

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE LIGANTES
GEOPOLIMÉRICOS EM CONCRETOS REFRAATÓRIOS AVANÇADOS**

Breno Parente Bezerra

São Carlos-SP
2024

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE LIGANTES
GEOPOLIMÉRICOS EM CONCRETOS REFRAATÓRIOS AVANÇADOS**

Breno Parente Bezerra

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
como requisito parcial à obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Orientadora: Dra. Ana Paula da Luz

Agência Financiadora: CAPES - Processo: 88887.512566/2020-00 (01/08/2020 a
28/02/2021) e 88887.600988/2021-00 (01/03/2021 a 31/07/2024)

São Carlos-SP
2024

DEDICATÓRIA

Às mulheres da minha vida: minha mãe, Maria; e minha irmã, Bianca.

Ao meu pai, Francisco José.

VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (2020).

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Cariri (2018).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Breno Parente Bezerra, realizada em 09/08/2024.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Ana Paula da Luz (UFSCar)

Prof. Dr. Marco Aurelio Liuthevicene Cordeiro (UFSCar)

Prof. Dr. Murilo Camuri Crovace (UFSCar)

Prof. Dr. Erich David Rodríguez Martínez (UFSM)

Prof. Dr. Rafael Salomão (USP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, minha gratidão por serem o alicerce do meu crescimento e o abraço nos meus momentos mais difíceis. Muito obrigado pelo apoio constante e por estarem sempre ao meu lado em todas as jornadas e desafios da vida, compartilhando amores e alegrias, aliviando dores e celebrando cada conquista comigo.

À minha orientadora, Profa. Dra. Ana Paula da Luz, expresso a minha gratidão pela parceria ao longo desse percurso acadêmico. Obrigado pelas orientações sábias e inspiradoras, conselhos, encorajamentos, oportunidades enriquecedoras e conquistas memoráveis. Estou imensamente grato por todo o apoio que você me proporcionou ao longo deste processo, e reconheço sinceramente o impacto positivo que teve em minha formação como pesquisador.

Aos meus amigos, agradeço o apoio e encorajamento ao longo desta jornada acadêmica, fundamentais para manter meu foco e determinação. Obrigado pelas alegrias compartilhadas e por tornarem esta conquista possível.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM/UFSCar, especialmente ao Marcelo Cavallaro e à Valéria Motta, pelos inestimáveis serviços administrativos prestados.

Aos professores do PPGCEM que fizeram parte do meu percurso durante o doutoramento, sou grato pela convivência, experiências e aprendizados. Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Márcio Morelli por generosamente dedicar seu tempo para compartilhar sua expertise, instruções, conselhos e encorajamentos.

Ao Grupo de Estudos Multidisciplinares em Engenharia Cerâmica (GEMEC, DEMa/UFSCar), na pessoa da Profa. Dra. Ana Paula da Luz, por todo o suporte e infraestrutura. Aos técnicos do Laboratório de Cerâmica (DEMa-UFSCar), especialmente ao Walter Mariano, pela atenção e apoio técnico dispendido. Ao Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV, DEMa-UFSCar), na pessoa do Prof. Dr. Oscar Peitl, pela gentileza em disponibilizar o uso do espectrômetro no infravermelho por transformada de Fourier.

Às empresas Nouryon (Brasil), Almatris (Brasil) e Imerys Aluminates (França), por fornecerem parte das matérias-primas utilizadas nesta pesquisa; e à ATCP Engenharia Física (Brasil), na pessoa do Dr. Henrique Alves, por atenciosamente oportunizar o uso do equipamento Sonelastic para medidas não destrutivas de propriedades elásticas dos

materiais desenvolvidos. Aprecio o apoio contínuo e a contribuição para o avanço da ciência e da tecnologia.

Aos meus companheiros de pesquisa que integraram o GEMEC durante o meu doutoramento, especialmente Jhonata Verza, Gustavo Soares e Tassiane Pinheiro, sou grato pela convivência, momentos de descontração, motivação, trocas de conhecimento, discussões estimulantes, parcerias e conquistas. Agradeço também ao time de geopolímeros pela dedicação, colaboração e fortalecimento dessa linha de pesquisa.

A todos os alunos que tive a honra de coorientar – Hugo Marques, Bruno Pagliarini, Lucas Buosi, Julia Xaraba, Bianca Máximo e Vinícius Andrade – obrigado pela confiança, comprometimento, dedicação e entusiasmo. Foi uma jornada enriquecedora e gratificante trabalhar ao lado de vocês, e estou orgulhoso do progresso e das conquistas alcançadas juntos.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsas de estudos, processos nº 88887.512566/2020-00 (01/08/2020 a 28/02/2021) e 88887.600988/2021-00 (01/03/2021 a 31/07/2024).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Ligantes alternativos representam uma via promissora para o desenvolvimento de refratários com ultrabaixo teor de cimento e sem cimento, reduzindo significativamente as emissões de CO₂ e o consumo energético associado a estes produtos. Os geopolímeros (GP) são ligantes sustentáveis que podem ser utilizados na manufatura dessas cerâmicas. No entanto, uma comparação abrangente de sistemas contendo cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou GP faz-se necessária para identificar as vantagens e limitações desses novos materiais. Neste estudo, a síntese, caracterização e aplicação de geopolímeros em concretos aluminosos foram avaliados, visando possibilitar a substituição parcial ou total do CAC nestes refratários. Inicialmente, geopolímeros à base de metacaulim (MK) foram formulados usando reagentes líquidos (RL) contendo NaOH e diferentes fontes de sílica amorfa (silicato de sódio, microssílica ou suspensão de sílica coloidal). Subsequentemente, o RL mais promissor foi escolhido, ajustando-se o teor de NaOH e/ou KOH, para aprimorar a estabilidade térmica dos geopolímeros. Além disso, o efeito da incorporação de geopolímeros nas propriedades dos refratários foi investigado entre 40-1400°C mediante diversos ensaios, incluindo fluidez, testes físico-termomecânicos, análises de DRX, ATR-FTIR e/ou MEV. Os geopolímeros preparados com suspensão de sílica coloidal (CS) apresentaram melhores características para uso em refratários inovadores. Concretos aluminosos preparados com 8%-peso de MK e RL contendo NaOH-CS (8MK-Na) e 6%-peso de MK e RL contendo KOH-CS (6MK-K) exibiram comportamento otimizado, onde a geração de fase líquida durante a sinterização induziu a densificação das amostras entre 1100-1250°C. Tais transformação resultaram em microestruturas com fortes ligações interfaciais entre a fase vítrea e os grãos de alumina. Adicionalmente, o refratário contendo 2,7%-peso de CAC e 1,3%-peso de MK apresentou retração de 1,18%, módulo elástico de 135 GPa, resistência mecânica de 39,1 MPa e elevada resistência ao choque térmico. Esses avanços resultaram no desenvolvimento de refratários com notável desempenho (superando o material de referência).

Palavras-chave: geopolímero; cimento de aluminato de cálcio; concretos refratários; processamento; propriedades.

ABSTRACT

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND APPLICATION OF
GEOPOLYMER BINDERS IN ADVANCED REFRACTORY CASTABLES**

Alternative binders represent a promising avenue for the development of ultra-low and cement-free refractories, significantly reducing CO₂ emissions and the energy consumption associated with these products. Geopolymers (GP) are sustainable binders that can be utilized in the manufacture of these ceramics. However, a comprehensive comparison of systems containing calcium aluminate cement (CAC) or GP is necessary to identify the advantages and limitations of these new materials. In this study, the synthesis, characterization, and application of geopolymers in alumina-based castables were evaluated, aiming to enable the partial or complete replacement of CAC in these refractories. Initially, metakaolin (MK)-based geopolymer systems were formulated using liquid reagents (LR) composed of NaOH and different sources of amorphous silica (sodium silicate, silica fume, or colloidal silica suspension). Subsequently, the most promising LR was chosen, adjusting the content of NaOH and/or KOH to enhance the thermal stability of the geopolymers. Furthermore, the effect of incorporating these new binders into the properties of the refractories was investigated between 40-1400°C through various tests, including flowability, physico-thermo-mechanical measurements, and XRD, ATR-FTIR, and/or SEM analyses. Geopolymers prepared with colloidal silica suspension (CS) exhibited the best characteristics for use in the development of innovative refractories. Alumina-based castables with 8 wt.% MK and LR containing NaOH-CS (8MK-Na) and 6 wt.% MK and LR containing KOH-CS (6MK-K) showed optimized behavior, where the generation of a liquid phase during sintering induced densification of the samples between 1100-1250°C. These transformations resulted in microstructures with strong interfacial bonds between the glassy phase and alumina grains. Additionally, the refractory containing a combination of 2.7 wt.% CAC and 1.3 wt.% MK exhibited 1.18% shrinkage, an elastic modulus of 135 GPa, mechanical strength of 39.1 MPa, and high thermal shock resistance. These advancements resulted in the development of refractories with remarkable performance, surpassing the reference material.

Keywords: geopolymer; calcium aluminate cement; refractory castables; processing; properties.

PUBLICAÇÕES

PERIÓDICOS E ANAIS DE CONGRESSOS

- BEZERRA, B. P.; LUZ, A. P. Desenvolvimento de concretos aluminosos avançados contendo geopolímero sódico como ligante alternativo ao cimento de aluminato de cálcio. 68º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais...Santos: Associação Brasileira de Cerâmica, 2024.
- BEZERRA, B. P.; LUZ, A. P. High-alumina refractory castables bonded with metakaolin-based geopolymers prepared with different alkaline liquid reagents. *Ceramics International*, v. 50, n. 11, p. 18628–18637, 2024.
- BEZERRA, B. P.; LUZ, A. P. Geopolymers: A viable binder option for ultra-low-cement and cement-free refractory castables? *Journal of the European Ceramic Society*, v. 44, n. 8, p. 5241–5251, 2024.
- BEZERRA, B. P.; LUZ, A. P. Novel alkaline solid reagent for the preparation of one-part metakaolin-based geopolymers. *Materials Letters*, v. 363, p. 136270, 2024.
- BEZERRA, B. P.; MORELLI, M. R.; LUZ, A. P. Design, characterization, and incorporation of geopolymer binders in refractory ceramic compositions. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 21, n. 1, p. 565–580, 2024.
- FARIAS, T. W. B.; BEZERRA, B. P.; LUZ, A. P. Metakaolin-based geopolymer as an alternative binder in semi-insulating refractories. *Materials Letters*, v. 354, p. 135321, 2024.
- COELHO, T. P. P.; BEZERRA, B. P.; VERZA, J. R.; LUZ, A. P.; MORELLI, M. R. Physico-mechanical properties of geopolymers prepared with the partial incorporation of ceramic wastes. *Cerâmica*, v. 69, n. 392, p. 266–271, 2023.

- BEZERRA, B. P.; LUZ, A. P. Síntese e avaliação de geopolímeros “one-part” baseados em metacaulim, NaOH e sílica coloidal. 67° Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais...Florianópolis: Associação Brasileira de Cerâmica, 2023.
- BEZERRA, B. P.; LUZ, A. P. O emprego de polímeros inorgânicos no desenvolvimento de concretos refratários ambientalmente amigáveis. 67° Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais...Florianópolis: Associação Brasileira de Cerâmica, 2023.
- PAGLIARINI, B. R.; BEZERRA, B. P.; LUZ, A. P. Efeito do tipo de metacaulim na síntese e propriedades de ligantes geopoliméricos termicamente estáveis. 67° Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais...Florianópolis: Associação Brasileira de Cerâmica, 2023.
- COELHO, T. P. P.; BEZERRA, B. P.; VERZA, J. R.; LUZ, A. P.; MORELLI, M. R. Physico-mechanical properties of metakaolin and diatomite-based geopolymers. *Materials Letters*, v. 349, p. 134784, 2023.
- 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, p. 129989, 2023.
- BEZERRA, B. P.; SILVA, H. R. M.; LUZ, A. P. Síntese e propriedades físico-mecânicas à verde de geopolímeros suscetíveis ao enrijecimento rápido. 65°-66° Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais...Águas de Lindóia: Associação Brasileira de Cerâmica, 2022.
- BEZERRA, B. P.; LUZ, A. P. Contextualização das particularidades de síntese e processamento de geopolímeros do sistema $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3\text{:Na}_2\text{O:H}_2\text{O}$. 65°-66° Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais...Águas de Lindóia: Associação Brasileira de Cerâmica, 2022.

PREMIAÇÕES

- Segundo melhor trabalho apresentado no 67º Congresso Brasileiro de Cerâmica (Florianópolis, 2023) concedido pela Associação Brasileira de Cerâmica concedido ao trabalho intitulado “O emprego de polímeros inorgânicos no desenvolvimento de concretos refratários ambientalmente amigáveis”.
- Melhor trabalho de pós-graduação apresentado no 67º Congresso Brasileiro de Cerâmica (Florianópolis, 2023) concedido pela Associação Brasileira de Cerâmica ao trabalho intitulado “Síntese e avaliação de geopolímeros “*one-part*” baseados em metacaulim, NaOH e sílica coloidal”.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
PUBLICAÇÕES.....	vi
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	ix
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Contextualização e ineditismo.....	1
1.2 Objetivos.....	6
1.2.1 Objetivo geral	6
1.2.2 Objetivos específicos.....	6
2 REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1 Aspectos fundamentais na engenharia de concretos refratários avançados	7
2.2 Concretos refratários contendo cimento de aluminato de cálcio.....	11
2.3 Breve contextualização sobre o desenvolvimento de sistemas ligantes inorgânicos alternativos ao cimento de aluminato de cálcio.....	17
2.4 Geopolímeros	19
2.4.1 Contextualização	19
2.4.2 Mecanismos de geopolimerização.....	22
2.4.3 Design de sistemas geopoliméricos alcalinos.....	28
2.4.4 Considerações sobre geopolímeros alcalinos baseados em metacaulim	30
2.5 Desenvolvimento de compósitos refratários contendo geopolímeros alcalinos à base de metacaulim.....	36
2.6 Concretos refratários de alta alumina geopoliméricamente ligados.....	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1 Efeito das fontes de sílica reativa no desenvolvimento de ligantes geopoliméricos à base de metacaulim.....	47
3.1.1 Seleção de matérias-primas, design composicional e síntese.....	47
3.1.2 Caracterização de geopolímeros	50
3.1.2.1 Cinética de cura	50

3.1.2.2	Propriedades físico-mecânicas	51
3.1.2.3	Análise estrutural e de fases	53
3.1.2.4	Análise termogravimétrica	53
3.2	Design de ligantes geopoliméricos para altas temperaturas	54
3.2.1	Formulação e caracterização de líquidos reagentes alcalinos	54
3.2.2	Síntese e caracterização de ligantes geopoliméricos obtidos após a etapa de cura.....	55
3.2.3	Investigação das propriedades dos ligantes geopoliméricos obtidos após tratamentos térmicos.....	56
3.3	Avaliação da substituição de cimento de aluminato de cálcio por ligante geopolimérico em concretos refratários aluminosos	57
3.3.1	Seleção de matérias-primas e design composicional.....	57
3.3.2	Processamento	58
3.3.3	Caracterizações.....	60
3.4	Concretos refratários aluminosos geopoliméricamente ligados	62
3.4.1	Seleção de matérias-primas e design composicional.....	62
3.4.2	Processamento e caracterização.....	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1	Geopolímeros preparados com soluções alcalinas sódicas contendo diferentes fontes de sílica reativa	64
4.1.1	Influência da solução alcalina no comportamento de cura e nas propriedades mecânicas dos geopolímeros	64
4.1.2	Propriedades físico-mecânicas dos geopolímeros após tratamentos térmicos ...	67
4.1.3	Transformações de fases e caracterização estrutural do geopolímero GP-CS tratado termicamente até 1000°C	71
4.2	Ajustes dos ligantes geopoliméricos visando aplicação em cerâmicas para altas temperaturas.....	76
4.2.1	Características dos reagentes líquidos alcalinos à base de hidróxidos e suspensão de sílica coloidal	76
4.2.2	Comportamento de enrijecimento das pastas geopoliméricas e desempenho à verde das amostras curadas a 40°C	78

4.2.3	Características estruturais e evolução de fases dos ligantes geopoliméricos em função da temperatura	82
4.2.4	Propriedades termomecânicas dos ligantes geopoliméricos tratados termicamente até 1100°C	86
4.3	Concretos refratários aluminosos preparados com a substituição parcial ou total de cimento de aluminato de cálcio por ligante geopolimérico	90
4.3.1	Otimização do processamento dos concretos refratários.....	90
4.3.2	Transformações de fase e propriedades após tratamentos térmicos conduzidos até 1400°C	96
4.3.3	Resistência ao dano por choque térmico	102
4.4	Otimização de concretos refratários avançados preparados com ligantes geopoliméricos	104
4.4.1	Processamento e propriedades dos refratários obtidos após a cura.....	104
4.4.2	Microestrutura e evolução de propriedades dos refratários obtidos após tratamentos térmicos.....	109
4.4.3	Resistência ao dano por choque por térmico	117
4.5	Considerações finais	118
5	CONCLUSÕES	120
5.1	Geopolímeros preparados com soluções alcalinas sódicas contendo diferentes fontes de sílica reativa	120
5.2	Ajustes dos ligantes geopoliméricos visando aplicação em cerâmicas para altas temperaturas.....	121
5.3	Concretos refratários aluminosos preparados com a substituição parcial ou total de cimento de aluminato de cálcio por ligante geopolimérico	122
5.4	Concretos refratários aluminosos geopoliméricamente ligados	124
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	127
7	REFERÊNCIAS	128

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização e ineditismo

Os monolíticos refratários avançaram consideravelmente em seu desenvolvimento nos últimos anos. Esses produtos cerâmicos tipicamente apresentam composições complexas, combinando agregados grosseiros (com diâmetro superior a 200 μm), bem como componentes finos e ultrafinos (com diâmetro inferior a 200 μm), ligantes, aditivos específicos e outros elementos [1–4]. Os ligantes desempenham um papel crucial ao facilitar a solidificação das composições frescas, promovendo a coesão entre os constituintes da microestrutura e garantindo a resistência mecânica das peças resultantes. Na produção de concretos refratários, a escolha cuidadosa dos sistemas de ligantes é fundamental não apenas para aprimorar a resistência mecânica inicial, mas também para facilitar a formação *in situ* de ligações cerâmicas robustas em temperaturas elevadas [2,4,5]. Nesse sentido, esforços significativos têm sido dedicados consistentemente ao desenvolvimento de ligantes para cerâmicas estruturais de alto desempenho, especialmente aquelas destinadas a aplicações em alta temperatura. Estas iniciativas normalmente estão em sinergia com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS's) estabelecidos pela Organização das Nações Unidas (ONU) na Agenda 2030, buscando priorizar a redução da pegada de carbono, além de práticas de eficiência energética e o incentivo à economia circular [1–4,6].

Os cimentos de aluminato de cálcio (CAC) são amplamente utilizados como ligantes em refratários, devido ao seu enrijecimento rápido, proporcionando elevada resistência mecânica à verde (após a cura e antes da sinterização) e desempenho adequado quando tais materiais são expostos a altas temperaturas [3,7–9]. No entanto, no processamento desses materiais, a etapa de secagem requer uma abordagem cuidadosa e progressiva para remover efetivamente a água livre e facilitar a decomposição de fases hidratadas (resultantes da interação do CAC com a água, tais como CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 e AH_3 - onde $\text{C} = \text{CaO}$, $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{H} = \text{H}_2\text{O}$) presentes na microestrutura consolidada. Este procedimento complexo leva ao aumento da porosidade na matriz refratária, comprometendo potencialmente sua resistência mecânica na faixa de temperatura entre 110°C e 1000°C (antes do processo de sinterização) [3,7–9]. Além disso, considerando que o processo de secagem geralmente envolve taxas de aquecimento

extremamente baixas para mitigar o risco de explosão ou falha catastrófica do revestimento cerâmico, esta etapa requer significativa demanda de energia e resulta em altos custos operacionais [10,11]. Por sua vez, a produção de CAC apresenta desafios importantes, incluindo o consumo extensivo de recursos naturais e energia, bem como a emissão de quantidades substanciais de CO₂ na atmosfera.

Diante deste cenário, diversos esforços têm sido empregados na tentativa de se reduzir ou substituir o tradicional CAC por materiais alternativos [1,4,11]. Dentro do espectro de possíveis ligantes, uma ampla gama de compostos inorgânicos, como cloretos, sulfatos, fosfatos [12], alumina coloidal [13], sílica coloidal [14], alumina hidratável [15,16], fumos de MgO [17], alumina submicrônica [18], fumos de sílica [19,20], fontes de cálcio [21], geopolímeros [22]; bem como compostos orgânicos (por exemplo, piches e resinas [23]) têm sido objeto de investigações minuciosas.

Geopolímeros, ou polímeros inorgânicos, têm emergido como materiais inovadores e multifuncionais associados a benefícios ambientais, técnicos e econômicos [24–26]. Esses materiais podem ser obtidos em temperaturas próximas à ambiente por diferentes rotas (alcalina ou ácida [27]) e métodos (“one-part” ou “two-part” [28]). Normalmente, tais ligantes são obtidos a partir da alcalinização de precursores de aluminossilicatos amorfos (p.e., argilas calcinadas, metacaulim, cinzas volantes, cinzas de biomassa, entre outros) por uma solução aquosa altamente alcalina (p.e., silicatos e/ou hidróxidos alcalinos), conduzindo à policondensação de monômeros inorgânicos [p.e., Al(OH)₄⁻, Si(OH)₄, SiO(OH)₃⁻, SiO₂(OH)₂²⁻] que se estruturam em uma rede tridimensional rígida de aluminossilicatos contendo cátions alcalinos (p.e., Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, NH₄⁺, Ca²⁺) em posições de compensação de cargas [24,29–31]. Como resultado, nanopartículas com tamanho variando entre 5 nm e 40 nm são formadas e as peças resultantes apresentam propriedades típicas de materiais cerâmicos [24]. O emprego destes materiais pode envolver aplicações de diferentes complexidades, incluindo construção civil [32], gerenciamento de resíduos perigosos [33], tratamento de água [34,35], catálise [36], componentes resistentes ao calor [37,38], cerâmicas refratárias [39], estabilização de solos [40], entre outras.

Dependendo de sua composição específica, os geopolímeros podem exibir uma ampla gama de propriedades que os tornam materiais promissores para uso em formulações cerâmicas refratárias. Eles têm a capacidade de: (i) promover rápido

enrijecimento [41]; (ii) reduzir os riscos de danos e explosões no revestimento cerâmico, permitindo uma secagem mais rápida em comparação com as composições que contêm CAC [22]; (iii) aumentar a vida útil dos refratários, exibindo um comportamento mecânico otimizado em uma ampla faixa de temperaturas [42,43]; e (iv) produzir produtos sustentáveis e economicamente vantajosos [44]. Embora a presença de óxidos alcalinos em cerâmicas refratárias seja geralmente controlada para maximizar a refratariedade e minimizar a formação de fase líquida nas microestruturas resultantes nas condições de trabalho, alguns pesquisadores observaram a possibilidade de cristalização de fases refratárias (tais como nefelina [45–47], leucita [48–50], polucita [51,52], mulita [53–55], cordeirita [49], entre outras) a partir da matriz geopolimérica ao se submeter esses materiais a altas temperaturas.

Porém, a cristalização dessas fases em composições cerâmicas ligadas por geopolímeros está intrinsecamente associada a: (i) composição química, especialmente as razões Si/Al e Si/M (onde M = Cs, K, Na, Ca, etc.); (ii) características e reatividade dos precursores aluminossilicatos e dos reagentes líquidos alcalinos; (iii) teor de ligante geopolimérico e formulação cerâmica; (iv) condições de mistura e cura; (v) redes geopoliméricas formadas; (vi) parâmetros de tratamento térmico (temperatura, patamar, taxas de aquecimento e resfriamento); e (vii) reações termoquímicas entre o gel geopolimérico e outros componentes da composição cerâmica (por exemplo, pós finos e ultrafinos, agregados, impurezas, aditivos, agentes modificadores, etc.) durante o aquecimento [50,56,65,66,57–64].

Diferentes matérias-primas refratárias (p.e., mulita [67], mulita-cordeirita [67], alumina [55,68,69], cianita [70], sílica fundida [71], carbetos de silício [72,73]) têm sido avaliadas no desempenho de compósitos geopoliméricos para diferentes aplicações em elevadas temperaturas (p.e., componentes estruturais, isolantes térmicos, *coatings* refratários, entre outras). Em baixa temperatura, uma das principais vantagens oferecidas pelo gel geopolimérico é sua capacidade de promover uma forte adesão e ligações interfaciais entre a fase ligante e a matriz cerâmica. Isso é fundamental para acomodar agregados e partículas finas em uma microestrutura consolidada e garantir adequada resistência mecânica à verde [67,70–72,74]. Quando submetidas a temperaturas na faixa de temperatura de 700-1000°C, a sinterização viscosa (inerente a geopolímeros) desempenha um papel fundamental na formação de uma microestrutura densa. Essa

característica contribui significativamente para o desenvolvimento de compósitos cerâmicos com excelente desempenho termomecânico [37,49,67–71,75].

