efflorescence and its effect on microstructure and mechanical properties. **Ceramics International**, v. 48, n. 2, p. 2212–2229, 2022.

LUUKKONEN, T. et al. **One-part alkali-activated materials: A review**. **Cement and Concrete Research** Elsevier Ltd, , 1 jan. 2018.

LUZ, A. P.; BRAULIO, M. A. L.; PANDOLFELLI, V. C. **Refractory castable engineering**. Baden-Baden, Germany: FIRE, Federation for International Refractory Research and Education, 2015.

LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Halting the calcium aluminate cement hydration process. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3789–3793, dez. 2011.

MATALKAH, F. et al. Mechanochemical synthesis of one-part alkali aluminosilicate hydraulic cement. **Materials and Structures**, v. 50, p. 1–12, 2017.

MOOSAVI, A.; ASADI, S.; SHORAKI, H. J. Microstructure and mechanical properties of tabular alumina composites with geopolymer binder at elevated temperatures. **Ceramics International**, v. 45, n. 7, p. 9092–9098, 1 maio 2019.

NISHIKAWA, A. **Technology of monolithic refractories**. [s.l.] Pilbrico, 1984.

NOURI-KHEZRABAD, M. et al. Citric acid role and its migration effects in nano-bonded refractory castables. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, p. 14523–14527, 2014.

OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, V. C. Does a tiny amount of dispersant make any change to refractory castable properties? **Ceramics International**, v. 36, n. 1, p. 79–85, 2010.

ORIOLO, M.; PERA, J. Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 2, p. 265–270, 1995.

PELISSER, F. et al. Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 547–553, 2013.

PILEGGI, R. G. et al. Shotcrete performance of refractory castables. **Refract. Appl. News**, v. 8, n. 3, p. 15–20, 2003.

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

PROVIS, J. L.; DUXSON, P.; VAN DEVENTER, J. S. J. The role of particle technology in developing sustainable construction materials. **Advanced Powder Technology**, v. 21, n. 1, p. 2–7, 2010.

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. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 3131–3136, 2003.

RATLE, A. et al. Correlation between thermal shock and mechanical impact resistance of refractories. **British ceramic transactions**, v. 96, n. 6, p. 225–230, 1997.

RIBEIRO, S.; RODRIGUES, J. A. The influence of microstructure on the maximum load and fracture energy of refractory castables. **Ceramics International**, v. 36, n. 1, p. 263–274, jan. 2010.

ROY, J.; CHANDRA, S.; MAITRA, S. Nanotechnology in castable refractory. **Ceramics International**, Elsevier Ltd, v. 45, n. 1, p. 19-29, 1 jan. 2019.

RUSSELL, J. D.; FRASER, A. R. Infrared methods. Em: **Clay Mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods**. [s.l.] Springer, 1994. p. 11–67.

SARKAR, R. Particle size distribution for refractory castables: a review. **Interceram-International Ceramic Review**, v. 65, n. 3, p. 82–86, 2016.

SARKAR, R. **Refractory technology: fundamentals and applications**. [s.l.] CRC Press, 2023.

SHANG, X.; CHEN, J.; PENG, J. Dynamic transmission performances of alumina and mullite refractory ceramics in microwave high-temperature heating. **High Temperature Materials and Processes**, v. 35, n. 1, p. 113–119, 2016.

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview. **Construction and Building Materials**, v. 237, 20 mar. 2020.

SOARES, J. C.; DE AZEVEDO, J. S.; DIAS, D. P. Effect of temperature on metakaolin-quartz powder geopolymer binder with different combinations of silicates and hydroxides. **Case Studies in Construction Materials**, v. 16, 1 jun. 2022.

SUWAN, T.; FAN, M. Effect of manufacturing process on the mechanisms and mechanical properties of fly ash-based geopolymer in ambient curing temperature. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 32, n. 5, p. 461–467, 2017.

WAN-EN, O. et al. Towards greener one-part geopolymers through solid sodium activators modification. **Journal of Cleaner Production**, v. 378, 10 dez. 2022.

WANG, Y.; HU, S.; HE, Z. Mechanical and fracture properties of fly ash geopolymer concrete additive with calcium aluminate cement. **Materials**, v. 12, n. 18, p. 2982, 2019.

WELCH, M. D. MINERALS | Feldspathoids. Em: SELLEY, R. C.; COCKS, L. R. M.; PLIMER, I. R. (Eds.). **Encyclopedia of Geology**. Oxford: Elsevier, 2005. p. 539–541.

YAŞIN, S.; AHLATCI, H. Thermal investigation of fine alumina powder reinforced Na-metakaolin-based geopolymer binder for refractory applications. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 55, n. 2, p. 587–593, 15 jun. 2019.

YUAN, J. et al. Effect of curing temperature and SiO₂/K₂O molar ratio on the performance of metakaolin-based geopolymers. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 16184–16190, 2016.

ZAPATA, J. F. et al. Environmental Impact and Sustainability of Calcium Aluminate Cements. **Sustainability**, v. 14, n. 5, p. 2751, 1 mar. 2022.

ZHANG, H. Y.; LIU, J. C.; WU, B. Mechanical properties and reaction mechanism of one-part geopolymer mortars. **Construction and Building Materials**, v. 273, 1 mar. 2021.