Apesar das observações reportadas, o número de estudos que abordam especificamente a utilização desses ligantes no projeto de composições complexas (por exemplo, aquelas baseadas em modelos de empacotamento de partícula compostas por agregados, partículas finas e ultrafinas em um variado espectro de distribuição de tamanho de partícula) de cerâmicas refratárias estruturais avançadas permanece bastante limitado [22,71]. Um dos principais obstáculos para uma pesquisa extensiva nessa área pode ser a cautela justificada em relação à inclusão de matérias-primas contendo altos níveis de óxidos alcalinos, como Na_2O ou K_2O , que têm o potencial de comprometer a refratariedade das cerâmicas resultantes.

Quanto à produção de refratários avançados de alta alumina ligados por geopolímeros, identificou-se apenas um estudo na literatura, no qual Beimdiek e colaboradores [22] relataram que as formulações investigadas (à base de bauxita e contendo 75%-peso de Al_2O_3) exibiram diversas características notáveis frente a composições similares preparadas com CAC, destacando: (i) a ausência de água quimicamente ligada, garantindo permeabilidade suficiente e facilidade de secagem; (ii) resistência mecânica a quente robusta com uma baixa variação de propriedades entre 1000°C e 1400°C (módulo de ruptura a quente variando entre 5-20 MPa); (iii) a capacidade de absorver tensões mecânicas devido ao seu comportamento termoelástico; e (iv) alta resistência química, como evidenciado pela ausência de reações quando as amostras foram expostas a uma solução aquosa ácida (99% de H_2SO_4) a $\text{pH} = 0$ e 20°C por 7 dias; e (v) vida útil prolongada. Além disso, os autores observaram deformação exclusivamente nas amostras analisadas durante testes de refratariedade sob carga em temperaturas acima de 1400°C . Adicionalmente, eles validaram a viabilidade prática de utilizar concretos refratários ligados por geopolímeros em aplicações industriais, como instalações em fornos rotativos para a indústria de cimento.

Embora este artigo técnico forneça uma visão geral sobre o uso de concretos refratários contendo ligante geopolimérico em aplicações industriais, é importante observar a falta de informações mais detalhadas, tais como dados específicos sobre a formulação dos concretos e do geopolímero utilizado, além dos métodos de preparação, das condições de cura, das propriedades à verde e outros testes de desempenho. Por esta

razão, pesquisas adicionais são imprescindíveis para obter uma compreensão mais profunda das nuances associadas ao processamento e desempenho desses refratários inovadores em um contexto mais amplo.

Ademais, não se tem reportado na literatura uma comparação direta entre o desempenho de composições refratárias avançadas preparadas com CAC, geopolímero ou ambos. Considerando essa abordagem, a realização de um estudo mais abrangente e detalhado é crucial para preencher essa lacuna de informações e estabelecer uma base sólida para o uso desses refratários inovadores; fornecer *insights* valiosos sobre a viabilidade econômica e ambiental desses materiais; e orientar decisões práticas de engenharia e operacionais em aplicações industriais específicas, como na indústria petroquímica, do vidro, e de metais ferrosos e não ferrosos.

Por fim, o desempenho global desses ligantes inovadores pode ainda ser personalizado pela seleção de matérias-primas (precursores aluminossilicatos, reagentes alcalinos, fontes de sílica reativa, aditivos e outros) e pelo procedimento de síntese [76–84]. Por exemplo, a adição de fontes de sílica (como silicatos alcalinos [24,85], microssílica [86,87], resíduos de vidro [88,89], cinzas de casca de arroz [87,89] e outros materiais ricos em SiO₂ [90]) ao reagente líquido tornou-se um dos métodos mais amplamente adotados para aumentar a reatividade do sistema e acelerar as reações de geopolimerização. Apesar do papel de suspensões de sílica coloidal como aditivos no preparo de geopolímeros, restritos trabalhos destacaram o uso desses nanomateriais como uma fonte alternativa de sílica para a preparação de soluções alcalinas [91,92]. No entanto, o uso de suspensões de sílica coloidal com elevado pH pode otimizar ainda mais reatividade das soluções alcalinas preparadas e auxiliar na adoção de estratégias para aprimorar as propriedades de polímeros inorgânicos. Essa fonte de sílica alternativa também pode aumentar os benefícios ambientais relacionados à tecnologia de geopolímero, na qual o silicato de sódio comercial, cuja produção contribui significativamente com a emissão de CO₂ ($\approx 0,30$ kg CO₂/kg), ainda é amplamente utilizado [90,93].

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Desenvolver e avaliar sistemas geopoliméricos termoestáveis com propriedades aprimoradas, visando o emprego destes como ligantes alternativos ao cimento de aluminato de cálcio em composições de concretos refratários aluminosos.

1.2.2 Objetivos específicos

- Avaliar diferentes fontes de sílica amorfa (silicato de sódio, microssílica e suspensão de sílica coloidal) e selecionar a mais promissora para a elaboração de reagentes líquidos à base de NaOH (razão molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,40$), visando a obtenção de geopolímeros metacauliníticos suscetíveis ao enrijecimento rápido e com adequada resistência mecânica à verde após cura a 40°C por 24h.
- Estudar o efeito da fonte alcalina (NaOH, KOH e combinação destes), presente no reagente líquido elaborado, nas transformações estruturais e propriedades físico-termomecânicas resultantes de ligantes geopoliméricos após distintos tratamentos térmicos efetuados na faixa de temperatura entre 40-1100°C.
- Investigar a influência da substituição parcial e/ou total do cimento de aluminato de cálcio (CAC) por ligantes geopoliméricos no comportamento de processamento, evolução de propriedades físico-termomecânicas e transformações estruturais de concretos refratários vibrados e à base de alumina (96%-peso).
- Correlacionar aspectos da composição, processamento, microestrutura, propriedades e desempenho das formulações cerâmicas elaboradas, a fim de identificar benefícios e desafios técnicos associados ao emprego de ligantes geopoliméricos no desenvolvimento de concretos refratários avançados.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Aspectos fundamentais na engenharia de concretos refratários avançados

Concretos refratários são materiais compósitos usualmente aplicados em ambientes extremos, que envolvam elevadas temperaturas, sob diferentes níveis de sollicitação mecânica e corrosão/erosão a partir de sólidos, líquidos e gases. Esses componentes são empregados como revestimento em equipamentos de diferentes segmentos importantes da indústria primária, incluindo, por exemplo, o químico e petroquímico, o do vidro, cimento, e o de metais não ferrosos e ferrosos, sendo que este último representa cerca de 70% do mercado mundial de consumo dessas cerâmicas [1,3,94,95].

Com o avanço da tecnologia em refratários e a necessidade em melhor atender as urgências das indústrias usuárias desses materiais, contínuos e significativos desenvolvimentos têm sido propostos e estrategicamente empregados, destacando-se, nas últimas décadas, a tendência promissora do uso de produtos monolíticos como alternativa aos conformados. Nesse sentido, as composições avançadas de refratários densos ou porosos se baseiam em formulações complexas e métodos de instalação multifuncionais, além do uso de ferramentas numéricas e computacionais para otimizar o processamento e o desempenho de cerâmicas com microestruturas projetadas para atender uma demanda variada de aplicações.

A seleção de materiais refratários para uma aplicação particular pode abranger diferentes critérios. Por isso, é importante que o projetista de concretos refratários seja hábil para compreender abrangentemente as propriedades (físicas, químicas, térmicas e mecânicas) desses compósitos cerâmicos e como elas mutualmente influenciam umas às outras [3,96]. Os concretos refratários avançados são, normalmente, constituídos por componentes particulados de diferentes tamanho e geometria [agregados ($d \leq 6$ mm) e partículas finas e ultrafinas (matriz, $d < 200$ μ m)], agentes ligantes e aditivos.

Os agregados constituem a estrutura básica (esqueleto) do compósito e podem compreender até 80%-peso da formulação. Uma ampla variedade desses componentes (naturais ou sintéticos, conforme disposto na Tabela 2.1) estão disponíveis e os concretos refratários, normalmente, são elaborados combinando ou não esses materiais.

Adicionalmente, os constituintes da matriz (Tabela 2.2), aditivos (Tabela 2.3) e ligantes são misturados aos agregados para induzir as propriedades refratárias desejadas.

Tabela 2.1 – Exemplos de agregados empregados em formulações de concretos refratários avançados (adaptado de [3]).

Componentes	Temperatura máxima de serviço* (°C)
Alumina (tabular ou fundida branca)	1870
Alumina (fundida marrom)	1760
Bauxita	1760
Mulita	1760
Sílica fundida	1370

* dependendo da composição do refratário

Tabela 2.2 – Exemplos de componentes da matriz empregados em formulações de concretos refratários avançados (adaptado de [3]).

Componentes	Funções
Partículas ultrafinas	Ajuste químico, desenvolvimento de ligações
Alumina calcinada	Ajuste químico, desenvolvimento de ligações
Alumina reativa	Ajuste reológico, desenvolvimento de ligações
Microssílica	Ajuste reológico, induzir a formação <i>in situ</i> de mulita
Mulita	Ajuste químico, controle da estabilidade dimensional
Magnésia	Desenvolvimento de ligações, induzir a formação <i>in situ</i> de espinélio, reduzir o ataque por metal/escória
Espinélio	<i>Filler</i> , reduzir o ataque por metal/escória
Carbeto de silício	Reduzir a condutividade térmica
Fontes de B ₂ O ₃	Agente sinterizante, desenvolvimento de ligações
Fontes de C	Reduzir o ataque por metal/escória, aumentar a condutividade térmica
Antioxidantes	Inibir ou retardar a oxidação do carbono
Nano-aditivos	Otimizar empacotamento e propriedades termomecânicas, desenvolvimento/modificação de ligações

Tabela 2.3 – Exemplos de aditivos utilizados em formulações de concretos refratários avançados (adaptado de [97]).

Componentes	Funções			
	Controle da cinética de enrijecimento	Ajuste de pH	Redutor de água	Ajuste reológico
Carbonato de lítio	●			
Hidróxido de cálcio	●	●		
Carbonato de sódio	●	●		
Citrato de sódio	●		●	●
Fosfato de sódio	●		●	●
Ácido cítrico	●			
Ácido bórico	●			
Polietilenoglicol			●	●

Os ligantes utilizados em produtos refratários podem ser de vários tipos, incluindo os hidráulicos (cimentos de aluminato de cálcio, alumina hidratável, magnésia), químicos/minerais (ácido fosfórico, sistemas contendo silicato de sódio, geopolímeros), sol-gel (suspensões aquosas coloidais – sol de sílica, sol de alumina), gelificantes (microssílica, SioxX), nanoligantes (sílica coloidal, alumina coloidal), sistemas contendo carbono (pitches, resinas), e outros [4,23,95,98,99].

Considerando os aspectos supracitados sobre a engenharia de concretos refratários, a distribuição contínua do tamanho das partículas é amplamente empregada em sistemas avançados devido às suas diversas vantagens, como a redução da demanda de água, a obtenção de características reológicas desejadas (como fluidez vibrada/tixotrópico ou comportamento de fluxo livre/autoescoante), a minimização da porosidade e a maximização do contato entre as partículas para otimizar a ligação e desenvolver resistência mecânica adequada [3,5,100]. As características de moldagem e instalação destes produtos monolíticos, que dependem do comportamento de fluidez, são as mais críticas, pois influenciam diretamente o desenvolvimento das propriedades refratárias [97]. Muitos pesquisadores têm se dedicado ao estudo da distribuição do tamanho das partículas para concretos refratários. Alguns modelos matemáticos foram desenvolvidos visando simular e ajustar o empacotamento de partículas, sendo que os mais comumente conhecidos são os de Furnas, Andreasen e Alfred [3,100].

O modelo discreto de Furnas baseia-se no preenchimento do espaço de um sistema de componentes definidos com partículas finas, otimizando a densidade do empacotamento [101]. Embora o empacotamento discreto proporcione melhor densificação, isso ocorre à custa dos critérios de fluidez. Por outro lado, o empacotamento contínuo resulta em melhor trabalhabilidade, combinada com alta resistência mecânica, devido à menor adição de água para processar as composições. O modelo de Furnas, apesar de eficaz, é trabalhoso e complexo. Em contraste, o modelo de Andreasen é simples, mas limitado por supor tamanho de partículas infinitamente pequeno e assumir que a inexistência de um diâmetro de partícula mínimo não afeta significativamente a densidade de empacotamento [102]. Além disso, essa ferramenta não requer fator geométrico, desde que todas as partículas tenham a mesma geometria. Para superar essa limitação, Dinger e Funk [102] desenvolveram um novo modelo, conhecido como Alfred

(ou Andreasen modificado), que inclui um tamanho mínimo de partícula. O modelo de Alfred é considerado atualmente a ferramenta mais adequada para sistemas reais e foi selecionado para projetar os concretos refratários vibrados avaliados nessa tese. A Equação 2.1 representa matematicamente a equação proposta por Dinker e Funk, onde CPFT é a porcentagem acumulada de partículas menores que D – diâmetro da partícula; D_L e D_S , tamanho da maior e menor partícula do sistema, respectivamente; e q , o módulo de distribuição.

$$\frac{\text{CPFT}}{100} = \left(\frac{D^q - D_S^q}{D_L^q - D_S^q} \right) \quad 2.1$$

Para ilustrar a influência dos critérios envolvidos no projeto de refratários avançados, a Figura 2.1 exibe uma micrografia de um concreto denso de alta alumina, evidenciando a distribuição de fases, poros e interfaces na microestrutura resultante.

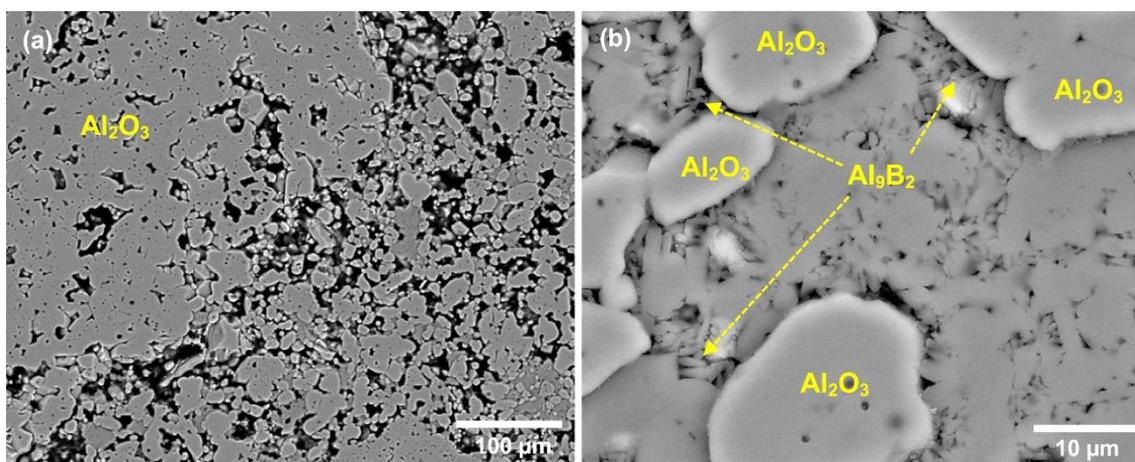


Figura 2.1 – Micrografias de (a) agregados e componentes finos, e (b) região da matriz de um concreto refratário de alta alumina (94%-p) obtido após queima a 1400°C/5h. A composição contém alumina submicrônica (5%-p), CAC (0,5%-p) como ligante e B₂O₃ (0,5%-p) como aditivo sinterizante [18].

Com o desenvolvimento de formulações cada vez mais avançadas e complexas, os concretos refratários constituem um grupo diversificado de materiais. Essas cerâmicas podem ser classificadas com base em uma combinação de características, incluindo composição química e/ou mineralógica, densidade, teor de cimento, características de

fluidez e métodos de instalação [1,103]. Por exemplo, quando baseados em cimento de aluminato de cálcio (CAC), a ASTM C401 [104] classifica os concretos refratários aluminosos de acordo com o teor de CaO nas seguintes categorias: convencional ($\text{CaO} > 2,5\%$), baixo teor de cimento ($1\% < \text{CaO} \leq 2,5\%$), ultrabaixo teor de cimento ($0,2\% < \text{CaO} \leq 1\%$) e isento de cimento ($\text{CaO} < 0,2\%$).

2.2 Concretos refratários contendo cimento de aluminato de cálcio

Embora o desenvolvimento de novos concretos refratários se baseie na procura de alternativas ao uso de cimento, o CAC ainda é o sistema ligante majoritariamente empregado nestes materiais. Esse fato se deve à capacidade do CAC em promover adequada cinética de consolidação (em até 12h), elevado desempenho mecânico à verde, e comportamento termomecânico e termoquímico das composições em diferentes condições a elevadas temperaturas (especialmente acima de 1250°C) [105–108]. A Figura 2.2 ilustra o diagrama de equilíbrio de fases CaO- Al_2O_3 , que representa o sistema binário do CAC.

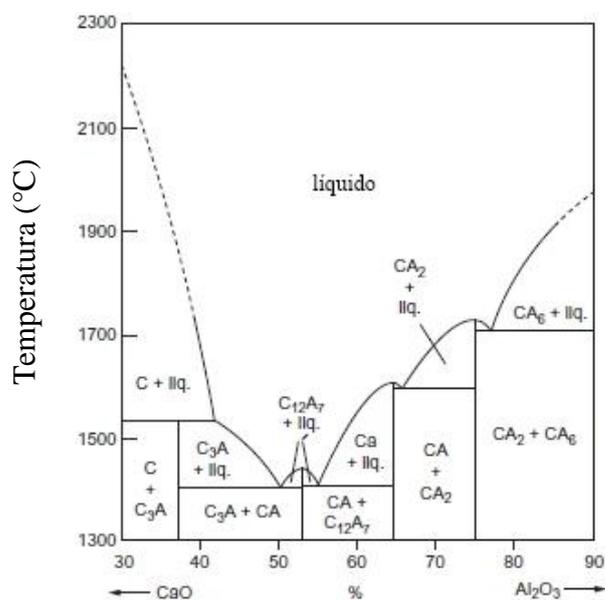


Figura 2.2 – Diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema binário CaO- Al_2O_3 (adaptado de [7]).

Nesse sistema, existem cinco fases intermediárias anidras entre CaO – C e Al_2O_3 – A: C_3A , C_{12}A_7 , CA, CA_2 e CA_6 . Os CAC's comerciais são, principalmente, constituídos

por CA (40-70%-p), CA₂ (< 25%-p) e C₁₂A₇ (< 3%-p) [109]. Essas fases apresentam reatividades distintas quando na presença de água [taxa de hidratação variando de rápida (C₁₂A₇) a muito lenta (CA₂)], induzindo à formação de diferentes compostos hidratados que, a depender da temperatura de cura, regem a cinética de enrijecimento e o desenvolvimento de resistência mecânica à verde dos monolíticos [2,107,108].

A interação entre as partículas deste cimento em meio aquoso pode ser descrita, principalmente, por três estágios distintos: (i) dissolução do cimento em espécies iônicas, (ii) nucleação e (iii) precipitação de compostos hidratados [105,108,110–112]. Na primeira etapa, as fases de aluminato de cálcio começam a se dissociar liberando íons cálcio (Ca²⁺) e tetra hidróxido aluminato [Al(OH)₄⁻] no meio líquido (Equação 2.2), até que a concentração desses íons no meio aquoso atinja um determinado nível de saturação [2,109]. Os íons Al(OH)₄⁻ formados, por sua vez, dissociam-se em íons Al³⁺ e OH⁻, conforme a Equação 2.3, até que o equilíbrio químico, dado pela constante básica K_b, seja alcançado [109]:



O processo de hidratação prossegue com a precipitação de hidratos de aluminato de cálcio, por meio de mecanismos de nucleação e crescimento. À medida que o limite de solubilidade dos íons disponíveis em solução é reduzido, a dissociação das fases anidras é favorecida, resultando em sequências contínuas de dissolução-precipitação que ocorrem até que a maioria ou toda fase reativa tenha sido consumida [107,109,110]. Desde que seja beneficiada a nucleação heterogênea na superfície das partículas do cimento, as fases hidratadas precipitadas tenderão a formar ligações robustas entre as partículas adjacentes, promovendo elevada coesão matriz/agregados e conferindo bom desempenho mecânico à verde aos concretos refratários [105,107–110].

Os tipos de fases hidratadas precipitadas e suas frações dependem de diferentes parâmetros, incluindo composição mineralógica do cimento, razão água/cimento e principalmente as condições em que a etapa de cura é conduzida (tempo, temperatura e

concentração de umidade do ambiente) [107,112]. A Tabela 2.4 exhibe algumas características inerentes ao processo de hidratação do monoaluminato de cálcio (CA).

Tabela 2.4 – Características do processo de hidratação do monoaluminato de cálcio [113].

Temperatura	Reação de hidratação
< 10°C	$CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$
10-27 °C	$2CA + 11H \rightarrow C_2AH_8 + AH_3$
	$CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$
> 27°C	$3CA + 12H \rightarrow C_3AH_6 + 2AH_3$
	$2CAH_{10} \rightarrow C_2AH_8 + AH_3 + 9H$
F(T,t)	$3C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + AH_3 + 9H$

C = CaO, A = Al₂O₃, H = H₂O, F(T,t) = transformações de fases em função de temperatura e tempo

Durante a etapa de secagem dos concretos refratários (100-300°C), os compostos hidratados presentes na microestrutura cerâmica se decompõem em função da temperatura. No caso de concretos densos refratários contendo ligantes hidráulicos (por exemplo, CAC e alumina hidratável), a liberação da água (física e quimicamente ligada) na forma de vapor até à superfície da peça pode ser dificultada devido nível de permeabilidade limitado da microestrutura resultante, gerando uma pressurização no interior do material [11,114–119]. A Tabela 2.5 apresenta a faixa de temperatura típica para a decomposição/desidratação das fases cimentícias.

Tabela 2.5 – Decomposição dos compostos hidratados derivados da reação entre CAC e água [107].

Fase hidratada	Temperatura de decomposição (°C)
CAH ₁₀	120
C ₂ AH ₈	170-195
C ₃ AH ₆	240-370
AH ₃	210-300
Alumina gel	100

Conseqüentemente, os refratários podem ser impostos a um estado de tração triaxial suficiente para induzir o material a falhas catastróficas caracterizadas por explosões severamente violentas, devido à elevada sensibilidade das cerâmicas a

solicitações mecânicas de tração e à ausência de mecanismos de deformação na faixa de temperatura em que esse estágio do processamento ocorre (Figura 2.3) [114]. Por esta razão, a etapa de secagem desses materiais é normalmente conduzida empregando cronogramas com baixas taxas de aquecimento, tornando-se a etapa do processamento mais dispendiosa economicamente e de maior consumo energético, além de acarretar na ociosidade de equipamentos [3,120–123].

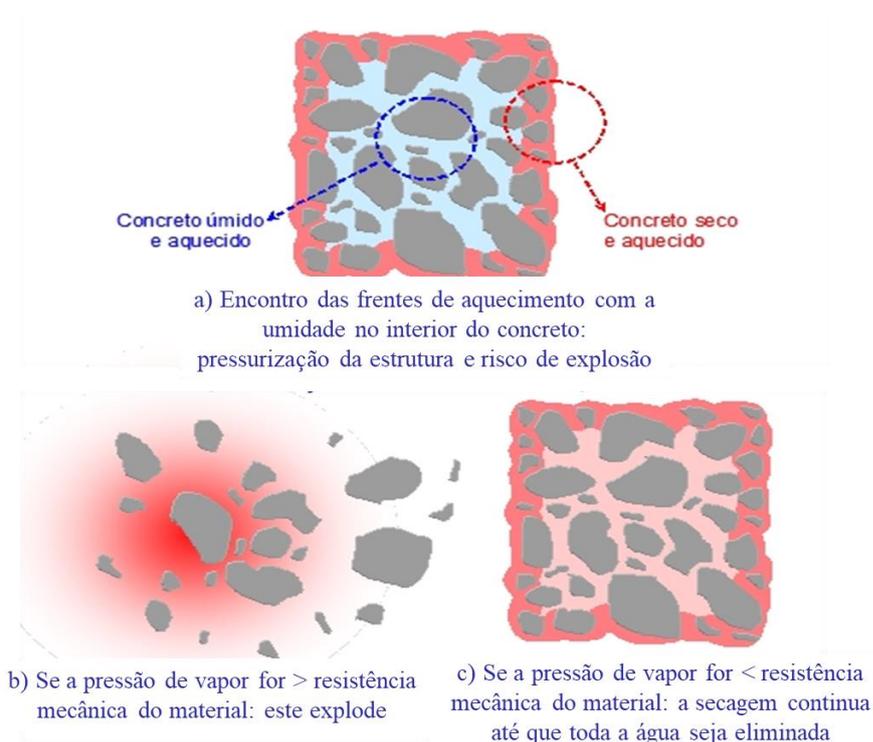


Figura 2.3 – Esquemática dos riscos de explosão de concretos refratários contendo ligante hidráulico durante a etapa de secagem [114].

A eliminação de água gera porosidade na microestrutura e com o avanço da temperatura (entre 300-1000°C), a resistência mecânica dos concretos refratários cimentícios diminui consideravelmente, o que limita o desempenho desses materiais em aplicações que envolvam temperaturas intermediárias [3,4,124]. Esse fenômeno é, geralmente, atribuído à decomposição das fases hidratadas do cimento, juntamente com um aumento na porosidade da microestrutura cerâmica. A Figura 2.4 ilustra um exemplo do efeito da temperatura de cura na formação de compostos hidratados provenientes de

pastas cimentícia ($CAC/\text{água} = 1/1$) e respectivas transformações de fase após submissão das amostras a 800°C e 1000°C [112].

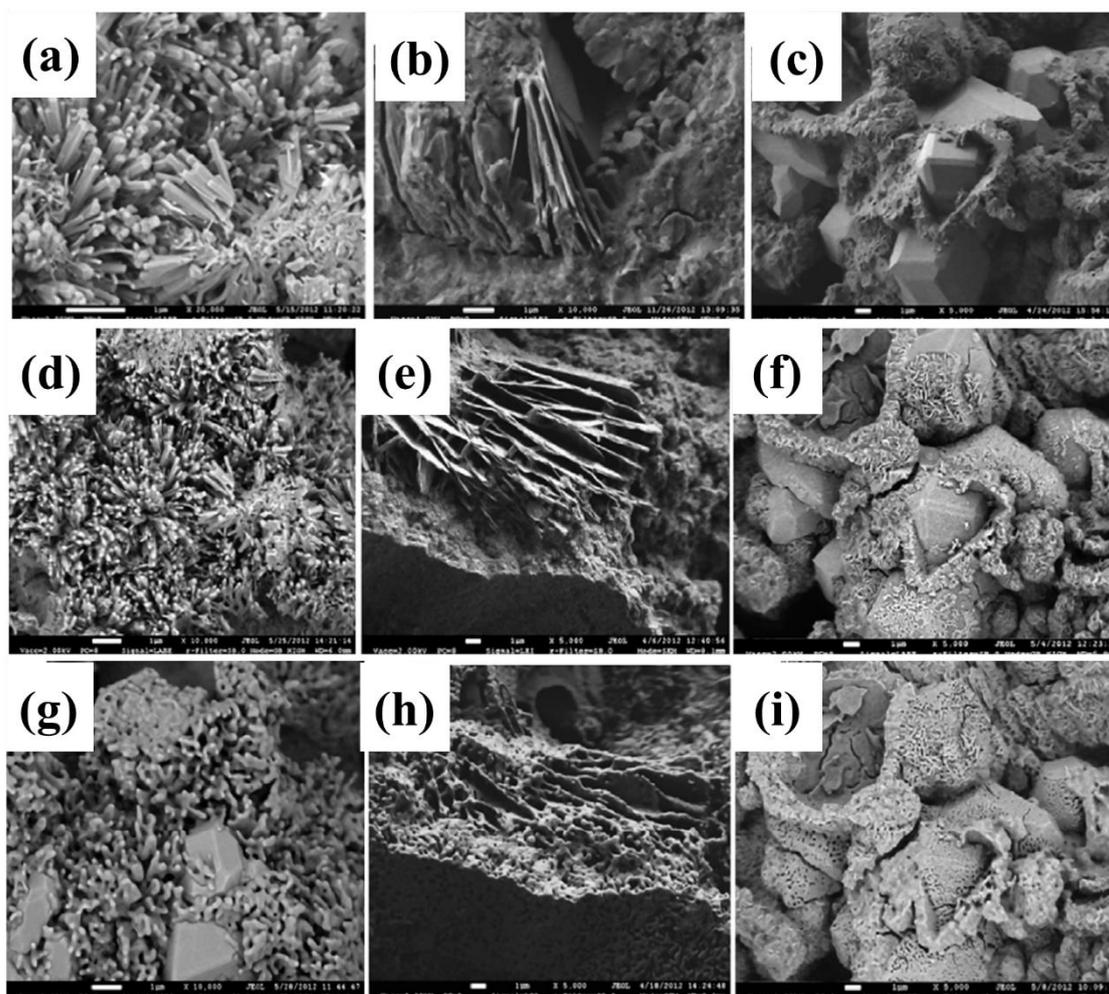


Figura 2.4 – Efeito da temperatura de cura (a – 5°C , b – 20°C , c – 40°C por 72h) na formação de compostos hidratados provenientes de pastas cimentícia ($CAC/\text{água} = 1/1$) e respectivas transformações de fase em função de tratamentos térmicos a 800°C (d, e, f) e 1000°C (g, h, i) (adaptado de [112]).

Os resultados apresentados na Figura 2.4 [112] revelaram que, após 72h de cura, foram formados os seguintes produtos cristalinos derivados do processo de hidratação: a 5°C , apenas CAH_{10} foi observado na matriz de CAC; a 20°C , CAH_{10} e C_2AH_8 estavam presentes; enquanto a 40°C , foram identificados os hidratos C_3AH_6 e AH_3 . Os cristais de CAH_{10} assumiram a forma de prismas hexagonais, com um diâmetro médio máximo da face basal variando de $0,15\ \mu\text{m}$ a $0,30\ \mu\text{m}$. A espessura média das placas de C_2AH_8 foi

medida em cerca de 0,1 μm , enquanto o comprimento médio das bordas dos cubos irregulares de C_3AH_6 alcançou 9 μm . Quando a matriz de cimento foi aquecida a 800°C, os hidratos formados durante o processo de cura se decompuseram, resultando na formação dos minerais CA, CA_2 e C_{12}A_7 . No entanto, os contornos das formas cristalinas dos hidratos, tais como prismas, placas e cubos irregulares, permaneceram inalterados após essa condição de tratamento térmico. Mudanças significativas na microestrutura foram observadas quando as amostras foram submetidas a 1000°C, caracterizadas pelo aumento substancial de porosidade. Posteriormente, o CA_2 reage com Al_2O_3 para formar partículas de CA_6 em temperaturas acima de 1300°C (conforme ilustrado na Figura 2.5), o que otimiza o desempenho termomecânico e termoquímico dos refratários em altas temperaturas [125–127].

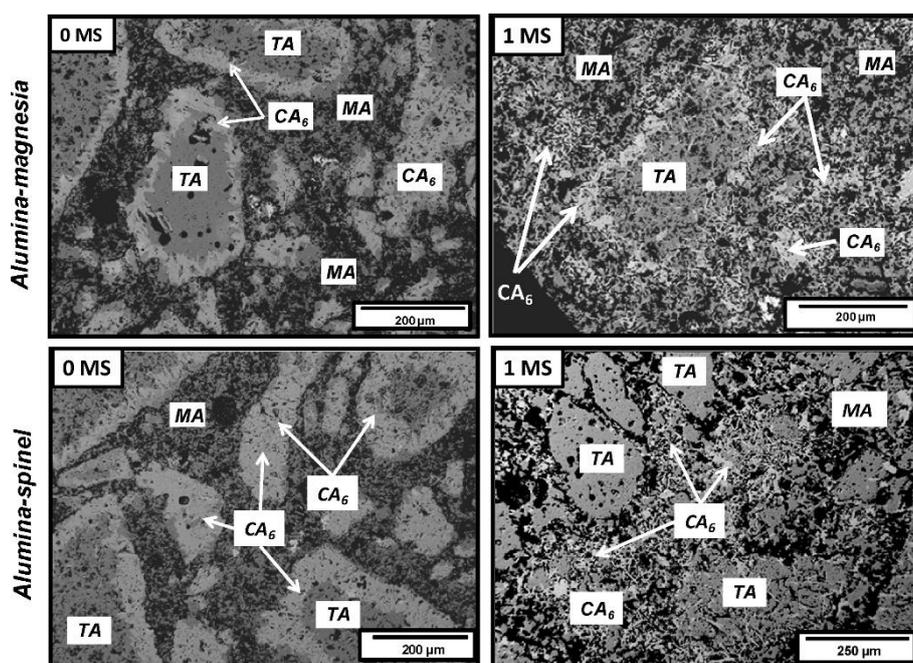


Figura 2.5 – Microestrutura de concretos de alumina-magnésia e alumina-espinélio, com 0%-p (0 MS) ou 1%-p (1 MS) de microssílica, obtidos após queima a 1500°C/5h [128]. TA = alumina tabular; MA = espinélio de aluminato de magnésio.

Frente às informações supracitadas, critérios mais rígidos devem ser tomados para alcançar características adequadas de instalação e bom desempenho a altas temperaturas quando se deseja otimizar as formulações de concretos refratários contendo cimento de aluminato de cálcio, incluindo interações de CAC com partículas finas (por exemplo,

microsiflica, alumina reativa, dispersantes, entre outros); aditivos reativos (aceleradores ou retardantes); e agentes de secagem (por exemplo, fibras vegetais, poliméricas sintéticas, metálicas ou cerâmicas; pó de alumínio; compostos orgânicos: lactato de alumínio, lactato de cálcio ou RefPac MiPore[®]; entre outros). Por exemplo, a adição de lactato de cálcio ou de alumínio à composições refratárias, visando otimizar o processo de secagem de concretos preparados com CAC, modifica a sequência de reações de hidratação, afetando a cinética de consolidação dos monolíticos e comprometendo o desempenho mecânico à verde das peças [15]. A Tabela 2.6 elenca alguns atributos referentes ao uso de CAC em concretos refratários.

Tabela 2.6 – Alguns atributos relativos ao uso de CAC em concretos refratários [2,3].

Benefícios	Limitações
Flexibilidade de formulação para aplicações convencionais e sofisticadas	Presença de CaO pode ser prejudicial em certas aplicações e limita o desempenho termomecânico, dependendo da composição
Versatilidade aos diferentes métodos disponíveis de instalação e	
Facilidade de uso	Taxas de secagem baixas em alguns tipos de concreto
Robustez e confiabilidade (a depender do tipo e composição refratária)	Envelhecimento em sistemas com baixo teor de cimento
Flexibilidade para ser empregado em sistemas aluminosos e de alumina-silica	

2.3 Breve contextualização sobre o desenvolvimento de sistemas ligantes inorgânicos alternativos ao cimento de aluminato de cálcio

Em paralelo aos diversos esforços destinados à contínua evolução da qualidade de materiais cimentícios, há um crescente interesse no desenvolvimento e uso de sistemas ligantes alternativos (conforme já mencionado na Seção 2.1), especialmente em aplicações onde a presença de CaO possa comprometer o desempenho e a vida útil de componentes refratários [2–4,129]. A Tabela 2.7 aponta os principais desenvolvimentos em ligantes inorgânicos (alumina hidratável, sílica coloidal e fosfatos) e alguns de seus respectivos atributos quando empregados em concretos refratários avançados.

Tabela 2.7 – Comparação entre os atributos relativos a alguns sistemas ligantes inorgânicos alternativos ao CAC no desenvolvimento de concretos refratários [2,3].

Benefícios	Limitações
Alumina Hidratável	
Resistência à fluência e módulo de ruptura a quente para composições sem sílica	Baixa resistência mecânica à verde
Pureza química e não contém CaO	Envelhecimento intrínseco
Resistência ao choque térmico	Sensibilidade extrema ao processo de secagem
Resistência termoquímica em ambientes refratários selecionados	Baixa resistência mecânica abaixo de 1000°C
Sílica Coloidal	
Etapa de secagem facilitada e mais segura	Requer controle na cinética de consolidação
Agente indutor da formação de mulita, otimizando o desempenho termomecânico	Baixa resistência mecânica à verde
Não depende da qualidade da água	A presença de sílica pode limitar algumas aplicações
Adesão a quente	Logísticas estratégicas para viabilizar o transporte, armazenamento e manipulação do ligante líquido em diferentes condições
Resistência a ácidos	
Fosfatos	
	Toxicidade de alguns sistemas
Adesão a quente	Trabalhabilidade e sensibilidade ao teor de água adicionado
Propriedades mecânicas entre 250-1000°C	
Resistência ao choque térmico	Controle da cinética de consolidação
	Propriedades mecânicas acima de 1000°C

Os nanoligantes (por exemplo, sílica coloidal, alumina coloidal, mulita coloidal, entre outros) têm se destacado nos últimos anos como uma inovação promissora na formulação de monolíticos refratários, principalmente por conferir secagem mais rápida e segura, sinterabilidade a baixas temperaturas, estabilidade volumétrica, ausência de aglomeração, boa resistência mecânica em temperaturas intermediárias, propriedades termomecânicas aprimoradas em altas temperaturas, etc. [4,130,131]. Apesar de todas as vantagens, ainda existem algumas limitações que dificultam os potenciais de aplicações desses ligantes (algumas das quais citadas na Tabela 2.7).

Mais recentemente, geopolímeros, nanoligantes alcalinos tradicionalmente empregados como alternativa ao cimento Portland em componentes para a construção civil, têm demonstrado potencial habilidade para aplicações em altas temperaturas [132–134]. As descobertas e *insights* gerados por investigações em diferentes contextos têm apontado o uso de geopolímeros como uma tecnologia potencial para a elaboração de refratários mais sustentáveis [50,67,69,70,72], embora ainda seja emergente e limitada em estratégias que envolvam composições complexas e a atuação desses materiais como alternativas ao CAC, especialmente em concretos refratários [22]. Alguns aspectos e particularidades desses ligantes serão discutidos a seguir.

2.4 Geopolímeros

2.4.1 Contextualização

O termo geopolímero foi denotado, na década de 1970, pelo cientista e engenheiro francês Joseph Davidovits e aplicado a uma classe de materiais inorgânicos sintéticos obtidos a partir da interação química entre fontes de aluminossilicatos (por exemplo, metacaulim, argilas, cinzas volantes, lama vermelha, escória de alto forno, entre outras) e reagentes ácidos ou alcalinos, os quais foram originalmente desenvolvidos como um material alternativo para componentes resistentes ao fogo, após uma série de incêndios catastróficos que ocorreram na França entre 1970 e 1972 [24,135–137].

As classificações desses materiais ajudam a compreender melhor as propriedades específicas e as possíveis aplicações de diferentes tipos de geopolímeros, permitindo sua adequada utilização em diversos segmentos industriais e contextos. Considerando a rota de síntese, os geopolímeros podem ser classificados em ácidos ou alcalinos, sendo esta última o método convencionalmente empregado. Os geopolímeros alcalinos podem ainda ser classificados, de acordo com a natureza física dos reagentes empregados, em: (i) sistemas “two-part” ou geopolímeros tradicionais – emprega-se soluções altamente alcalinas (por exemplo, soluções aquosas à base de hidróxidos e silicatos alcalinos) [25,30,85]; e (ii) sistemas “one-part” (método emergente e em contínuo avanço) – o uso de líquidos corrosivos é substituído por reagentes alcalinos sólidos solúveis em água [28,138,139].

Nos últimos anos, novos sistemas geopoliméricos vêm ganhando destaque, tais como os híbridos organo-minerais, ferro-sialatos, querogênicos, etc. [30,140–144]; além de novos métodos de processamento, incluindo a manufatura aditiva [145,146]. Adicionalmente, nota-se que algumas teorias têm sido propostas ao relacionar aspectos da tecnologia de geopolimerização à construção de estruturas antigas, em particular às Pirâmides do Egito e alguns monumentos da América do Sul [141,147].

As propriedades e usos de geopolímeros têm sido explorados em muitos campos científicos e industriais: química inorgânica moderna, físico-química, química de coloides, mineralogia, geologia e em diversas tecnologias de engenharia. A ampla variedade de aplicações potenciais inclui: materiais resistentes ao fogo, artefatos decorativos, isolamento térmico, materiais de construção, revestimento cerâmico, refratários, biomateriais, cimentos e concretos, compósitos para reparos de infraestruturas, compósitos *high-tech* para o interior de aeronaves e automóveis, resinas *high-tech*, imobilização de resíduos tóxicos e radioativos, tratamento de água, processos catalíticos, síntese de cerâmicos, entre outras [34,36,154–158,49,69,148–153]. A Tabela 2.8 elenca algumas aplicações para diferentes tipos de geopolímeros.

O termo geopolímero tem sido adotado como um termo genérico para compostos poliméricos inorgânicos avançados por diversos grupos de pesquisa no mundo [150,160]. No entanto, esta classe de materiais, particularmente em aplicações de cimento e concreto, tem sido reportada na literatura por diferentes termos, gerando uma série de terminologias ambíguas e prejudiciais que dificultam o entendimento e disseminam ideias incoerentes sobre as propriedades de geopolímeros [24,160,161].

Como a síntese de materiais de construção empregando o método de ativação alcalina teve seus primeiros estudos datados em meados de 1930, formou-se uma grande área de pesquisa e definiu-se uma classe de materiais conhecidos como álcali-ativados ou ativados alcalinamente [162–165]. Por esta razão, alguns pesquisadores costumam considerar os geopolímeros como integrantes desta classe [25]. No entanto, estes materiais são dissimilares em termos de aspectos químico-mecanísticos, estrutura química, microestrutura e propriedades [24,136,166]. Essas terminologias conflitantes ainda são temas relevantes em discussões acadêmicas e têm gerado interpretações confusas que são disseminadas em muitos trabalhos, livros e artigos de revisão contemporâneos [24,134,150,160,162,167,168].

Tabela 2.8 – Tipos de geopolímeros e potenciais aplicações (adaptado de [159]).

Tipo de geopolímero	Cadeia polimérica	Rota de síntese	Precursor	Aplicação	
Sialatos	OS	Alcalina	Caulim	Tijolos	
			Caulinita	Artigos cerâmicos	
			Metacaulim	Cimento e concreto	
	PSS		Zeólita	Encapsulamento de resíduos tóxicos	
			PSDS	Microsílica	Equipamentos de fundição
				Alumina	Equipamentos aeronáuticos
Fosfatados	<i>Fosfato</i>	Ácida	Zeólita	Membranas	
	<i>Fosfato-siloxo</i>		Caulim	Isolantes térmicos	
	<i>Fosfato-sialato-siloxo</i>		Metacaulim	Revestimentos refratários	
			Alumina	Filtros	
			Lama vermelha	Imobilização de resíduos tóxicos e radioativos; tijolos; cimentos.	
Ferro-sialato	<i>Poli-ferro-sialato</i>	Alcalina	Escórias de aciaria	Adsorção de metais pesados; argamassa e concreto; restauração de estradas e pavimentos.	
			Organico-inorgânico	<i>Poli-organo-siloxo</i>	Ácida e alcalina
Resina epóxi	Imobilização de metais pesados				
<i>Querogênio</i>	Ácido húmico	Concretos com alta resistência mecânica			

PSS: polisialate-siloxo; PSDS: polisialate-dissiloxo

Em um artigo de revisão publicado recentemente [168], Madirisha, Dada e Ikotun esclareceram didaticamente a diferença entre ativação alcalina e alcalinização (etapa inicial da geopolimerização). Resumidamente, a ativação alcalina (ativação química) refere-se a um amplo processo químico destinado a melhorar a reatividade e a eficiência dos materiais, destacando-se por sua capacidade de proporcionar resultados aprimorados em termos de área superficial e estrutura de poros, quando comparada a métodos de ativação física, como a ativação a vapor. Por outro lado, a alcalinização refere-se especificamente ao processo de incorporação de substâncias alcalinas em materiais com o objetivo de ajustar o pH ou catalisar reações químicas específicas. Por exemplo, a alcalinização pode facilitar reações que poderiam não ocorrer eficientemente em condições ácidas ou neutras. A síntese de geopolímeros, particularmente o tratamento de

materiais aluminossilicatos com uma solução alcalina, enquadra-se mais precisamente no domínio da alcalinização. De acordo com a perspectiva apresentada por Davidovits [24,30], considerando a reatividade inerente dos aluminossilicatos, o termo alcalinização descreve com precisão esse processo do ponto de vista de uma reação química pura.

No contexto desta proposta de tese, os geopolímeros serão apresentados sob a abordagem de polímeros inorgânicos, os quais são obtidos por reações de policondensação de monômeros minerais, resultando em estruturas tridimensionais macromoleculares (Figura 2.6), amorfas ou semi-cristalinas, constituídas de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados alternativamente, ao compartilhar todos os átomos de oxigênio, e possuindo íons positivos (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+) ocupando posições de balanço de carga (devido à carga negativa associada ao Al^{3+} em posição de coordenação IV) [30,31]. Geopolímeros podem ser representados empiricamente pela fórmula geral $\text{M}_n[-(\text{SiO}_2)_z-\text{AlO}_2]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$, onde M é um cátion alcalino, n é o grau de policondensação e z é relativo à razão molar Si/Al = 1, 2, 3 ou >3 [24,160,161].

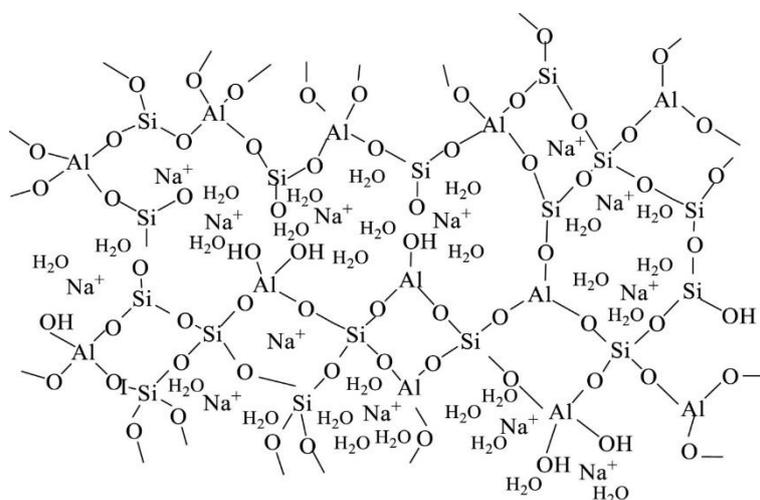


Figura 2.6 – Modelo esquemático da estrutura macromolecular de um geopolímero ilustrando a rede tridimensional formada pela polimerização de espécies inorgânicas reativas derivadas da interação química entre precursores aluminossilicatos e reagentes alcalinos sódicos [169].

2.4.2 Mecanismos de geopolimerização

Neste projeto de tese, os polímeros inorgânicos serão sintetizados via rota alcalina em temperaturas próximas à ambiente. Por esta razão, particularidades dos mecanismos

associado à síntese via rota ácida não serão aqui evidenciados, mas tais dados podem ser encontrados em trabalhos da literatura [170–175].

Avanços em esforços experimentais e computacionais têm sido efetuados a partir de diferentes técnicas e por equipes multidisciplinares nas últimas duas décadas, visando desvendar o processo de síntese de geopolímeros. A direta observação *in situ* desta reação ainda é desafiadora devido à complexa combinação de fatores químico-mecanísticos [30,31,168,176].

Algumas teorias de geopolimerização estão propostas na literatura e resultam da adoção de um conjunto de abordagens metodológicas, incluindo difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão (MET), análises tomográficas, além de tecnologias utilizando luz síncrotron e ferramentas computacionais (modelamento matemático e simulações numéricas) [177–182]. De maneira geral, essas teorias envolvem a dissolução de aluminossilicatos em meio alcalino ($\text{pH} > 10$) e orientação das espécies dissolvidas, seguido por uma reação de policondensação de monômeros $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ e $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$, formando macromoléculas com rede tridimensional (Figuras 2.7 e 2.8) [24,30,31,79,85,162,168,176,183].

O modelo de geopolimerização postulado por Provis [184] (Figura 2.9) trata-se de uma extensão do modelo de Faimon [185] e incorpora: (i) o efeito da oligomerização de silicatos (espécies D) na solução alcalina concentrada; (ii) desvios da estequiometria de oligômeros (espécies O) de 2:1 para uma faixa de valores de razões molares de Si:Al adequadas para a síntese de geopolímeros; (iii) identificação de um produto mineral como o componente aluminossilicato gel (G) do geopolímero; e (iv) inclusão de um caminho de reação secundário que resulta na formação de fases zeolíticas (Z) [178,183].

Este modelo prevê que o uso de precursores metaestáveis e suspensões alcalinas altamente concentradas ($\text{pH} > 10$) introduz dois efeitos: (1) a geopolimerização poderá ocorrer mais rápido; e (2) os produtos de reação deverão constituir fases gelatinosas e zeolíticas [178,183,186]. Na Figura 2.9, a reação adicional em azul representa a conversão de gel em zeólita. No entanto, o modelo não incorpora particularidades desta transformação [186,187], focando apenas nos estágios iniciais da geopolimerização.

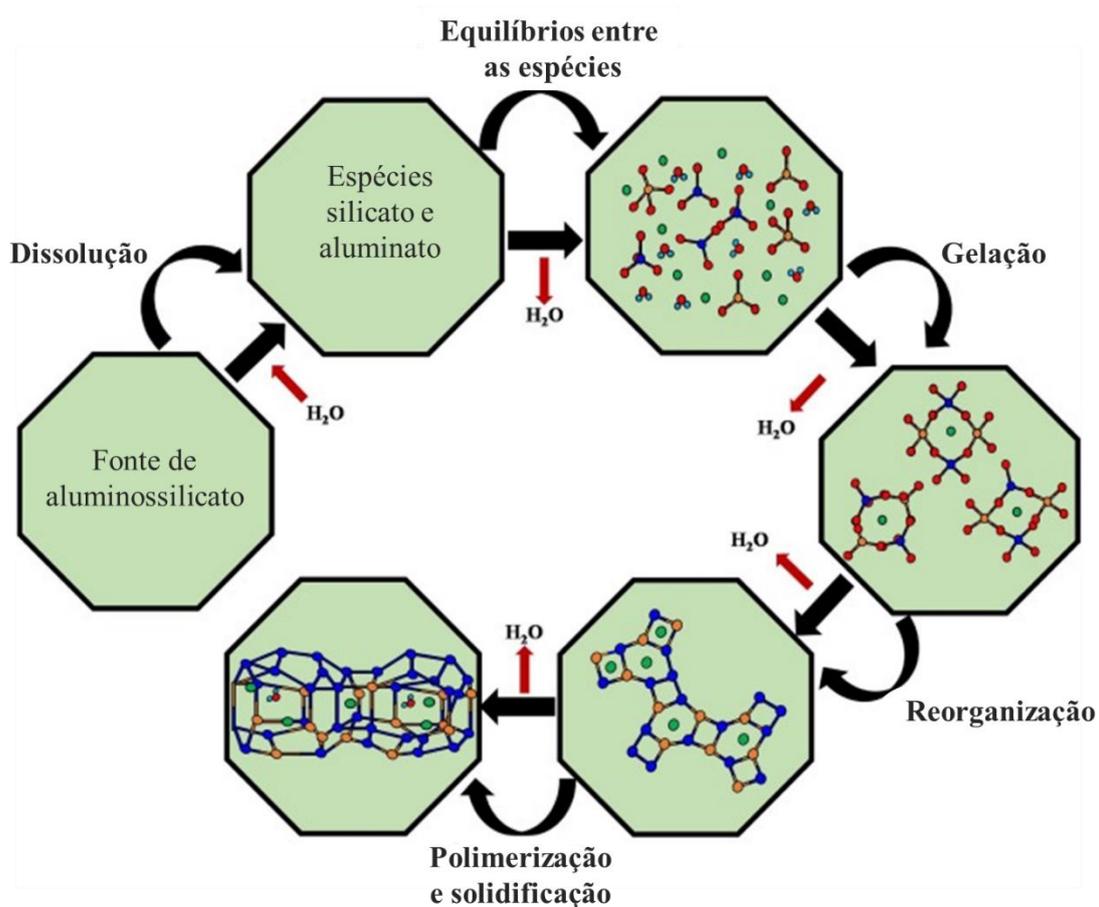


Figura 2.7 – Modelo conceitual do processo de geopolimerização (adaptado de [78,155]).

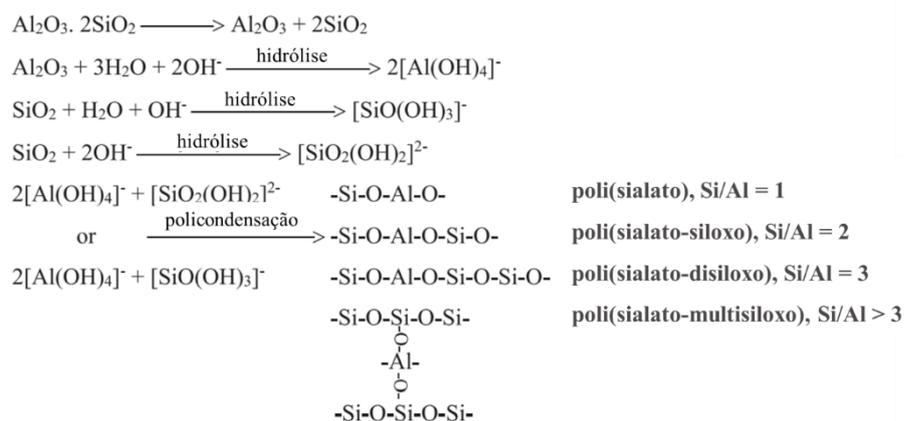


Figura 2.8 – Modelo conceitual generalizado do processo de geopolimerização [78,155].

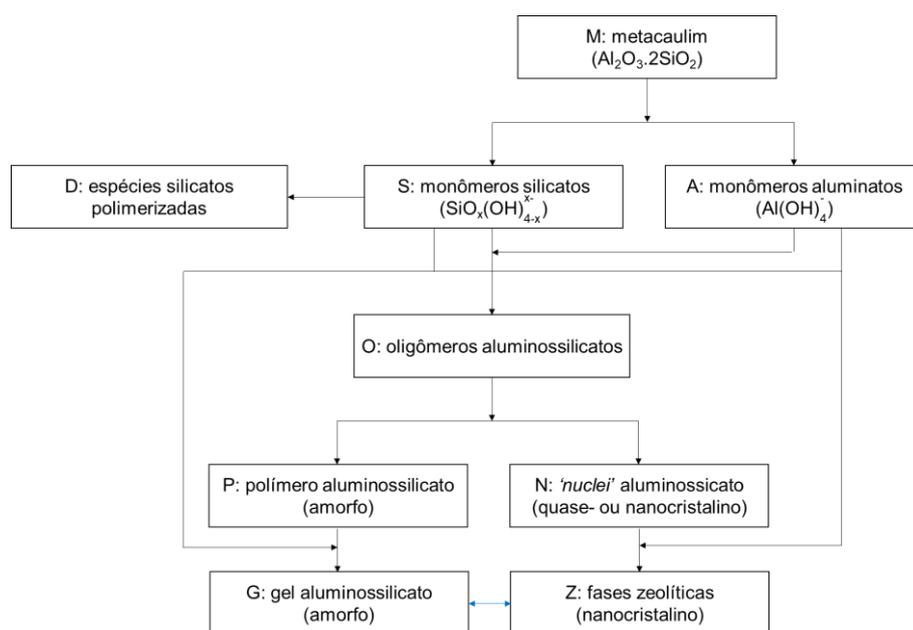


Figura 2.9 – Sequência de reações químicas responsáveis pelo mecanismo de geopolimerização proposto por Provis [178,183,184].

Já o modelo de geopolimerização alcalina proposto por Davidovits é constituído, de maneira geral, por seis etapas: alcalinização (Figura 2.10a), despolimerização de silicatos (Figura 2.10b), formação de gel de oligossilatos (Figura 2.10c), policondensação (Figura 2.10d), reticulação e formação de rede (Figura 2.10e), e solidificação do geopolímero. Em seu livro [30], Davidovits desvenda as particularidades químico-mecanísticas de diferentes tipos de geopolímeros. Aqui será exemplificado o processo de geopolimerização de sistemas baseados em silicatos (Figura 2.10), que começa com a alcalinização e despolimerização da fonte de aluminossilicato, resultando na formação de alumínio tetravalente no grupo lateral silicato $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-(\text{OH})_3-\text{Na}^+$. O grupo silicato pentavalente sofre clivagem, transferindo um elétron do silício para o oxigênio e formando grupos intermediários silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) e siloxo básico ($\text{Si}-\text{O}-$). A formação de grupos silanol $\text{Si}-\text{OH}$ prossegue, e moléculas de ortossilato são isoladas como unidades primárias no processo de geopolimerização. Adicionalmente, o siloxo básico $\text{Si}-\text{O}-$ reage com o cátion alcalino (no caso do exemplo ilustrado na Figura 2.10, o Na^+) para formar uma ligação terminal $\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$. Quando líquidos reagentes contendo fontes de sílica são utilizados, ocorre a condensação entre moléculas de dissiloxato e ortossilato, juntamente com grupos reativos como $\text{Si}-\text{ONa}$, $\text{Si}-\text{OH}$ e hidróxido de alumínio $\text{OH}-\text{Al}$. Isso leva à formação de uma estrutura cíclica ortossilato-dissiloxo,

resultando na liberação de álcali NaOH, que então passa por reações adicionais, conforme descrito na reação. A subsequente etapa leva à formação de uma estrutura do tipo Na-polissialato-dissiloxo, envolvendo a condensação adicional de oligossialatos para formar cadeias poliméricas mais longas, enquanto a reticulação e a formação de rede envolvem a interconexão dessas cadeias para criar uma estrutura macromolecular tridimensional. Por fim, a solidificação do geopolímero refere-se ao processo pelo qual o material de geopolímero se define e solidifica completamente em sua forma final [24,30,79,160,168].

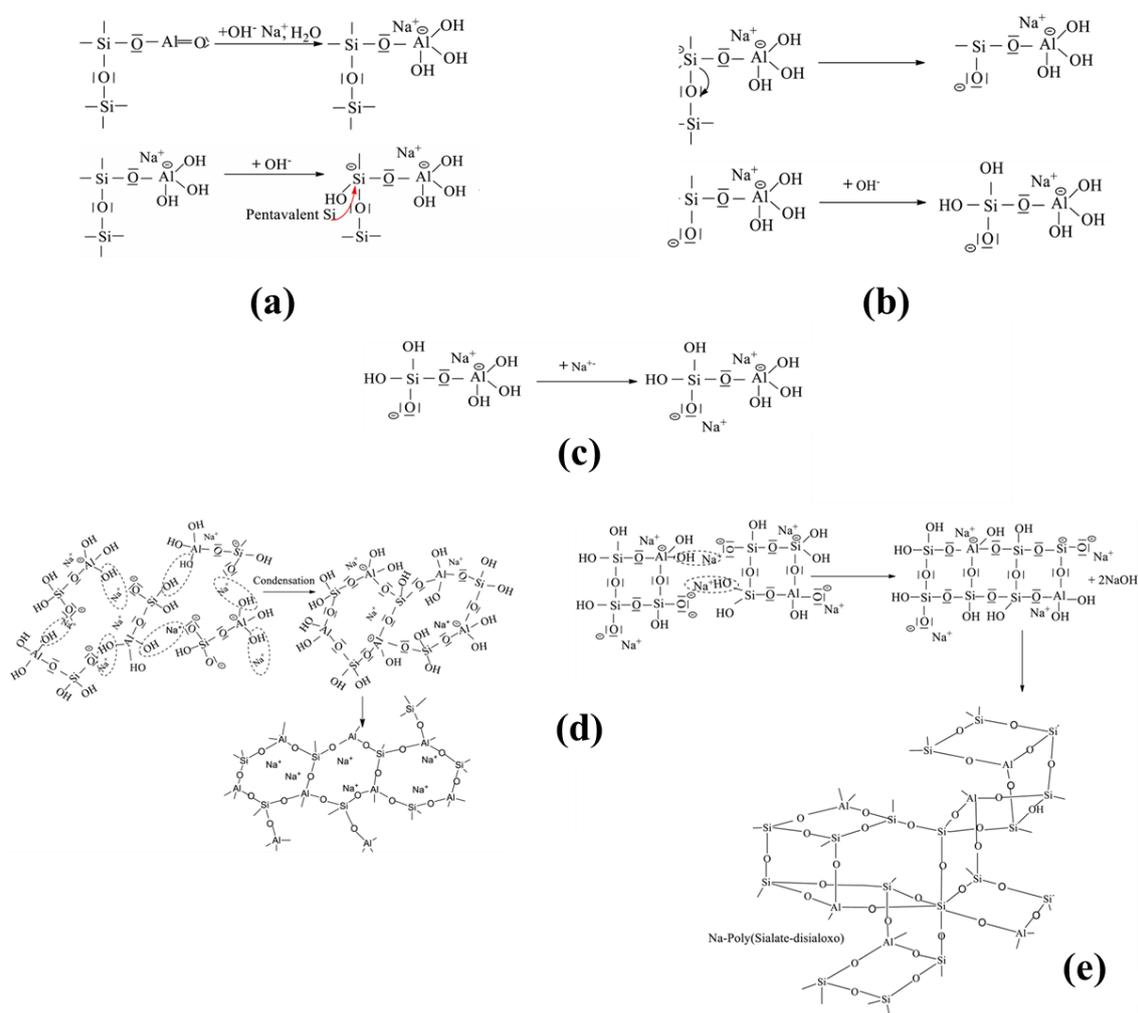


Figura 2.10 – Esquematização do mecanismo de geopolimerização teórico proposto por Davidovits considerando um geopolímero Na-polissialato-dissiloxo (adaptado de [30,168]).

Kriven e colaboradores usaram microscopia eletrônica de transmissão (MET) para investigar a microestrutura de geopolímeros totalmente reagidos do tipo potássio-poli(sialato-siloxo) [188,189]. Verificou-se que as amostras apresentaram microestrutura nanoporosa, semelhante a uma esponja, e consistiam em nanopartículas com dimensões variando de 5 a 15 nm separadas por nanoporosidade, cujas características estão na ordem de 3 a 10 nm (Figura 2.11). Em seguida, as amostras à temperatura ambiente foram aquecidas lentamente ao longo de 4 horas até 1000°C. A microestrutura em nanoescala permaneceu estável após atingir 1000°C e posterior estabilização do forno a aproximadamente 990°C. A difração de área selecionada (SAD) indicou que as regiões totalmente reagidas permaneceram amorfas, não havendo evidência de sinterização ou crescimento de grãos. As nanopartículas representam uma característica distintiva da matriz geopolimérica e suas dimensões sugerem a presença de uma macromolécula de tamanho definido e, portanto, peso molecular definido [24].

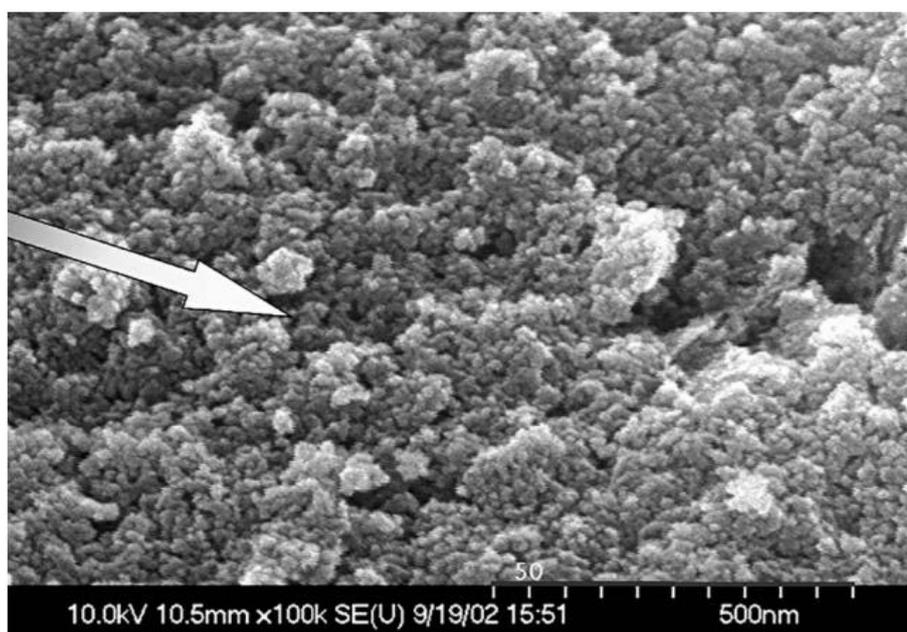


Figura 2.11 – Microestrutura de geopolímeros totalmente reagidos do tipo potássio-poli(sialato-siloxo) [189]. A seta evidencia as nanopartículas com dimensões variando de 5 a 15 nm separadas por nanoporosidade, cujas características estão na ordem de 3 a 10 nm.

2.4.3 Design de sistemas geopoliméricos alcalinos

O completo entendimento das rotas por meio das quais a secagem e o enrijecimento do gel prosseguem após a cura é crítico para o uso de geopolímeros em aplicações específicas, particularmente pelo fato de que o desenvolvimento microestrutural influencia significativamente as propriedades de geopolímeros [78–80]. Tipicamente, o desempenho destes materiais dependem da correlação entre: (1) razão molar $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ do sistema; (2) particularidades das fontes de aluminossilicatos; (3) características dos reagentes alcalinos [78,190–193]; (4) reatividade intrínseca da combinação precursores + reagentes alcalinos no processo de alcalinização [79,194,195]; e (5) condições de síntese e processamento [133,196–198]. Portanto, critérios envolvendo a adequada seleção de materiais e a cuidadosa formulação dos sistemas são um indicativo de como aprimorar as propriedades de geopolímeros.

O precursor de aluminossilicatos desempenha um importante e essencial papel no mecanismo de geopolimerização, no desenvolvimento de propriedades e na definição de potenciais aplicações de polímeros inorgânicos. Este fato suscita a uma relevante discussão: entender o que torna uma matéria-prima adequada para a síntese de geopolímeros [199]. As matérias-primas comumente usadas como precursores são argilas calcinadas (metacaulim), cinzas volantes e escórias metalúrgicas.

Reporta-se sobre a natureza intrínseca e as características destas matérias-primas (composição química, fração amorfa, pureza, tamanho e distribuição de tamanho de partículas, etc.) como fatores-chave na síntese destes materiais [199,200]. Particularmente, a fração amorfa e os cátions de Si e Al disponíveis no sistema governam a reação geopolimérica em meio alcalino. Para tanto, em seleção e elaboração de precursores para geopolimerização, é imprescindível controlar a taxa de dissolução da fase amorfa destes componentes pela solução alcalina.

Nesse sentido, vários tipos de reagentes líquidos alcalinos têm sido empregados para induzir a alcalinização de aluminossilicatos em síntese de geopolímeros. Hidróxidos e silicatos de potássio e sódio são as soluções alcalinas comumente utilizadas [24,85,201]. Componentes alternativos podem incluir carbonatos e aluminatos [202], além de fontes de lítio, rubídio e cério [203,204], mas o uso deles não é bem difundido em síntese de geopolímeros. A busca por novas fontes alcalinas sustentáveis (p.e. cinzas da casca de arroz) tem sido objeto de estudo em pesquisas mais recentes, principalmente pela

possibilidade de evitar o uso de silicato de sódio, devido às contribuições com a emissão de gases estufas associados à sua manufatura [90,205]. Adicionalmente, alguns reagentes, como o hidróxido de potássio, têm a sua aquisição dificultada devido ao custo elevado e a sua comercialização ser controlada pelas forças armadas.

As propriedades químicas e físicas destes componentes contribui com o desenvolvimento das propriedades de geopolímeros sintetizados a partir delas [201,206]. No contexto de processamento, uma das características mais importantes das soluções alcalinas é o calor de dissolução, que domina os efeitos de diluição sobre os sólidos de aluminossilicato. Portanto, tornam-se dependentes da natureza dos precursores, requerendo-se o uso de soluções altamente concentradas para dissolvê-los. A entalpia de dissolução aumenta com o tamanho do cátion alcalino ($\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$) [204]. Em síntese de geopolímeros derivados de aluminossilicatos, o uso de soluções alcalinas baseadas em silicatos geralmente é preferido, uma vez que os monômeros silicatos disponíveis no meio alcalino exercem funções estruturais que determinam o bom desempenho mecânico dos materiais sintetizados [204,206].

A química da sílica é muito complexa. Sítios tetraedrais presentes nas espécies de silicatos são denotados Q^n , onde n é o número de ligações existentes com outros sítios tetraedrais. Então, um monômero $\text{Si}(\text{OH})_4$ é denotado Q^0 e será Q^4 quando estiver completamente coordenado. Em aluminossilicatos, esta notação pode ser estendida para descrever os números de ligações Si-O-Al [204]. No que tange a geopolimerização, o aspecto mais importante da existência de uma distribuição de espécies silicatos é o entendimento de como elas influenciam individualmente neste processo. Zhang et al. reportam que as diferentes unidades de silicatos presentes nos reagentes líquidos alcalinos assumem funções elementares na formação da estrutura durante a síntese de geopolímeros baseados em metacaulim [207].

Adicionalmente, os cátions de metais alcalinos presentes no reagente líquido desempenham um papel crucial no controle e na influência de quase todas as etapas da geopolimerização [187,206,208,209]. Eles influenciam a ordenação de íons e espécies solúveis durante o processo de dissolução, orientam a estrutura durante a consolidação do gel e, por fim, impactam a estrutura molecular dos geopolímeros resultantes. Em teoria, qualquer cátion de metal alcalino ou alcalino-terroso poderia servir como o elemento alcalino em uma reação geopolimérica. No entanto, a maioria dos estudos tem se

concentrado em examinar os efeitos dos íons de sódio e potássio. Em se tratando de aplicações que envolvam elevadas temperaturas, os fenômenos que determinarão a estabilidade térmica de geopolímeros (sinterização, formação de fase líquida e a cristalização do gel geopolimérico em fases cerâmicas) são marcadamente influenciados pela composição química do sistema [49,62,210–212].

2.4.4 Considerações sobre geopolímeros alcalinos baseados em metacaulim

A descoberta de como o metacaulim reage muito bem com soluções de silicatos alcalinos rendeu, em 1979, a primeira patente de sistemas geopoliméricos que utilizam esta matéria-prima como precursor de aluminossilicatos [213]. Desde então, esses sistemas são frequentemente utilizados como modelos de referência para o desenvolvimento de novos materiais, sejam eles derivados de metacaulim ou de novas fontes precursoras de aluminossilicatos [176].

Metacaulim (MK) trata-se de um material complexo obtido por meio da calcinação da caulinita [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], geralmente em torno de 750°C , sendo que a faixa de tratamento térmico pode variar entre $500\text{--}800^\circ\text{C}$ dependendo da pureza e cristalinidade da argila precursora [24,176,214–217]. Em essência, metacaulim consiste em uma estrutura lamelar com camadas alternadas de silicatos e aluminatos, com o silício em coordenação IV e o alumínio em uma mistura de coordenação IV, V e VI [24,176]. Tem-se debatido e especulado a respeito dos papéis desempenhados por cada estado de coordenação do Al em relação à geopolimerização [24], mas é geralmente aceito que a reatividade do metacaulim provém da deformação das ligações da rede induzida pela desidroxilação térmica da caulinita precursora [204,215,218].

A natureza reativa do metacaulim e de sua reação altamente exotérmica em meio alcalino depende tanto da metodologia de calcinação quanto das características da argila caulínica utilizada como fonte (tamanho de partícula, pureza e cristalinidade). Assim, duas ou mais fontes não necessariamente seguirão exatamente os mesmos mecanismos de geopolimerização.

Quanto à síntese de sistemas baseados em metacaulim, as características do ataque alcalino induz dois mecanismos de geopolimerização distintos (Figura 2.12) [24]: (1) etapa 1 – reação envolvendo Na^+ , K^+ , OH^- e diferentes unidades de silicatos na superfície da partícula de MK, resultando em um geopolímero com Si/Al entre 1 e 4; e (2) etapa 2

– reação no interior da partícula de MK entre Na^+ , K^+ e OH^- , formando geopolímero com $\text{Si}/\text{Al} = 1$.

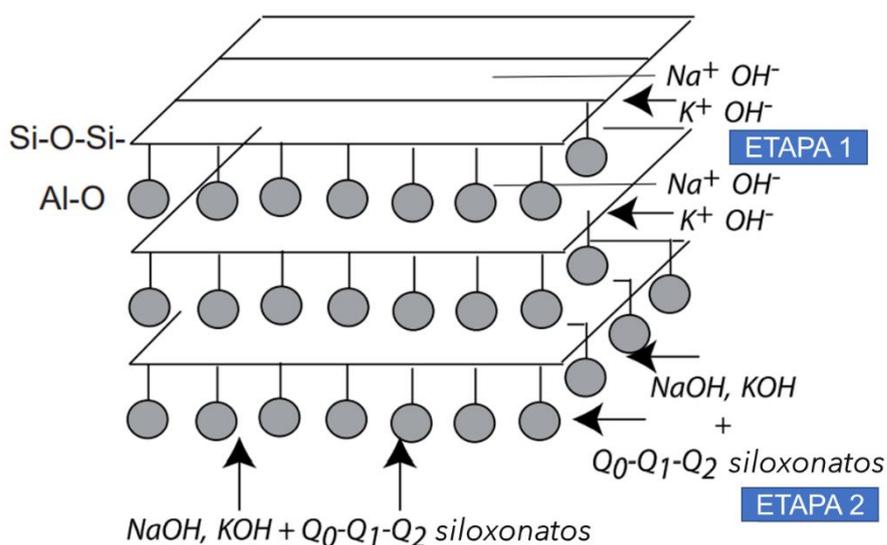


Figura 2.12 – Representação esquemática do ataque químico no metacaulim [24].

Uma característica particular do metacaulim é a sua habilidade estrutural de rearranjar as camadas lamelares, sendo este um importante aspecto para o processo de geopolimerização de sistemas baseados neste precursor [24]. Porém, um dos principais desafios da aplicação de MK-geopolímeros em larga-escala está associado ao fato desta matéria-prima possuir elevada área superficial e partículas na forma de placas, implicando em maior demanda de água para preparar os sistemas [176]. Conseqüentemente, é comum a obtenção de peças com elevada retração e trincamentos, o que requer ajustes durante etapa de elaboração de composições para que seja possível otimizar a síntese sem comprometer o desempenho mecânico dos geopolímeros.

Muitos trabalhos na literatura ainda reportam a obtenção do metacaulim pelo método convencional (calcinação da argila) ao invés de explorar as opções comerciais existentes, dificultando a reprodutibilidade e a comparação das propriedades dos geopolímeros obtidos com resultados de outras pesquisas. Um outro ponto que reforça este argumento é o fato de não haver uma padronização dos procedimentos de calcinação e das condições de síntese empregadas (Tabela 2.9).

Tabela 2.9 – Design de sistemas geopoliméricos derivados de metacaulim e fontes de sódio.

Precursor	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O	CS (MPa)	Condições de cura	Informações adicionais	Ref.
Metastar 402 (Imerys)	3,8	1	11	~75	40°C/20h	Solução alcalina: sílica fundida, NaOH e água deionizada	[133]
Caulim calcinado*	3,5 – 3,8	1,2	10	48	85°C/2h	Solução alcalina: Na ₂ SiO ₃ Testes realizados após a cura.	[219]
MetaMax (BASF)	3	1	11	32,1 37,1	80°C/24h 80°C/48h	Testes realizados 1 dia após a cura.	[220]
Caulim calcinado*	3,02	0,4	7	40	Pré-cura em condições ambiente por 24h + cura em 80°C/24h	Na ₂ SiO ₃ /NaOH = 2,5 Testes realizados 72h após a cura	[221]
MK-700°C/12h	5,5	1	7	34,9	20°C/28dias, HR = 95%	Solução alcalina: NaOH + Na ₂ SiO ₃ SiO ₂ /Na ₂ O = 3,2	[222]
MK-750°C/6h	3 4	0,6 1	10	86 60	70°C/2h	Testes realizados 7 dias após a cura. Solução alcalina: Na ₂ SiO ₃ + NaOH	[223]
MK-750°C/24h	5	1,29	15,1	64	75°C/4h	Solução alcalina: microsílica + NaOH + água deionizada em 75°C. Testes realizados 7 dias após a cura.	[224, 225]
MK-700°C/6h	3,3	0,825	10	48* 52** 49***	65°C/1h	Testes realizados em amostras curadas após: • 24h, •• 48h e ••• 72h.	[169]
MK-750°C/4h	3,8 3,3	1	11	81,6 65,9	70°C/4h + 7 dias em condições ambiente	Solução alcalina: Na ₂ SiO ₃ + microsílica + NaOH.	[226]

CS – resistência à compressão, HR – humidade relativa, *procedimento de pré-processamento não informado

Particularmente, a resistência mecânica de geopolímeros é altamente dependente do teor de sílica. Um aumento na razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ resulta na formação de um maior número de ligações Si-O-Si, as quais são mais fortes que Si-O-Al e Al-O-Al, tornando estes materiais mais resistentes [177]. No entanto, a disponibilidade de espécies de alumínio também é importante e controla certas propriedades, tais como cinética de enrijecimento e resistência a ataque ácido, bem como controla o perfil de desenvolvimento microestrutural que acompanha o desempenho mecânico destes materiais [200]. Assim, as relações ótimas ainda não estão bem estabelecidas, uma vez que outros fatores também contribuem neste aspecto durante a geopolimerização, conforme mencionado anteriormente. Adicionalmente, até o momento, a maioria dos estudos relatou que geopolímeros metacauliníticos preparados com Na^+ possuem maior resistência à compressão do que aqueles contendo K^+ [187,206,208,209]. Embora o KOH seja mais alcalino do que o NaOH, a capacidade do NaOH de liberar monômeros de Si e Al dos aluminossilicatos é significativamente melhor do que a do KOH [187,206,208,209].

Na patente “*Early high-strength mineral polymer*” [227], os inventores sugerem alguns limites estequiométricos que podem ser considerados na formulação de geopolímeros com elevada resistência inicial: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,3-4,5$; $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,8-1,6$; $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,2-0,48$; e $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 10-25$, onde $\text{M} = \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ ou $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$. Com o auxílio dos dados dispostos na Tabela 2.9 para diferentes geopolímeros sódicos metacauliníticos, verifica-se que a resistência à compressão dos sistemas varia marcadamente com os parâmetros composicionais, natureza do precursor e da solução alcalina, bem como das condições de cura. Este último fator, especificamente, tem sido realizado por meio de métodos completamente distintos para acelerar a solidificação do material e promover elevada resistência inicial. Alguns trabalhos adotam procedimentos acessíveis, como alguns apresentados na Tabela 2.9, enquanto outros exploram metodologias complexas e múltiplas etapas (pré-cura, cura, secagem e uso de autoclaves [228]).

Quando desejado aplicar o geopolímero como material resistente ao fogo, torna-se crucial analisar o desempenho térmico dos componentes analisado em escalas micro, meso e macro, as quais refletem sobre a estabilidade químico-estrutural, microestrutural e dimensional do material submetido a altas temperaturas. Conforme abordado em seções prévias, os geopolímeros são geralmente amorfos em condições ambientais e, ao serem

expostos a temperaturas elevadas, eles mantêm sua natureza amorfa ou se transformam em fases cristalinas. Nesse sentido, os materiais projetados devem ser capazes de resistir a alterações volumétricas e fissuras induzidas termicamente, além de manter sua resistência à compressão em temperaturas elevadas. Considerando que tais aspectos são intrínsecos à composição química, a seleção de parâmetros críticos (por exemplo, temperatura de calcinação do caulim, razão Si/Al, proporção reagente alcalino/metacaulim, tipo e concentração de cátion alcalino presente, condições de cura, entre outros) envolvidos na formulação e síntese de sistemas geopoliméricos termoestáveis pode se tornar mais complexa e desafiadora, uma vez que os efeitos de elevadas temperaturas podem ser potencialmente deletérios ao desempenho desses materiais [229–231].

Em estudo prévios, Lahoti e colaboradores [232] reportaram que o desempenho mecânico de composições de geopolímeros metacauliníticos sódicos foi reduzido e apresentaram baixa estabilidade volumétrica após exposição a 300°C, embora as amostras tenham exibido boa estabilidade química em microescala. Observou-se que a formação de trincas induzida pela retração das amostras influenciou o desempenho de geopolímeros com razão molar $\text{Si/Al} \leq 1,50$, enquanto a densificação da matriz foi o fator predominante da resistência mecânica das composições com razão molar $\text{Si/Al} > 1,50$. Além disso, todas as amostras de geopolímero mantiveram sua integridade estrutural mesmo após exposição ao regime de temperatura de 900°C. No entanto, elas apresentaram fissuras severas e redução de resistência à compressão atribuídas à progressiva retração em temperatura elevada. Associado a isso, a recristalização da nefelina durante o tratamento térmico também foi considerada prejudicial para a resistência mecânica por induzir expansão e fissuras na matriz geopolimérica. Dentre as composições avaliadas, aquela contendo razão Si/Al de 1,75 apresentou a maior resistência à compressão (6 MPa) após exposição a 900°C. A Figura 2.13 ilustra o aspecto macroscópico das amostras geopoliméricas, produzidas com diferentes razões molares Si/Al, após os tratamentos térmicos efetuados.



Figura 2.13 – Aspecto macroscópico de amostras de geopolímeros metacauliníticos sódicos, produzidos com diferentes razões molares Si/Al, após submissão a distintos tratamentos térmicos (adaptado de [232]).

Além do controle da razão molar Si/Al, relata-se sobre a influência da alcalinidade inicial na resistência térmica, afirmando que a temperatura de início de cristalização aumenta quando a alcalinidade é reduzida [233]. No entanto, a alcalinidade inicial também determina a taxa de alcalinização e regula o desenvolvimento da resistência à compressão. Por isso, uma concentração ótima de álcali é necessária para obter resistência inicial suficiente e propriedades adequadas após exposição a altas temperaturas [234]. Nesse contexto, o tipo de cátion alcalino (por exemplo, Na^+ , K^+ , Cs^+) também influencia a formação de fases cristalinas (por exemplo, nefelina, kalsilite, leucita, polucita, mulita) em geopolímeros tratados termicamente. No entanto, Duxson e colaboradores [235] reportaram que, independentemente do tipo de álcali (Na^+ , K^+ ou ambos), as quantidades de fases cristalinas formadas diminuíram com o aumento da razão Si/Al do sistema, sendo que a taxa de aquecimento empregada afeta a composição de fases e a estabilidade dimensional dos geopolímeros.

Para aprimorar a estabilidade em macroescala dos geopolímeros metacauliníticos para aplicações estruturais que envolvam elevadas temperaturas, distintas abordagens têm sido amplamente estudadas, incluindo o desenvolvimento de compósitos geopoliméricos reforçados por diferentes agentes, como partículas cerâmicas, fibras orgânica/inorgânicas

e combinação destes [236–239]. Considerando o contexto dessa tese, apenas os principais desenvolvimentos em compósitos geopoliméricos com potencial aplicação em componentes refratários serão abordados nas seções subsequentes.

2.5 Desenvolvimento de compósitos refratários contendo geopolímeros alcalinos à base de metacaulim

Dependendo de sua composição específica (normalmente aquelas contendo baixa razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), os geopolímeros podem exibir uma ampla variedade de propriedades que os tornam adequados como ligantes alternativos para formulações cerâmicas refratárias [50,56,65,66,57–64]. Essa adequação decorre de sua estabilidade térmica e da capacidade de cristalizar em fases cerâmicas refratárias, incluindo, mas não se limitando a nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), leucita (KAlSi_2O_6) e polucita ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) à medida que as temperaturas aumentam [49,51,54,58,67,75,240–243]. A cristalização dessas fases em composições cerâmicas ligadas por geopolímeros está intrinsecamente ligada a atributos específicos tanto da fase de geopolímero quanto do processamento cerâmico. Esses fatores podem incluir: (i) composição química, especialmente as razões Si/Al e Si/M (onde $M = \text{Cs}, \text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{etc.}$); (ii) características e reatividade de precursores aluminossilicatos e reagentes líquidos alcalinos; (iii) teor de ligante geopolimérico e formulação cerâmica; (iv) condições de mistura e cura; (v) redes de geopolímero formadas; (vi) parâmetros de tratamento térmico (temperatura, tempo de espera, taxas de aquecimento e resfriamento); e (vii) reações termoquímicas entre fases de gel e outros componentes da composição cerâmica (por exemplo, partículas finas e ultrafinas, agregados, impurezas, aditivos, agentes modificadores, etc.) durante o aquecimento [50,56,65,66,57–64].

Enquanto a presença de óxidos alcalinos em cerâmicas refratárias é tipicamente controlada para maximizar sua refratariedade e minimizar a formação de uma fase líquida na microestrutura resultante sob condições de trabalho, uma variedade de sistemas geopoliméricos tem sido extensivamente documentada na literatura por seu papel no desenvolvimento de compósitos projetados para aplicações em alta temperatura. Essas aplicações abrangem diferentes abordagens, incluindo combinações de geopolímeros com partículas refratárias, como alumina [39,68,75,244], cordeirita [67,241,245], mulita

[39], cianita [67,246,247]; carbetto de silício [72,248], bem como a manufatura de materiais de construção de alto desempenho, incluindo concretos resistentes ao fogo [38,230,249]. Uma das principais vantagens oferecidas pelo gel geopolimérico é sua capacidade de promover uma forte adesão e ligações interfaciais entre a fase de ligante e a matriz cerâmica. Isso é fundamental para a acomodação de agregados e partículas finas em uma microestrutura densamente compactada [67,75,241]. Além disso, a sinterização viscosa intrínseca às matrizes cerâmicas geopoliméricamente ligadas na faixa de temperatura de 700–1000°C desempenha um papel fundamental no desenvolvimento e densificação da microestrutura. Essa característica contribui significativamente para a obtenção de cerâmicas com notável desempenho termomecânico [67,69,70,72,250].

Um dos primeiros estudos voltados para o uso de geopolímeros para aplicações refratárias foi conduzido, em 2003, por Comrie e Kriven [251]. Os pesquisadores investigaram uma série de seis compósitos de argilas e geopolímero potássico à base de metacaulim como moldes para vazamento de metais fundidos. Fe_2Si fundido foi vertido nos moldes a 1425°C, onde se solidificou e foi ejetado para formar uma peça metálica. Os moldes foram reforçados com partículas de cromo ou tântalo para aprimorar a condutividade térmica e a estabilidade mecânica das peças. O desempenho ideal foi alcançado ao adicionar hectorita à fonte de argila, fibra de carbono às partículas metálicas, e prensando a quente o molde para remover a porosidade. Os autores reportaram que as amostras otimizadas resistiram a múltiplos ciclos de vazamento sem danos significativos.

Ainda considerando aplicações não estruturais, Medri e colaboradores [72] demonstraram o papel fundamental de ligantes geopoliméricos potássicos baseados em metacaulim na estabilidade térmica das tintas refratárias preparadas com 65%-peso de R-SiC [partículas de SiC recristalizado com distribuição bimodal centrada em 150 μm (20%) e 45 μm (80%)], 7%-peso de metacaulim + microssílica, 14%-peso de solução alcalina potássica ($\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 2$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 23$) e 14%-peso de água adicional. Os revestimentos produzidos apresentaram mínima contração durante o aquecimento até 1300°C e 50% mais resistentes à oxidação que o material de referência. Incentivado por esses desenvolvimentos, Medri e Ruffini [248] posteriormente utilizaram as mesmas matérias-primas, além de partículas de β -SiC ($d_{50} = 1,1 \mu\text{m}$), para produzir diferentes tipos de espumas geopoliméricamente ligadas, contendo SiC como componente principal (90%-peso). Os autores observaram que as micro e macroestruturas dos materiais

variaram conforme as morfologias dos pós de SiC utilizados. Além disso, verificou-se que a sílica amorfa presente na superfície nas partículas de SiC contribuiu parcialmente no processo de geopolimerização, facilitando a formação de nanoprecipitados, devido à dissolução da sílica na solução alcalina. Por consequência, a oxidação das espumas produzidas foi antecipada para temperaturas mais baixas (~600°C). Após oxidação prolongada a 1200°C, as amostras apresentaram elevada estabilidade dimensional e a micro e nanoporosidade foram preenchidas por uma fase vítrea.

Chen e colaboradores [241] formularam uma matriz de geopolímero, à base de metacaulim e hidróxido de cério, incorporando 35%-peso de partículas de cordeirita ($d_{50} = 70,8 \mu\text{m}$). As amostras testadas apresentaram melhoria na resistência à compressão (62,5 MPa) após tratamento térmico a 1400°C, o que foi atribuído ao processo de sinterização viscosa e cristalização da fase polucita na microestrutura resultante.

Hemra e Aungkavattana [245] demonstraram o desempenho ao dano por choque térmico de compósitos preparados com 50%-peso de partículas de cordeirita ($d_{50} = 62,8 \mu\text{m}$) incorporados a uma matriz geopolimérica sódica à base de metacaulim (razões molares do sistema: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} = 1$, e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 13$). As amostras analisadas (previamente queimadas a 800°C/2h) apresentaram boa resistência ao choque térmico ao longo de 15 ciclos, onde cada ciclo correspondia à manutenção das amostras a 800°C por 10 min, seguido da exposição dos corpos de prova à temperatura ambiente por mais 10 min. Ao final de 10 ciclos térmicos, as amostras apresentaram cerca de 20% de perda de resistência à compressão (de 24,9 MPa para 19,8 MPa). Análises microscópicas indicaram que a imposição das amostras a ciclos aquecimento-resfriamento introduziu alterações microestruturais nos compósitos (Figura 2.14), caracterizadas pelo aumento na formação de poros e consequente diminuição de densidade (cerca de 16%).

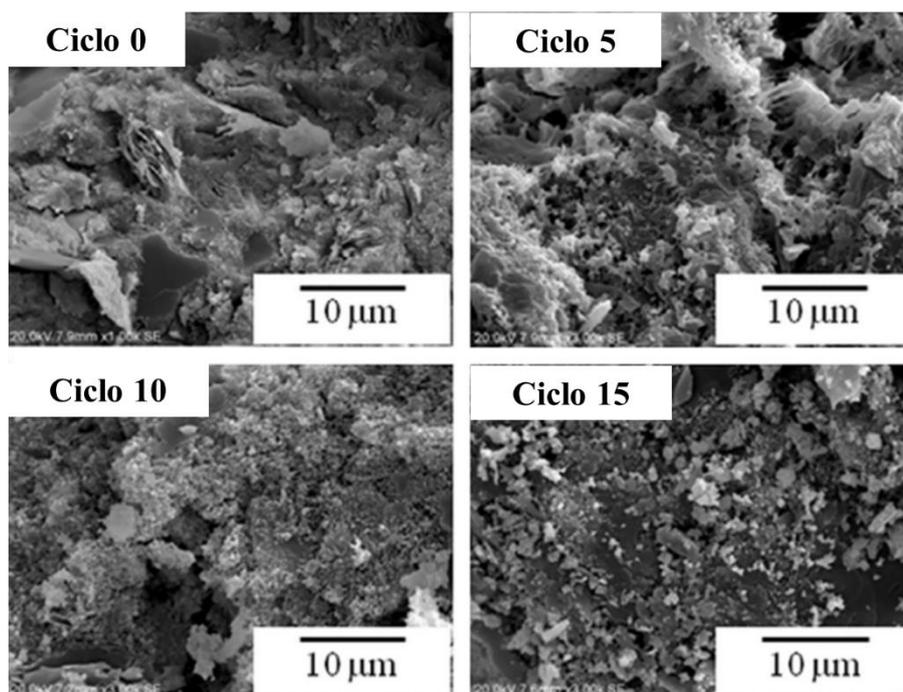


Figura 2.14 – Influência de ciclos térmicos na microestrutura de compósitos refratários preparados com 50%-peso de partículas de cordeirita incorporadas a uma matriz geopolimérica sódica à base de metacaulim [245].

Kutyla e Kriven [75] comprovaram que uma elevada concentração de reforço se mostrou um fator muito importante para compósitos geopoliméricos refratários (Figura 2.15). Os pesquisadores desenvolveram formulações ótimas baseados em uma matriz geopolimérica potássica metacaulinítica (estequiometria do sistema = $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 11H_2O$) contendo 70%-peso de plaquetas de alumina possuindo um diâmetro médio de $\sim 50 \mu m$ e uma razão de aspecto média de 5:1. Essas composições demonstraram estabilidade térmica e mecânica até $1500^\circ C$, não apresentando deformações, fissuras ou perda significativa de resistência mecânica. A resistência à flexão em quatro pontos a temperatura ambiente dessas amostras manteve-se em aproximadamente 20 MPa, independentemente dos tratamentos térmicos. Já as resistências à flexão *in situ* (a $900^\circ C$ e empregando uma taxa de carregamento de $1 \times 10^{-3} s^{-1}$) aumentaram para quase 40 MPa a $600^\circ C$ e permaneceram acima de 20 MPa até aproximadamente $1200^\circ C$.

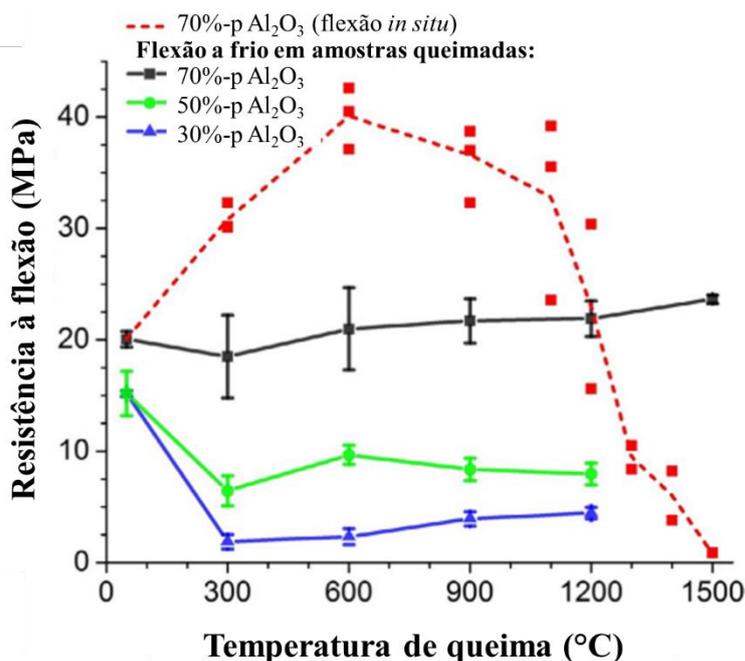


Figura 2.15 – Resistência à flexão em quatro pontos de compostos geopoliméricos refratários incorporando distintos teores de plaquetas de alumina em uma matriz de geopolímero potássico à base de metacaulim (adaptado de [75]).

Trabalhos prévios [49,67,70] do grupo de pesquisa da Profa. Cristina Leonelli, da Universidade de Trento, Itália, contribuíram potencialmente para os avanços em compostos refratários geopoliméricos, introduzindo *insights* significativos para o desenvolvimento de concretos refratários. Djangang e colaboradores [67] avaliaram o desempenho de compostos refratários ligantes geopoliméricos em compostos refratários preparados com partículas de cianita. Nesse estudo, compostos refratários foram produzidos por prensagem uniaxial com pastas geopoliméricas – obtidas utilizando precursores [pós de caulim, bauxita e talco ($d < 80 \mu\text{m}$) combinados em proporções adequadas para alcançar a estequiometria química das fases cordeirita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) e mulita-cordeirita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}:\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)] calcinados a $700^\circ\text{C}/4\text{h}$ e solução alcalina potássica – incorporando até 80%-peso de partículas de cianita ($2 \text{ mm} > d > 100 \mu\text{m}$). As peças produzidas conferindo às peças uma resistência à flexão máxima à temperatura ambiente de 28 MPa. Este último apresentou expansão térmica $<0,5\%$ até 1250°C , o que foi atribuído à transformação do geopolímero em fases cristalinas (mulita, cordeirita e leucita). Essas características comprovaram a boa compatibilidade entre a evolução e o comportamento térmico das fases acomodadas na matriz de cianita. Posteriormente,

Kamseu e colaboradores [70] reportaram observações complementares sobre as transformações macroestruturais dessas composições, confirmando a forte ligação interfacial matriz/agregado e que as partículas de cianita atuam como sítios de nucleação de fases refratárias (cordeirita, kalsilita, mulita, leucita, enstatita). Além disso, evidenciou-se a transformação de poros do gel (tamanho em torno de 0,01 μm) em poros interparticulados e intergranulares devido à cristalização, aprimorando a resistência à flexão dos compósitos refratários de 28 MPa (após 7 dias de cura a 21°C/72h com 50% de umidade relativa) para 40 MPa (após queima a 1250°C/1h), corroborando o aumento do módulo elástico de 9 GPa para 30 GPa.

Moosavi, Asadi e Shoraki [68] buscaram avaliar o efeito da distribuição de tamanho de partículas de alumina tabular – AT [considerando combinações de agregados (3-1 mm e 1-0,5 mm), componentes finos (0,5-0 mm) e ultrafinos (< 40 μm)] na estabilidade térmica de compósitos contendo ligante geopolimérico preparado com metacaulim e solução alcalina à base de microssílica e KOH. A Figura 2.16 apresenta a resistência à flexão e imagens da superfície de fratura dos compósitos avaliados após a etapa de cura (65°C/48h). Analisando criticamente as imagens, evidencia-se potencial limitação na metodologia empregada pelos autores, visando a obtenção de compósitos com microestruturas densamente compactadas sem empregar ferramentas de formulação baseadas em modelos de empacotamento de partículas. A ausência dessas ferramentas limita a adequada utilização das matérias-primas selecionadas e restringe os avanços no desenvolvimento desses materiais. Dentre as composições elaboradas, aquela preparada com 25%-vol. de ligante geopolimérico e 75%-vol. de AT (26,25%-vol. de AT 1-0,5 mm, 26,25%-vol. de AT 0,5-0 mm, e 22,5%-vol. de AT < 45 μm) exibiram o desempenho mais promissor. Quando tais amostras foram expostas a elevadas temperaturas (600-800°C, Figura 2.17), os pesquisadores observaram um aumento significativo no desempenho mecânico alcançado pelos compósitos, devido a presença de fase líquida na microestrutura dos compósitos, que promoveu forte aderência entre os agregados e os componentes da matriz a 1000°C. Ao aumentar a temperatura para 1200°C, a contínua geração de fase líquida, a cristalização de leucita e as partículas de alumina tabular atuaram distintamente, considerando propriedades térmicas intrínsecas, resultando em tensões de sinterização e microfissuras nas peças produzidas, observando-se, inclusive,

fratura transgranular nos agregados de alumina. Este fato comprometeu o desempenho dos compósitos, reduzindo as propriedades mecânicas dos materiais.

	22.80 MPa	34.60 MPa	36.81 MPa	30.20 MPa	52.40 MPa
AT 3-1 mm	24,5%-vol.	26,25%-vol.	26,25%-vol.	-	-
AT 1-0,5 mm	24,5%-vol.	26,25%-vol.	-	26,25%-vol.	26,25%-vol.
AT 0,5-0 mm	21%-vol.	22,5%-vol.	48,75%-vol.	48,75%-vol.	26,25%-vol.
AT < 40 μm	-	-	-	-	22,5%-vol.
Geopolímero	30%-vol.	25%-vol.	25%-vol.	25%-vol.	25%-vol.

Figura 2.16 – Resistência à flexão e fotografias da superfície de fratura de compósitos refratários de matriz geopolimérica potássica à base de metacaulim preparados com alumina tabular (AT) com diferentes tamanhos de partícula. As amostras foram analisadas 15 dias após a etapa de cura conduzida a 65°C/48h (adaptado de [68]).

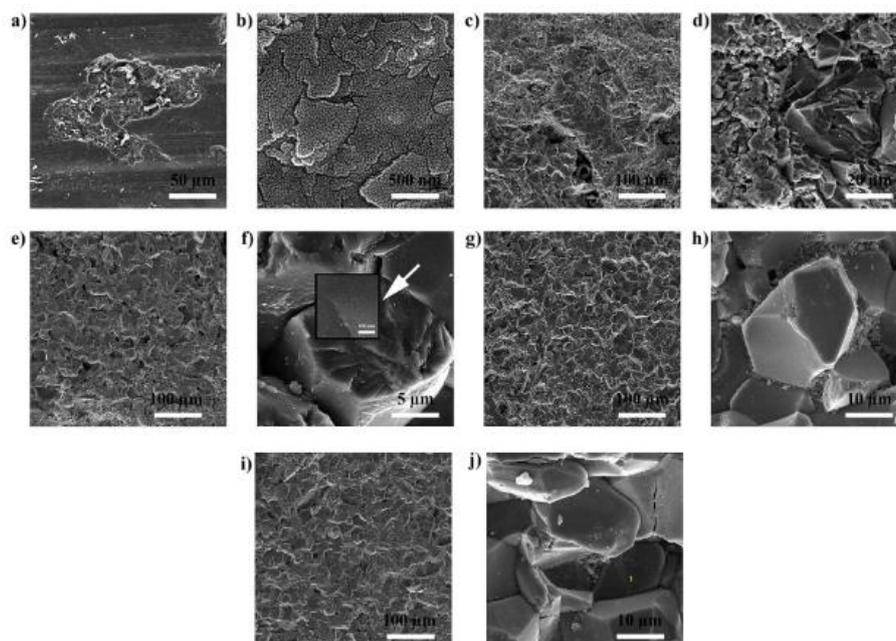


Figura 2.17 – Micrografias obtidas por MEV de um compósito refratários preparado com 25%-vol. de ligante geopolimérico potássico e 75%-vol. de alumina tabular – AT (26,25%-vol. de AT 1-0,5 mm, 26,25%-vol. de AT 0,5-0 mm, e 22,5%-vol. de AT < 45 μm). As amostras foram analisadas antes (a, b) e após tratamentos térmicos a 600°C (c, d), 800°C (e, f), 1000°C (g, h), e 1200°C (i, j). Adaptado de [68].

Muito embora os estudos em tecnologia de geopolímeros tenham avançado ao longo dos anos resultado de uma grande contribuição por parte de pesquisadores da área de química e engenharia civil, ainda há a necessidade de elucidar particularidades do design desses materiais considerando, por exemplo, o uso de ferramentas de formulação avançadas, a seleção criteriosa de matérias-primas, a influência dos ligantes geopolimérico nas características reológicas dos monolíticos, o impacto dos parâmetros de processamento na consolidação e desempenho à verde dos materiais, além do monitoramento da evolução de fases e das transformações microestruturais que determinam o desempenho termoquímico e termomecânico dos refratários. Tendo em vista o uso de ligantes geopoliméricos em aplicações refratárias avançadas, especialmente como potencial alternativa ao uso do cimento de aluminato de cálcio, as práticas e conhecimentos da Ciência e Engenharia de Materiais poderão introduzir novos avanços e potenciais contribuições para direcionar futuros desenvolvimentos.

2.6 Concretos refratários de alta alumina geopoliméricamente ligados

Conforme detalhado na Seção 2.2, no desenvolvimento de concretos refratários avançados, como as composições de monolíticos de alta alumina, o cimento de aluminato de cálcio (CAC) ainda é o sistema ligante amplamente utilizado. Por esta razão, torna-se fundamental que estudos focados na incorporação de ligantes geopoliméricos em formulações complexas de cerâmicas estruturais para alta temperatura adotem abordagens multidisciplinares. Essas abordagens devem permitir a comparação do efeito do tipo de ligante no desempenho de produtos refratários similares. Tal perspectiva é essencial para compreender plenamente as implicações e vantagens dos ligantes geopoliméricos, além de promover avanços significativos na eficiência e na aplicabilidade de composições refratárias inovadoras.

Até o presente momento, e considerando as bases de dados utilizadas (Web of Science, Scopus, Scielo e Google Acadêmico), identificou-se apenas um artigo na literatura (de Beimdieck e colaboradores, publicado em 2018 no periódico *Refractories Worldforum* [22]) abordando o desenvolvimento de concretos de alta alumina contendo ligante geopolímero, incluindo comparações diretas com o CAC e a sílica coloidal. Porém, informações relevantes (por exemplo, tipo e características do ligante geopolimérico e formulação do refratário) foram mantidas em sigilo por estes autores, o

que limitou um melhor entendimento do desempenho desses materiais. O resultado das buscas é uma indicação de que a área é relativamente nova ou subexplorada, o que pode representar tanto um desafio quanto uma oportunidade para novas pesquisas. Esse cenário pode ocorrer devido à natureza altamente especializada do tema, à falta de interesse ou recursos destinados à investigação dessa área, ou simplesmente porque se trata de um campo emergente que ainda não atraiu muita atenção. Independentemente da razão, o uso promissor de geopolímeros na manufatura desses materiais e a escassez de estudos podem motivar pesquisadores a preencher essa lacuna, contribuindo com novos *insights* e expandindo o conhecimento disponível.

Beimdiek e colaboradores [22] relataram que as formulações investigadas (à base de bauxita e contendo 75%-peso de Al_2O_3) exibiram diversas características notáveis frente a composições similares preparadas com baixo teor de CAC, destacando: (i) a ausência de água quimicamente ligada, garantindo permeabilidade suficiente para adotar cronogramas de secagem mais rápidos e seguros (Figura 2.18); (ii) resistência mecânica a quente robusta com uma baixa variação de propriedades entre 1000°C e 1400°C (módulo de ruptura a quente variando entre 5-20 MPa); (iii) a capacidade de absorver tensões mecânicas devido ao seu comportamento termoelástico; e (iv) alta resistência química, como evidenciado pela ausência de reações quando as amostras foram expostas a uma solução aquosa ácida (99% de H_2SO_4) a $\text{pH} = 0$ e 20°C por 7 dias; e (v) vida útil prolongada. Além disso, os autores observaram deformação exclusivamente nas amostras analisadas durante testes de refratariedade sob carga em temperaturas acima de 1400°C .

Adicionalmente, o desempenho aprimorado dos concretos geopoliméricos em áreas submetidas a tensões mecânicas e termomecânicas foi comprovado por instalações no *nose ring* e na saída do forno rotativo de uma fábrica de cimento (Figura 2.19). As fotografias foram capturadas após 7 meses (Figura 2.19a) e 9 meses (Figura 2.19b), sendo que o tempo de uso total destes refratários foi superior a 2 anos e mais de 1,5 anos, respectivamente, superando a vida útil típica das instalações em mais de 3 meses. Os autores justificam a durabilidade otimizada pela maior resistência mecânica dos concretos sem cimento e a vantajosa capacidade desses materiais de acomodar tensões termomecânicas [22].

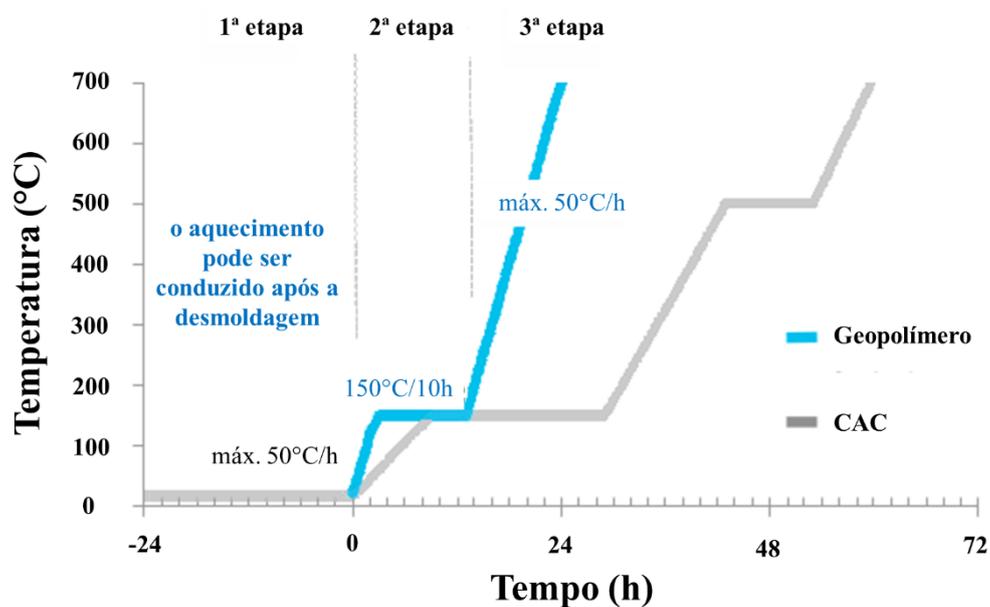


Figura 2.18 – Procedimentos de secagem típicos para concretos refratários de alta alumina preparados com ligante geopolimérico ou com baixo teor de cimento de aluminato de cálcio (adaptado de [22]).



Figura 2.19 – Aspecto do revestimento em concreto refratário de alta alumina geopolimericamente ligado aplicados instalados em zonas de um forno rotativo de uma indústria de cimento, após (a) 7 meses e (b) 9 meses (adaptado de [22]).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos os procedimentos experimentais utilizados para alcançar os objetivos propostos. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma geral do trabalho, o qual esquematiza de forma visual as etapas do estudo.

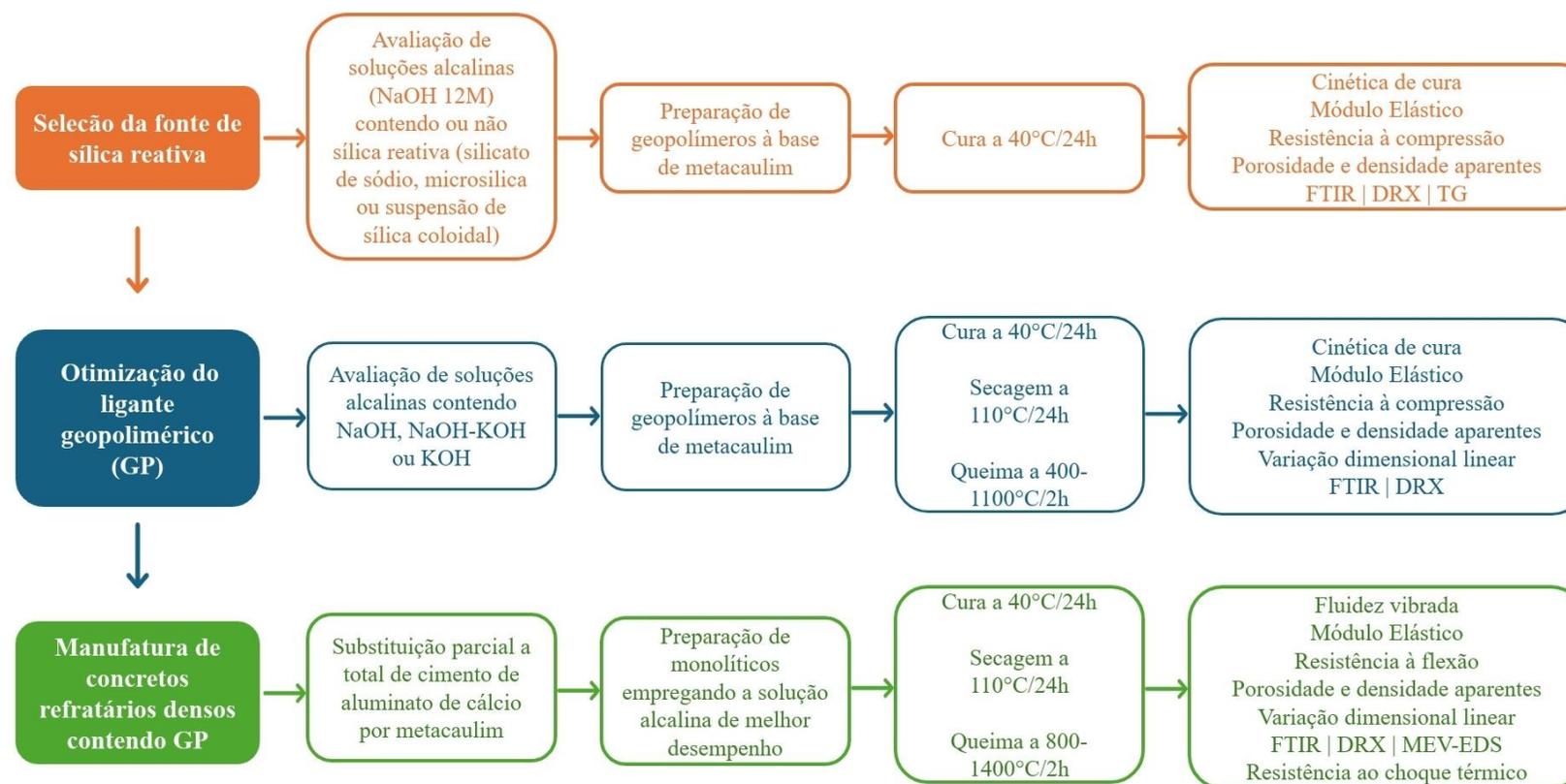


Figura 3.1 – Fluxograma abrangente das principais etapas de pesquisa realizadas neste estudo.

3.1 Efeito das fontes de sílica reativa no desenvolvimento de ligantes geopoliméricos à base de metacaulim

3.1.1 Seleção de matérias-primas, design composicional e síntese

Metacaulim (MK, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1,43$) foi selecionado como o precursor dos sistemas geopoliméricos estudados nesta tese. Nesse sentido, um caulim comercial (Caulim Coloidal Branco, MCP40, Minasolo, Brasil, Tabela 3.1) foi tratado termicamente em mufla (Forno N° 16/2013, Capacidade FL 1300/20, INTI, Brasil) a 800°C por 2h, utilizando uma taxa de aquecimento de 2°C por minuto. Este tratamento teve como objetivo a obtenção da metacaulinita, uma importante fase metaestável amorfa e reativa para o processo de geopolimerização. O caulim calcinado apresentou características essencialmente amorfas (~80-85%) quando analisado por difração de raios X (DRX, perfil difratométrico está exibido na Seção 4.1.3) e, também, alguns poucos picos de baixa intensidade relativos as fases muscovita e quartzo.

Tabela 3.1 – Composição química (%-peso) do caulim calcinado a 800°C/2h.

SiO₂	Al₂O₃	Na₂O	K₂O	Outros	ρ (g.cm⁻³)	d₅₀ (µm)	PF*
44,8	53,3	-	1,13	0,77	2,59	6,87	1,12

* Perda ao fogo até 1000°C

Distintos reagentes líquidos alcalinos (RLAs) foram elaborados considerando os seguintes valores de razões molares como parâmetros fixos: $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,4$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$. Para esse propósito, uma solução aquosa 12M de NaOH foi misturada com diferentes fontes de sílica reativa: (i) silicato de sódio sólido [$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,28$ -2,4%-peso, Êxodo Científica, Brasil]; (ii) microssílica [$\text{SiO}_2 = 97\%$ -peso, 971U, Elkem, Noruega]; e (iii) suspensão de sílica coloidal do tipo aniônica [$\text{SiO}_2 = 40\%$ -peso, $\text{Na}_2\text{O} = 0,5\%$ -peso, área superficial das partículas = 250 m².g⁻¹, pH = 10,4, densidade = 1,3 g.cm⁻³, viscosidade = 19 mPa.s, Levasil CS40-125, Nouryon, Brasil].

No preparo dos RLAs, inicialmente a fonte de sílica (líquida ou em pó) foi adicionada à solução aquosa de NaOH previamente preparada. Os componentes foram combinados em um misturador mecânico de bancada (Fisatom 713D, 7lab, Brasil) por aproximadamente 5h, até que a sílica estivesse completamente dissolvida e um líquido

límpido e homogêneo fosse obtido. Os reagentes confeccionados foram reservados por pelo menos 24h antecedentes ao seu uso.



Figura 3.2 – Esquemática das etapas de preparação dos reagentes alcalinos líquidos. Parte dos itens ilustrativos utilizados na imagem foram disponibilizados e/ou construídos em www.biorender.com.

A Tabela 3.2 exibe as quatro composições de geopolímeros alcalinos baseados em metacaulim e avaliadas, nas quais o tipo de RLA foi a variável dependente. Com o intuito de identificar e entender o efeito das fontes de sílica dissolvida, contidas no RLA, nas propriedades das pastas geopoliméricas, uma composição de referência (sem fonte de sílica reativa) foi também preparada e seu desempenho foi comparado aos dos demais sistemas avaliados. Adicionalmente, a Figura 3.3 apresenta um fluxograma que delinea os passos metodológicos adotados nesta etapa do estudo.

Tabela 3.2 – Sistemas geopoliméricos à base de metacaulim preparados com diferentes soluções alcalinas.

Composições	Precursor	Soluções alcalinas
GP-ref.	Metacaulim	NaOH 12M
GP-SS		NaOH 12M + silicato de sódio
GP-MS		NaOH 12M + fumo de sílica
GP-CS		NaOH 12M + sílica coloidal

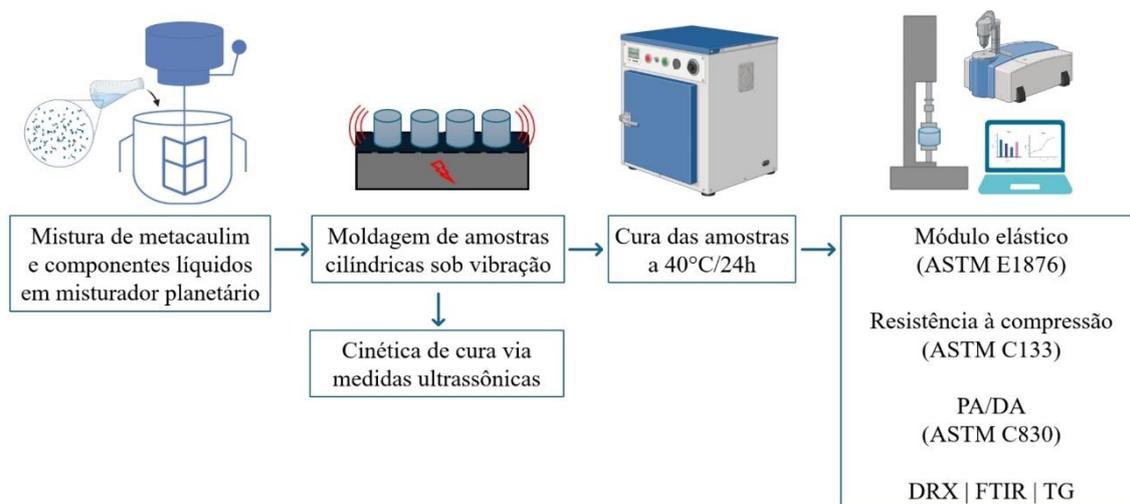


Figura 3.3 – Esquematisação das etapas de síntese, processamento e caracterização de geopolímeros metacauliníticos preparados com diferentes soluções alcalinas. Parte dos itens ilustrativos utilizados na imagem foram disponibilizados e/ou construídos em www.biorender.com.

Na síntese dos geopolímeros, fixou-se a razão mássica RLA/MK igual a 0,7. O processamento das pastas foi efetuado mediante o uso de um misturador de alta energia (Solotest, Brasil) de acordo com o seguinte protocolo: (i) incorporação do RLA ao MK; (ii) etapa de mistura preliminar em baixa velocidade de rotação por 1 minuto; e (iii) etapa de mistura final em maior velocidade de rotação por 5 minutos, obtendo-se uma pasta viscosa e homogênea. Uma quantidade extra de água destilada (20%-peso em relação ao MK) foi requerida para ajustar a trabalhabilidade das misturas. Trabalhos prévios [252–254] reportaram a obtenção de geopolímeros com bom desempenho mecânico quando preparados com uma razão líquido/sólido igual a 0,9, a depender das particularidades dos componentes selecionados.

Após a etapa de mistura, as pastas geopoliméricas foram vertidas em moldes de diferentes geometrias e dimensões e mantidas sob vibração por 1 minuto. Preparadas as amostras, estas foram seladas com plástico filme (com o propósito de evitar o surgimento de trincas superficiais nas peças) e mantidas em estufa (Quimis[®], Brasil) a 40°C por 24h.

3.1.2 Caracterização de geopolímeros

3.1.2.1 Cinética de cura

O comportamento de cura e a cinética de enrijecimento das pastas geopoliméricas foram monitorados a partir do monitoramento da propagação de ondas ultrassônicas através de amostras cilíndricas. Nesta etapa, utilizou-se o equipamento Ultrasonic Measuring Test System IP-8 (Figura 3.4), onde as pastas foram vertidas em moldes cilíndricos de silicone (50 mm x 50 mm) e dois transdutores foram acoplados a este conjunto para permitir a coleta dos dados. Durante as análises, a temperatura ambiente ($\sim 22^{\circ}\text{C}$), a velocidade de propagação de ondas ultrassônicas (m/s) nos materiais preparados foi medida, amplificada e convertida por um software em comunicação com o equipamento. A partir dos dados gerados, analisou-se o perfil de solidificação das composições elaboradas em função do tempo (24h).

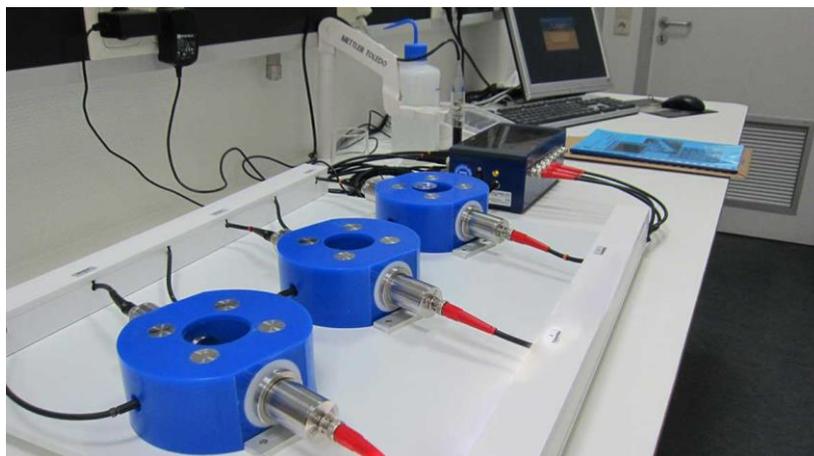


Figura 3.4 – Equipamento de medidas ultrassônicas utilizado para o monitoramento da cinética de cura os sistemas geopoliméricos avaliados. Fonte: www.ultratest.de

Embora essa técnica de caracterização de materiais seja comumente empregada no desenvolvimento de refratários avançados, o seu uso neste estudo é inovador para geopolímeros. Em geral, tais propriedades destes ligantes são amplamente avaliadas mediante abordagens convencionais, como testes de Vicat ou medidas de resistência elétrica. No entanto, esse procedimento escolhido oferece uma combinação de precisão e sensibilidade que pode revelar o impacto das fontes de sílica na cinética de cura dos

sistemas em estudo. Além disso, tal aplicação permite *insights* adicionais sobre estrutura, composição e propriedades, quando associada a metodologias complementares, potencializando os avanços na síntese de geopolímeros com propriedades aprimoradas para diversas áreas da pesquisa e da indústria.

3.1.2.2 Propriedades físico-mecânicas

A determinação da resistência mecânica à verde dos geopolímeros obtidos após a etapa de cura a 40°C por 24h foi efetuada por meio do ensaio de compressão uniaxial a temperatura ambiente, em conformidade com a norma ASTM C133-97. Para cada composição estudada, moldaram-se cinco amostras cilíndricas (40 mm x 40 mm) e o experimento foi conduzido em uma máquina universal de ensaios EMIC (Linha DL10000, célula de carga de 100 kN_{máx}) e o módulo de ruptura (RC) calculado segundo a Equação 3.1, correlacionando carga de ruptura – F_{máx} (N) e diâmetro do corpo-de-prova – D (mm).

$$RC \text{ (MPa)} = \frac{4F_{\text{máx}}}{\pi D^2} \quad (3.1)$$

Medidas de porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA) foram conduzidas baseando-se no princípio de Arquimedes e de acordo com a norma ASTM C830-00, utilizando água ($\rho = 0,997 \text{ g.cm}^{-3}$) como líquido de imersão. Com o auxílio de uma balança digital de alta precisão, inicialmente, coletou-se a massa seca (M_s) das amostras. Após imersão em água durante 24 h, foram medidas a massa imersa (M_i) e úmida (M_u) dos corpos de prova, sendo calculadas as propriedades físicas PA e DA segundo as Equações 3.2 e 3.3, respectivamente.

$$PA \text{ (\%)} = \left(\frac{M_u - M_i}{M_u - M_s} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

$$DA \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} = \left(\frac{M_s}{M_u - M_i} \right) \times \rho_{\text{água}} \quad (3.3)$$

Para complementar o conjunto de propriedades físico-mecânicas dos sistemas geopoliméricos avaliados, a evolução do módulo elástico (E) das peças produzidas foi monitorada em função do tempo (1, 4, 8, 12 e 16 dias após a cura a 40°C/24h) empregando o equipamento Sonelastic® (ATCP Engenharia Física, Brasil). Este dispositivo baseia-se na técnica de excitação por impulso (ASTM E1876) para a caracterização não destrutiva e acurada de propriedades elásticas de materiais. Nesta abordagem, a amostra é excitada no modo flexural e o correspondente espectro de vibração é gerado com o auxílio de transdutores piezelétricos. O valor de E é, portanto, calculado por um software por meio da Equação 3.4 [255], que correlaciona a frequência de vibração flexural – f (Hz), e massa – m (g), comprimento – l (mm), espessura – h (mm), e largura – b (mm). Ainda, um fator de correção (T₁) é considerado no cálculo [255].

$$E \text{ (GPa)} = 0,9465 \left(\frac{mf^2}{b} \right) \left(\frac{l^3}{h^3} \right) T_1 \quad (3.4)$$

Ressalta-se que a técnica de excitação por impulso é pouco explorada na área de geopolímeros. No entanto, essa ferramenta pode introduzir relevantes contribuições que se somam aos avanços destinados ao desenvolvimento desses materiais. Considerando que o módulo elástico está relacionado às características estruturais (i.e., tipos de ligações químicas), microestruturais (por exemplo, composição e distribuição de fases, e presença de defeitos) e macroestruturais (i.e., acabamento superficial das peças), esta ferramenta pode auxiliar no entendimento da influência das particularidades de síntese e do sistema sobre o processo de geopolimerização e formação/transformação de fases que determinam o desempenho de geopolímeros.

Ainda, amostras curadas da composição de referência e daquela contendo a fonte de sílica reativa que apresentou o melhor desempenho mecânico à verde foram selecionadas para investigação após secagem a 110°C/24h e queima conduzida a 200°C, 400°C, 600°C, 800°C ou 1000°C por 5h horas, empregando-se uma taxa de aquecimento e resfriamento de 2°C/min. Além dos testes físico-mecânicos supracitados, medidas da variação linear dimensional (VLD) de amostras prismáticas (150 mm x 25 mm x 25 mm) tratadas termicamente foram efetuadas com base na norma ASTM C113-14 e Equação

3.5 Para isso, analisou-se os comprimentos inicial (L_i) e final (L_f) das amostras obtidas antes e após os tratamentos térmicos, respectivamente.

$$\text{VLD (\%)} = \frac{L_f - L_i}{L_i} \times 100 \quad (3.5)$$

Ademais, a distribuição dos tamanhos de poros do ligante geopolimérico que apresentou o melhor desempenho mecânico à verde foi também avaliada após as etapas de cura (40°C/24h) e queima (200-1000 °C/5h) utilizando a técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM). Os testes foram realizados em um porosímetro Aminco (modelo 5-7118, American Instrument Company), utilizando uma faixa de pressão de 0 a 5000 psi e amostras com aproximadamente 3 mm de diâmetro. Os resultados foram apresentados em termos da faixa de valores de tamanho médio de poros (d_{50}).

3.1.2.3 Análise estrutural e de fases

Visando compreender a influência do processo de geopolimerização e a consequente formação/transformação de fases nas propriedades físico-mecânicas dos sistemas geopoliméricos avaliados, as técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR) foram selecionadas para analisar as características estruturais de amostras obtidas após a etapa de cura (40°C/24h) e tratamentos térmicos (110°C/24h e 200-1000°C/5h). As amostras foram maceradas com o auxílio de almofariz e pistilo. Alíquotas dos pós obtidos e passantes em peneira de malha #200 foram reservadas para as análises.

A DRX foi efetuada em um equipamento Bruker D8 Focus, empregando radiação $\text{CuK}\alpha$ [$\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$], filtro de níquel, 40 mA, 40 mV e passo = 0,02°. A FTIR foi conduzida em um espectrômetro PerkinElmer Spectrum 3 assessorado pela técnica de refletância total atenuada (ATR), considerando faixa espectral compreendida entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , 20 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

3.1.2.4 Análise termogravimétrica

Análise termogravimétrica (TG) foi realizada para determinar as taxas de evaporação de água a partir de perfis de perda de massa sob aquecimento controlado e

prever riscos associados ao comprometimento estrutural de geopolímeros sobre condições específicas de aquecimento. Ressalta-se que a água não possui função estrutural em geopolímeros, encontrando-se fisicamente adsorvida na superfície de partículas e presente em vazios microestruturais [256]. No entanto, a depender do sistema, relata-se sobre a eventual formação de compostos hidratados, tais como as zeólitas [179,257], sendo a TG a técnica mais adequada para detectar as zonas de decomposição dessas fases (quando coexistem com o gel geopolimérico).

Este experimento foi conduzido em equipamento Netzsch STA 449F3 mediante o aquecimento de amostras pulverizadas de geopoliméricos curados. Na execução do ensaio, considerou-se a avaliação de composições selecionadas (GP-ref. e aquela de melhor desempenho mecânico preparada com solução alcalina contendo fonte de sílica reativa). As amostras foram analisadas a partir da temperatura ambiente até 1000°C, em atmosfera de ar sintético e utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.2 Design de ligantes geopoliméricos para altas temperaturas

Nesta fase do estudo, a composição geopolimérica com o melhor desempenho físico-mecânico à verde foi selecionada: a GP-CS. Em seguida, foi empreendida uma investigação detalhada visando otimizar a solução alcalina preparada com a suspensão de sílica coloidal. O objetivo principal consistia em desenvolver geopolímeros metacauliníticos que apresentassem uma estabilidade térmica adequada para suportar aplicações em temperaturas da ordem de 400°C e 1100°C.

3.2.1 Formulação e caracterização de líquidos reagentes alcalinos

Os reagentes líquidos alcalinos (RLAs) foram projetados considerando as seguintes razões molares: $\text{SiO}_2/\text{M} \approx 1,4$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{M} \approx 15$ (onde $\text{M} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$). No preparo dos RLAs, inicialmente, pellets de NaOH (NR-00660, Nox, Brasil) e/ou KOH (HP04378RA, Êxodo Científica, Brasil) foram dissolvidos em quantidade de água destilada adequada para alcançar a estequiometria fixada. Após 24 horas, a suspensão de sílica coloidal (Levasil CS40-125, Nouryon, Brasil) e a solução aquosa preparada foram misturadas mecanicamente até a obtenção de um líquido homogêneo e transparente. Nesta etapa do estudo, três soluções alcalinas foram elaboradas, considerando a razão molar

$K_2O/(Na_2O + K_2O)$ igual a 0, 0,5 e 1. Assim, os RLAs se diferenciaram apenas pelo tipo de cátion alcalino: (i) Na^+ , (ii) $Na^+ + K^+$, e (iii) K^+ , respectivamente.

As propriedades físicas e estruturais dos LRAs projetados foram investigadas a partir de uma variedade de técnicas analíticas. Medidas de viscosidade foram realizadas utilizando equipamento Brookfield (modelo DV-II+ Pro), empregando o spindle 63 e considerando uma etapa de mistura a 60 rpm por 5 minutos. A densidade dos líquidos foi calculada a partir da relação massa/volume, utilizando uma proveta graduada de 10 ml como recipiente com volume conhecido. Para complementar os dados, análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier assistida por refletância total atenuada (ATR-FTIR) foram realizadas em alíquotas dos LRAs para identificar a possível interação entre as partículas de sílica coloidal com os cátions alcalinos (Na^+ , K^+ ou ambos). Os espectros de ATR-FTIR foram obtidos segundo o procedimento descrito na Seção 3.1.2.3.

3.2.2 Síntese e caracterização de ligantes geopoliméricos obtidos após a etapa de cura

Na preparação dos geopolímeros, cada solução alcalina elaborada foi adicionada ao metacaulim (MK) com uma razão mássica LRA/MK fixa de 0,9, resultando em um sistema não estequiométrico [$Al_2O_3/(Na_2O + K_2O) \neq 1$] e com baixa razão molar SiO_2/Al_2O_3 : $0,41(Na_2O + K_2O)-Al_2O_3-2,07SiO_2-6,48H_2O$. O procedimento de mistura foi conduzido em um misturador planetário (Solotest, Brasil) de acordo com o protocolo estabelecido na Seção 3.1.1. As misturas foram então vertidas em moldes poliméricos ou metálicos com diferentes geometrias, sendo eles cilíndricos (40 mm x 40 mm) ou prismáticos (150 mm x 25 mm x 25 mm). Posteriormente, as amostras foram mantidas sob vibração por 2 minutos, seladas com filme plástico e curadas a 40°C por 12h. A Figura 3.5 apresenta um fluxograma que delinea os passos metodológicos adotados nesta etapa.

A influência do tipo de cátion alcalino nas propriedades físicas e mecânicas dos geopolímeros produzidos foi verificada por uma variedade de experimentos, incluindo: (i) monitoramento da cinética de cura via velocidade ultrassônica em função do tempo; (ii) medidas de módulo elástico em função do tempo (1, 4, 8, 12 e 16 dias após a etapa de cura); (iii) testes de resistência à compressão; e (iv) ensaios de porosidade aparente e densidade aparente. Análises de difração de raios X (DRX) e espectroscopia no

infravermelho com transformada de Fourier assessorada por refletância total atenuada (ATR-FTIR) foram também efetuadas para complementar os dados obtidos. Todos os procedimentos foram conduzidos de acordo com os protocolos descritos na Seção 3.1.2.

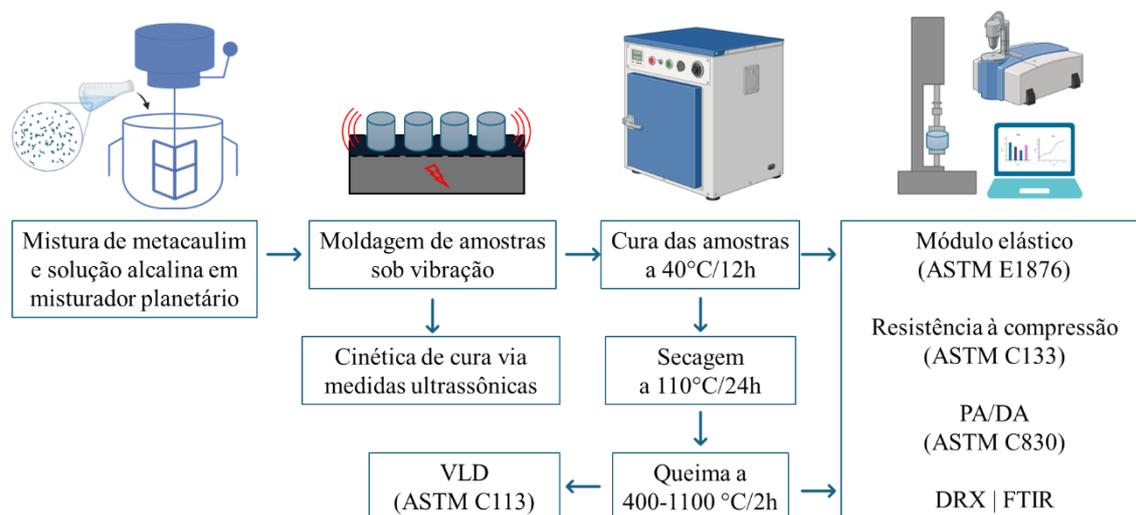


Figura 3.5 – Esquematização das etapas de síntese, processamento e caracterização de geopolímeros metacauliníticos preparados com soluções alcalinas baseadas em suspensão de sílica coloidal e diferentes fontes alcalinas (NaOH, NaOH-KOH ou KOH). Parte dos itens ilustrativos utilizados na imagem foram disponibilizados e/ou construídos em www.biorender.com.

3.2.3 Investigação das propriedades dos ligantes geopoliméricos obtidos após tratamentos térmicos

Amostras de geopolímeros curados a 40°C/12h foram secas a temperatura ambiente por mais 12h e então submetidas a queima a 400°C, 800°C ou 1100 °C por 2 horas. Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno elétrico de laboratório, com taxa de aquecimento e resfriamento de 2 °C/min. Medidas de resistência à compressão, módulo de Young, porosidade aparente, densidade aparente e variação linear dimensional dos materiais queimados foram determinadas seguindo os mesmos procedimentos descritos na Seção 3.1.2.2.

Para complementar os resultados, as técnicas de DRX e ATR-FTIR foram selecionadas para analisar a influência do tipo de cátion alcalino na evolução estrutural e

as transformações de fase em função da temperatura dos geopolímeros após os tratamentos térmicos efetuados (de 400 a 1100 °C/2h).

3.3 Avaliação da substituição de cimento de aluminato de cálcio por ligante geopolimérico em concretos refratários aluminosos

Baseado nos resultados obtidos neste estudo, verificou-se que o geopolímero metacaulínítico preparado com o reagente líquido alcalino sódico (Na-LRA, produzido com a mistura de suspensão de sílica coloidal e NaOH) foi a opção mais promissora para atuar como ligante em sistemas refratários. Por esta razão, nesta etapa foi selecionado este ligante para incorporação em concretos refratários vibrados de alta alumina. A Figura 3.6 apresenta um fluxograma que delinea os passos metodológicos selecionados para a condução desta etapa.

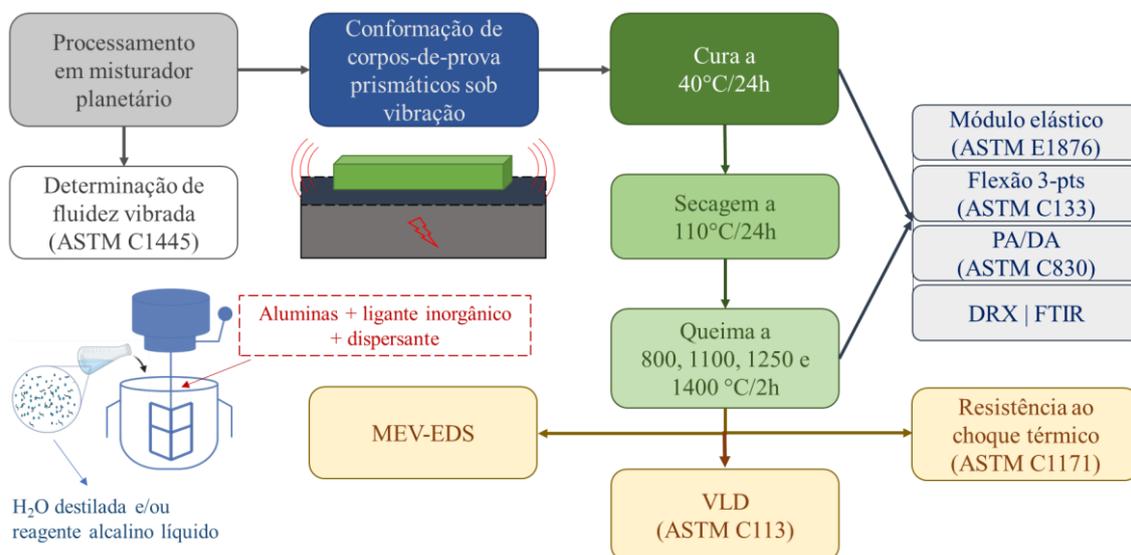


Figura 3.6 – Esquematização das etapas de processamento e caracterização de concretos refratários aluminosos preparados com CAC e/ou geopolímero.

3.3.1 Seleção de matérias-primas e design composicional

Concretos refratários aluminosos vibrados foram desenvolvidos de acordo com o modelo de empacotamento de partículas de Alfred [3], considerando o módulo de distribuição $q = 0,26$. As formulações elaboradas estão apresentadas na Tabela 3.3, as

quais compreenderam aluminas tabulares ($d \leq 6$ mm, Almatis, Brasil) e reativas (CL370 e CT3000SG, Almatis, Brasil). Como ligante de referência, selecionou-se o cimento de aluminato de cálcio (CAC, Secar 71, Imerys Aluminates, França, Tabela 3.4), o qual foi substituído parcial ou totalmente por metacaulim. Enquanto a composição de referência (preparada apenas com CAC) foi processada usando água destilada, aquelas contendo metacaulim foram preparadas de duas maneiras: (i) Na-LRA (90%-peso de solução alcalina em relação ao MK) + água destilada adicional; e (ii) exclusivamente com Na-LRA. A quantidade de líquido (água e/ou solução alcalina) foi ajustada para obter monolíticos com valores de fluidez vibrada tipicamente em torno de 130%. Adicionalmente, 0,2%-peso de um dispersante à base de polietilenoglicol (Castament FS60[®], BASF) foi adicionado à mistura para ajustar a demanda de líquido à reologia das composições.

3.3.2 Processamento

Os concretos foram processados em um misturador planetário de alta energia (Amadio, Brasil) em três etapas: 1) homogeneização dos componentes sólidos por 2 min em velocidade baixa (125 rpm); 2) mistura de componentes sólidos e líquidos por 1 min em velocidade média (220 rpm); e 3) homogeneização final em velocidade alta por 5 min (450 rpm). Após o processamento, os valores de fluidez vibrada dos monolíticos foram medidos conforme a ASTM C1445-13. Posteriormente, amostras prismáticas (150 mm x 25 mm x 25 mm) foram moldadas sob vibração. Após o preparo das amostras, a composição de referência (AT-4C) foi armazenada em saco plástico, hermeticamente fechado e contendo um béquer com água, visando obter um ambiente úmido favorável às reações de hidratação do CAC. Já as amostras de composições contendo geopolímero foram envolvidas por plástico filme. Efetuou-se a etapa de cura a 40°C por 24h, após a qual as amostras obtidas foram desmoldadas, secas em estufa a 110 °C/24h e, em seguida, tratadas termicamente a 800°C, 1100°C, 1250°C ou 1400°C por 2h usando uma taxa de aquecimento e de resfriamento de 2°C/min.

Tabela 3.3 – Informações gerais dos concretos refratários aluminosos avaliados.

Matérias-primas	Composições (%-peso)						
	AT-4C (ref.)	AT-3C-1MK-Na	AT-3C-1MK-Na*	AT-1C-3MK-Na	AT-1C-3MK-Na*	AT-4MK-Na	AT-4MK- Na*
Aluminas tabulares ($d \leq 6$ mm)	89,0	89,0	89,0	89,0	89,0	89,0	89,0
Aluminas reativas	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
CAC	4,0	2,7	2,7	1,3	1,3	-	-
Metacaulim	-	1,3	1,3	2,7	2,7	4,0	4,0
Água destilada	4,4	7,3	-	6,8	-	6,2	-
Na-LRA	-	1,2	11,3	2,4	12,5	3,6	14,0
Fluidez vibrada (%)	128,7	129,1	130,0	129,4	129,0	128,5	129,1

Tabela 3.4 – Informações gerais do cimento de aluminato de cálcio selecionado.

Ligantes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O + K ₂ O	CaO	Outros	d ₅₀ (µm)	Fases mineralógicas
CAC ^a	≤ 0,8	≥ 68,5	< 0,5	≤ 31	< 1,6	12	CA e CA ₂ (C = CaO, A = Al ₂ O ₃)

^a Product data sheet – Secar 71[®] (Reference PDS-US-S71-10/16)

3.3.3 Caracterizações

O desempenho mecânico dos concretos curados e/ou queimados foi caracterizado por meio de testes de resistência à flexão em 3-pontos em amostras prismáticas (150 mm x 25 mm x 25 mm), utilizando uma máquina de ensaios universal (EMiC, DL10000, Brasil) e em conformidade com a norma ASTM C133. O módulo de ruptura a frio (CMOR, em MPa) foi calculado por meio da Equação 3.6, onde $F_{\text{máx}}$ é a carga de ruptura (N); L, a distância entre os apoios (127 mm); b e h são a largura e a espessura do corpo-de-prova, respectivamente (em mm).

$$\text{CMOR (MPa)} = \frac{3}{2} \left(\frac{F_{\text{máx}} \cdot L}{b \cdot h^2} \right) \quad (3.6)$$

Distintos experimentos foram conduzidos em conformidade com os procedimentos descritos nas Seções 3.1.2.2 e 3.2.3, incluindo (i) medidas de porosidade aparente baseado no princípio de Arquimedes e utilizando querosene ($\rho = 0,789 \text{ g.cm}^{-3}$, para a composição AT-4C) ou água ($\rho = 1,0 \text{ g.cm}^{-3}$, para as demais composições) como líquido de imersão (ASTM C830-00); (ii) medidas de módulo elástico em temperatura ambiente utilizando a técnica de excitação por impulso; e/ou (iii) variação linear dimensional.

Adicionalmente, determinou-se a resistência ao choque térmico (ASTM C1171-91) de amostras previamente queimadas a $1400^\circ\text{C}/2\text{h}$. Nesse ensaio, as amostras foram submetidas a 10 ciclos de aquecimento-resfriamento com um gradiente de temperatura de aproximadamente 1000°C . Cada ciclo térmico correspondeu à submissão alternada de amostras a 1025°C por 15 minutos e resfriamento em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) por mais 15 minutos. A Figura 3.7 apresenta um esquema ilustrativo de um ciclo aquecimento-resfriamento do procedimento conduzido. Os danos por choque térmico foram monitorados de forma não destrutiva com o auxílio de medidas de módulo elástico, utilizando a técnica de excitação por impulso (Sonelastic, ATCP, Brasil, ASTM E1876-15), a cada 2 ciclos.

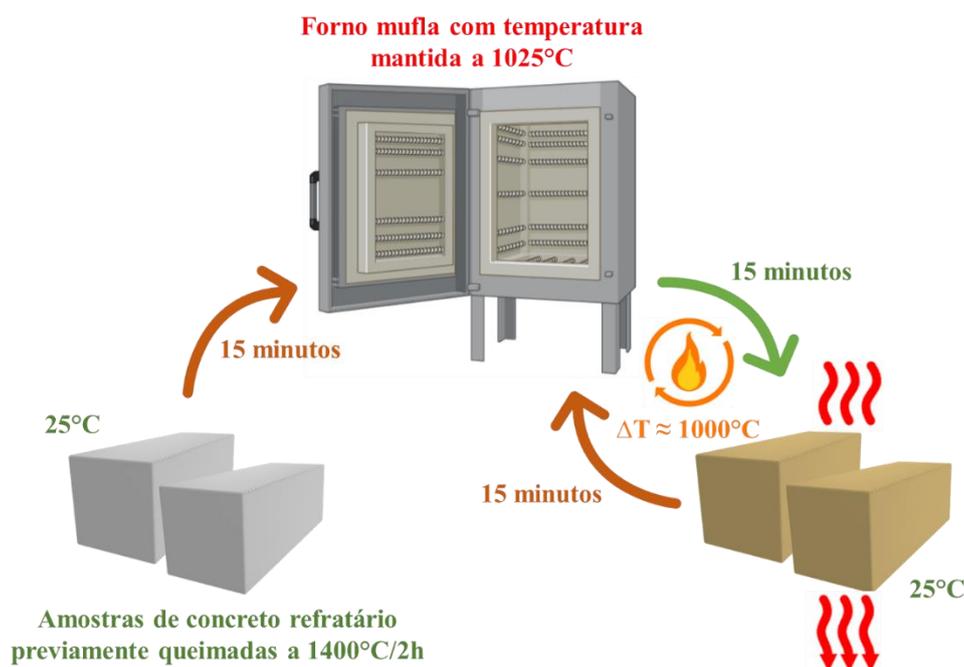


Figura 3.7 – Representação esquemática de um ciclo aquecimento-resfriamento do procedimento de determinação da resistência ao dano por choque térmico conduzido em amostras de concreto refratário previamente queimadas a 1400°C/2h. Parte dos itens ilustrativos utilizados na imagem foram disponibilizados e/ou construídos em www.biorender.com.

Visando identificar as transformações estruturais e de fases, amostras em pó das matrizes (componentes finos da formulação, $d < 200 \mu\text{m}$) dos concretos elaborados após cura a 40 °C/24h e queima a 1100°C/2h e 1400°C/2h foram selecionadas e analisadas por DRX e ATR-FTIR (procedimentos descritos na Seção 3.1.2.3).

A fim de complementar os resultados e obter insights adicionais sobre o desempenho dos refratários avaliados, a superfície de fratura da composição de referência (AT-4C) e daquela de melhor desempenho contendo geopolímero como ligante, após queima a 1400°C/2h, foram analisadas usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essa análise foi efetuada utilizando um microscópio Tescan Mira assessorado por espectrometria por energia dispersiva (EDS, utilizando um espectrômetro Bruker e Flash^{FS}).

3.4 Concretos refratários aluminosos geopoliméricamente ligados

Considerando a investigação proposta na seção anterior, os resultados apontaram o concreto preparado com 2,7%-peso de cimento de aluminato de cálcio e 1,3%-peso de metacaulim (AT-3C-1MK) como aquele com melhor desempenho frente aos vários ensaios conduzidos. Com o objetivo de aprimorar as propriedades deste refratário e maximizar o teor desse ligante alternativo, novas formulações aluminosas foram elaboradas para incorporar maiores quantidades de precursores geopoliméricos. Praticamente os mesmos passos indicados no fluxograma da Figura 3.6 foram conduzidos nesta etapa do estudo, sendo que maiores detalhes serão fornecidos nas seções a seguir.

3.4.1 Seleção de matérias-primas e design composicional

Foram desenvolvidas composições de concretos refratários de alta alumina vibrados (Tabela 3.5) com base no modelo de empacotamento de partículas de Alfred ($q = 0,26$) [3]. Essas composições consistiram em uma combinação de: (i) aluminas tabulares ($d \leq 6$ mm, Almatiss, Brasil) e (ii) aluminas reativas (CL370 e CT3000SG, Almatiss, Brasil). Ligantes geopoliméricos metacaulinítico do tipo sódico ou potássico, previamente investigado na Seção 3.2, foram selecionados para investigação. O teor de líquido reagente sódico (Na-LRA) ou potássico (K-LRA) adicionado foi ajustado para garantir que os monolíticos exibissem valores de fluidez vibrada próximos a 130%. Além disso, foi adicionado 0,2%-peso de um dispersante à base de polietilenoglicol (Castament[®] FS60, BASF) à mistura para reduzir a demanda de líquido e adequar a reologia dos monolíticos.

3.4.2 Processamento e caracterização

Os concretos foram processados em um misturador planetário de alta energia (Amadio, Brasil) em três etapas seguindo o protocolo descrito na Seção 3.3.2. Após o processamento, a fluidez vibrada dos monolíticos foi determinada conforme a ASTM C1445-13. Posteriormente, amostras prismáticas (150 mm x 25 mm x 25 mm) foram moldadas sob vibração. Subsequentemente, as amostras preparadas foram envolvidas em plástico filme e mantidas em estufa a 40°C durante 24h. Após esta etapa, as peças obtidas

foram desmoldadas, secas em estufa a 110°C/24h e, em seguida, tratadas termicamente a 800°C, 1100°C ou 1250°C por 2h utilizando uma taxa de aquecimento e resfriamento de 2°C/min.

Tabela 3.5 – Informações gerais dos concretos refratários aluminosos avaliados.

Matérias-primas	Composições (%-peso)					
	4MK-Na	6MK-Na	8MK-Na	4MK-K	6MK-K	8MK-K
Aluminas tabulares ($d \leq 6$ mm)	89,0	87,1	85,3	89,0	87,1	85,3
Aluminas reativas	7,0	6,9	6,7	7,0	6,9	6,7
Metacaulim	4,0	6,0	8,0	4,0	6,0	8,0
Líquido reagente	14,0	14,7	16,7	11,3	12,4	14,9
Fluidez vibrada (%)	129,1	129,6	128,8	133,5	131,6	131,0

O desempenho à verde dos concretos curados foi investigado por meio de medidas de: 1) resistência à flexão em 3-pontos; 2) porosidade e densidade aparente baseado no princípio de Arquimedes e utilizando água como líquido de imersão; e 3) módulo elástico em temperatura ambiente utilizando a técnica de excitação por impulso. Além dos testes físico-mecânicos citados, as amostras de concretos após queima entre 800-1250°C foram também caracterizadas por variação linear dimensional. Adicionalmente, amostras previamente queimadas a 1250°C/2h avaliadas quanto à resistência ao dano por choque térmico ($\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$). Todos os ensaios físico-mecânicos e termomecânicos mencionados foram conduzidos conforme os protocolos descritos na Seção 3.3.

Para complementar os resultados, amostras em pó da matriz (componentes finos da formulação, $d < 200 \mu\text{m}$) do concreto elaborado com maior teor de geopolímero após cura a 40°C/24h e queima a 1100°C/2h e 1250°C/2h foram selecionadas e caracterizadas por DRX e ATR-FTIR conforme os procedimentos descritos na Seção 3.1.2.3. Ainda, a superfície de fratura de amostras queimadas a 1250°C/2h foi também analisada por meio de MEV-EDS nas mesmas condições mencionadas na Seção 3.3.3.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Geopolímeros preparados com soluções alcalinas sódicas contendo diferentes fontes de sílica reativa

Os resultados aqui apresentados foram previamente publicados no periódico *Construction and Building Materials* (Effect of reactive silica sources on the properties of Na-metakaolin-based geopolymer binder - ScienceDirect).

4.1.1 Influência da solução alcalina no comportamento de cura e nas propriedades mecânicas dos geopolímeros

O uso de técnicas baseadas em medidas ultrassônicas para monitorar o comportamento de cura de geopolímeros não é comumente relatado na literatura. Mas, essa técnica pode ser útil para melhor entender a cinética de enrijecimento desses materiais ao comparar diferentes combinações de precursores, soluções alcalinas e aditivos. A Figura 4.1a exibe os perfis de velocidade de propagação das ondas de ultrassom nas amostras das formulações avaliadas. As composições GP-ref. e GP-SS apresentaram maior reatividade, uma vez que o processo de solidificação das amostras (aumento da velocidade das ondas ultrassônicas) começou logo após colocar as pastas nos moldes, enquanto os materiais GP-MS e GP-CS exibiram esse comportamento apenas após 4 horas de teste.

Após esse aumento inicial na velocidade de propagação das ondas, a tendência seguinte é a estabilização dos valores medidos devido à completa consolidação das amostras. Com base nos resultados coletados, duas linhas retas foram traçadas, conforme ilustrado pelas linhas tracejadas vermelhas destacadas na Figura 4.1a, para auxiliar a estimar o tempo de enrijecimento das composições estudadas. De acordo com essa técnica, o tempo de consolidação para os geopolímeros avaliados é: GP-SS ~ 5,0 h; GP-CS ~ 7,9 h; GP-MS ~ 8,4 h; e GP-ref. ~ 8,8 h. Assim, foi confirmado que as soluções alcalinas analisadas em combinação com o metacaulim selecionado são boas opções para projetar geopolímeros com adequada cinética de cura a temperatura ambiente.

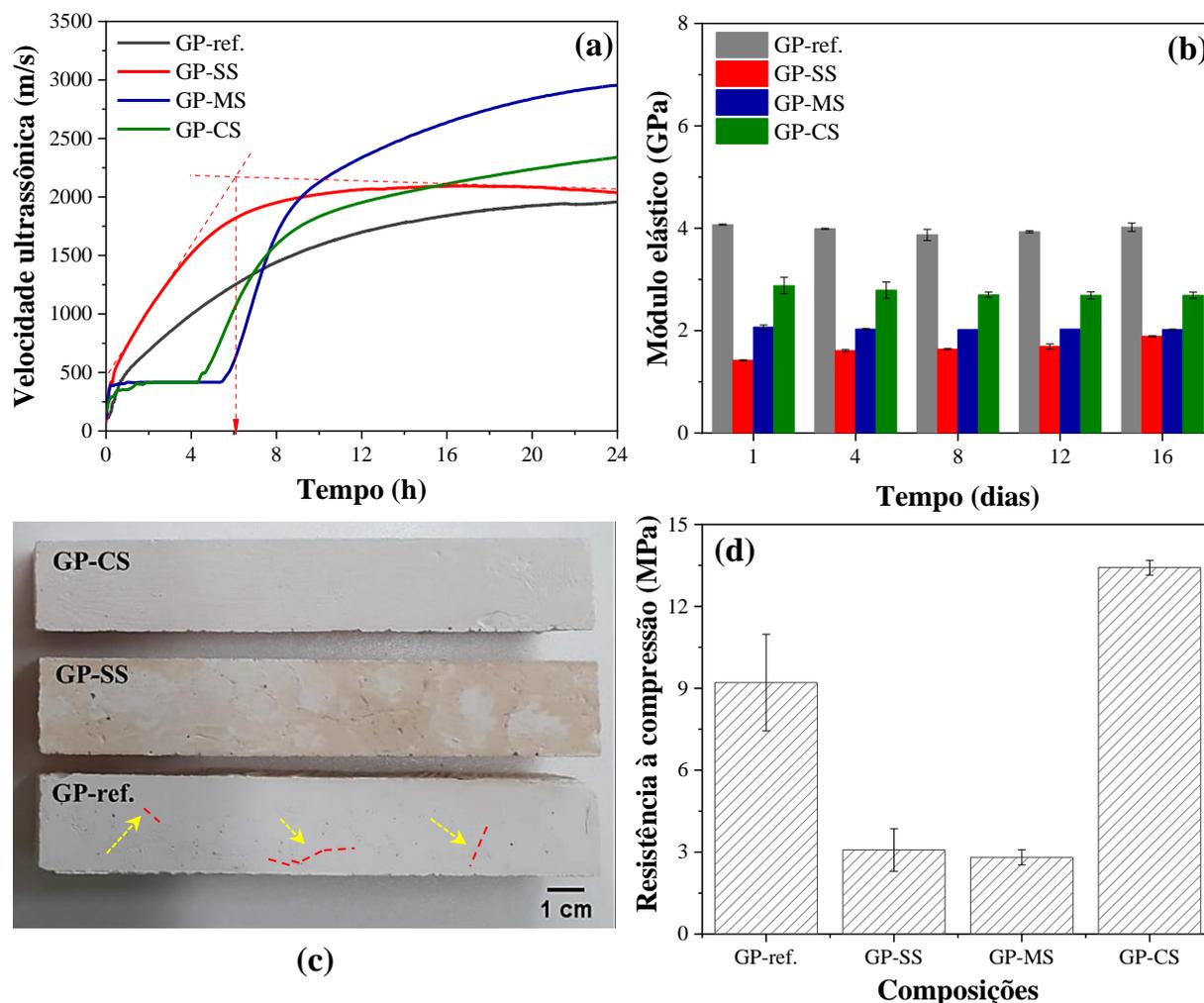


Figura 4.1 – Influência da solução alcalina nas propriedades de geopolímeros sódicos à base de metacaulim. (a) Comportamento de cura e enrijecimento a temperatura ambiente ($\sim 22^{\circ}\text{C}$). (b) Valores de módulo de Young medidos a temperatura ambiente em amostras curadas a $40^{\circ}\text{C}/24\text{h}$ e após um período de 16 dias. (c) Imagens de algumas amostras prismáticas dos geopolímeros estudados. Setas em amarelo e linhas tracejadas em vermelho destacam as trincas formadas nas amostras GP-ref. (d) Resistência à compressão a frio dos geopolímeros curados a $40^{\circ}\text{C}/24\text{h}$.

Esses resultados estão em sintonia com os dados apresentados na literatura, já que alguns autores [41,215,258] apontaram que, quando o reagente líquido contém silicato alcalino (por exemplo, silicato de sódio ou potássio), o processo de geopolimerização pode ocorrer em taxas mais altas do que aquelas preparadas apenas com hidróxido

alcalino (NaOH ou KOH). A presença de espécies de sílica previamente disponíveis na solução alcalina favorecem as reações de policondensação a ocorrerem em um tempo mais curto e, conseqüentemente, uma pasta de geopolímero mais homogênea e viscosa pode ser obtida [258].

Com o objetivo de investigar se um tempo de cura mais longo induziria mudanças microestruturais e melhoraria as propriedades dos geopolímeros, amostras prismáticas foram inicialmente curadas a 40°C por 24 horas e, em seguida, tiveram seu módulo de elasticidade (E) analisado após 1, 4, 8, 12 e 16 dias a temperatura ambiente. A Figura 4.1b indica que apenas pequenas mudanças puderam ser detectadas nos valores medidos de E e o GP-ref. apresentou a maior rigidez após 16 dias de análise (~4,0 GPa), seguido por GP-CS (~2,7 GPa), GP-MS (~2,0 GPa) e GP-SS (~1,9 GPa), respectivamente. Pequenas fissuras puderam ser observadas na superfície dos corpos de prova GP-SS (Figura 4.1c) e GP-MS (não mostradas aqui) após a desmoldagem, o que afetou seu comportamento elástico (Figura 4.1b) e mecânico (Figura 4.1d). Além disso, nenhuma eflorescência (que consiste em depósitos visíveis de cristais na superfície do material, derivados da reação química entre álcalis com CO₂ atmosférico [259]) pôde ser identificada na superfície das amostras ao longo do tempo em que o experimento foi conduzido (Figura 4.1c).

A Figura 4.1d mostra a resistência à compressão a frio dos geopolímeros obtidos após 1 dia de cura. O GP-CS atingiu a maior resistência à compressão (13,4 MPa), e a combinação de suspensão de sílica coloidal com solução de NaOH provou ser uma boa opção para ser usada como reagente líquido alcalino na preparação de geopolímeros. Devido à elevada área superficial específica (250 m²/g) e pH alcalino (10,4) deste nanomaterial, a suspensão de sílica coloidal pode disponibilizar um maior número de íons de silicato solúveis no meio líquido, o que afeta as reações intermediárias do processo de geopolimerização, favorecendo a geração de oligômeros [91,260,261]. Portanto, a resistência mecânica aprimorada do GP-CS após a cura provavelmente está associada à alta alcalinidade do meio e à presença de nanopartículas de sílica reativa que propicia uma condição adequada para a dissolução do metacaulim e induz a geopolimerização do sistema nas condições avaliadas (temperatura ambiente e sem controle de umidade).

4.1.2 Propriedades físico-mecânicas dos geopolímeros após tratamentos térmicos

Com base nos resultados coletados na seção anterior, as composições GP-ref. e GP-CS foram selecionadas para testes adicionais devido ao seu desempenho promissor. A Figura 4.2 apresenta o comportamento físico-mecânico de geopolímeros curados e submetidos a secagem a 110°C/24h e tratamentos térmicos entre 200-1000 °C/5h.

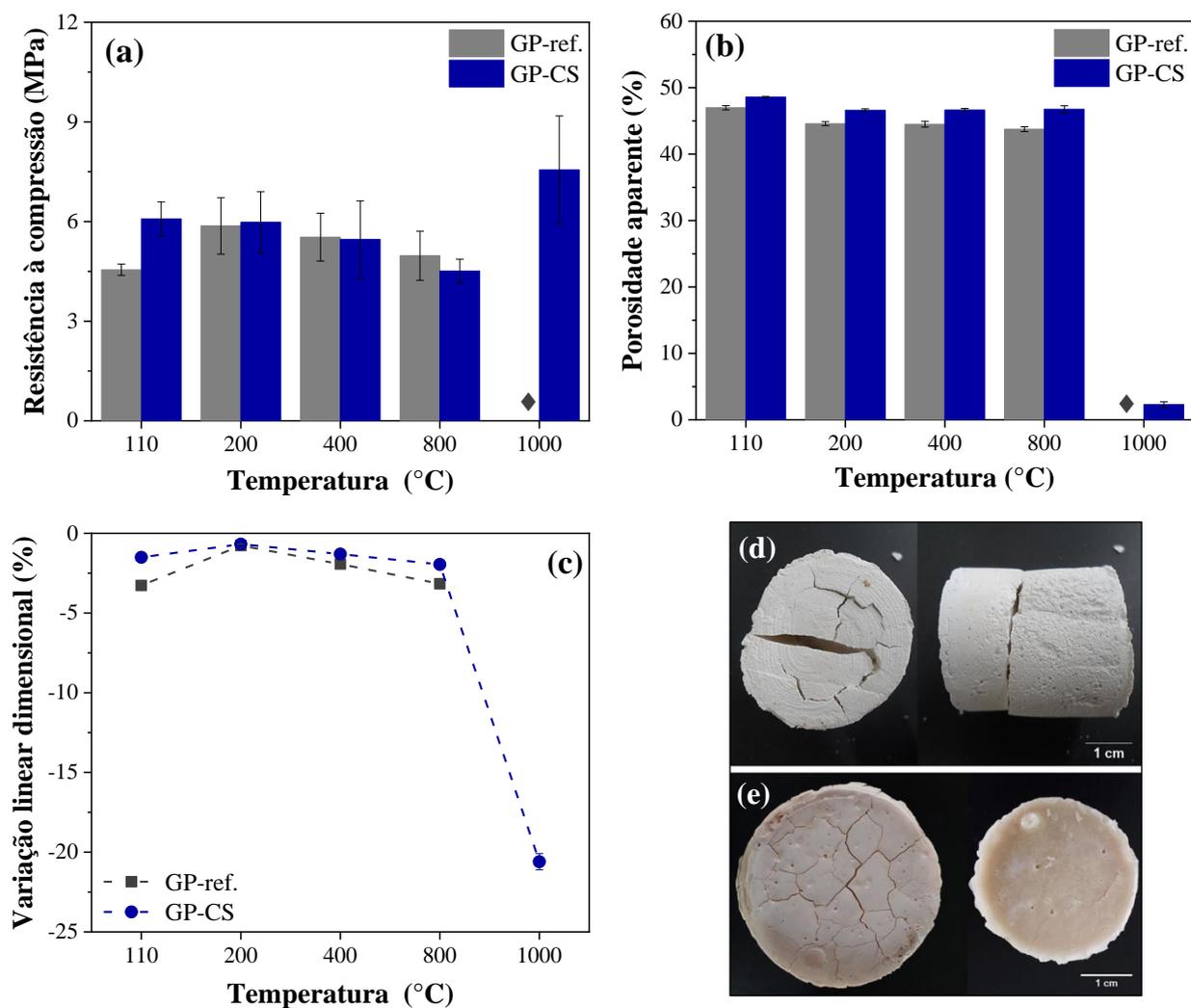


Figura 4.2 – Efeito dos tratamentos térmicos nas propriedades dos geopolímeros sódicos à base de metacaulim: GP-ref. e GP-CS. (a) Resistência à compressão, (b) porosidade aparente e (c) variação linear dimensional das amostras após secagem a 110°C/24h e queima a 200-1000 °C/5h. Imagens de (d) GP-ref. após queima a 1000°C e (e) GP-CS após tratamentos térmicos a 800°C (esquerda) e 1000°C (direita).

Ambas as composições avaliadas se mostraram similares quanto às medidas de resistência mecânica, porosidade aparente e retração efetuadas após tratamento térmico entre 110°C e 800°C (Figuras 4.2a-4.2c). Como os geopolímeros GP-ref. e GP-CS foram preparados utilizando-se uma razão mássica líquidos/sólidos de 0,8 e 0,9, respectivamente, a retirada da grande quantidade de água contida nas amostras levou ao aumento no volume de poros abertos, resultando em porosidade aparente em torno de 47-49% após a secagem a 110°C (Figura 4.2b). Conseqüentemente, uma pequena retração dos corpos de prova (~1,51%) foi detectada após secagem (Figura 4.2c) e esta deve estar relacionada ao rearranjo (aproximação) dos componentes sólidos devido à liberação de água livre e à decomposição do gel, sendo este último formado pela policondensação de espécies derivadas da dissolução do metacaulim em solução alcalina durante a geopolimerização [217,232]. Além disso, medidas termogravimétricas do GP-CS após a cura (40°C por 24h) confirmaram que o único evento de perda de massa identificado durante o tratamento térmico desse material ocorreu na faixa de 30-210°C (Figura 4.3).

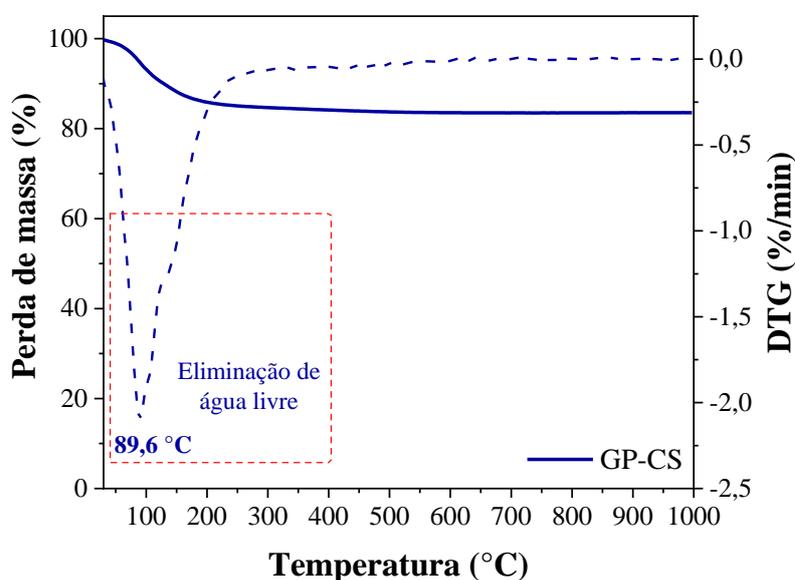


Figura 4.3 – Perfil termogravimétrico (TG) e sua primeira derivada (DTG) do geopolímero durante aquecimento a partir de 30°C até 1000°C.

A função estrutural da água em geopolímeros ainda não é clara, e alguns autores [262] relataram a existência de água livre (50-125 °C), água quimicamente ligada (125-250°C) e grupos hidroxila (250-750°C) contidos na estrutura resultante. Kong et al. [221]

investigaram geopolímeros à base de metacaulim e identificaram apenas um evento térmico a uma temperatura próxima de 90°C, semelhante ao observado na Figura 4.3, ao aquecer os corpos de prova até 800°C. No entanto, a retirada de água pode ser responsável por tensões térmicas e colapso estrutural das amostras, como resultado da geração de falhas microestruturais (aumento da porosidade) e macroestruturais (fissuras) [254,263,264]. A Figura 4.2b mostra que algumas mudanças puderam ser identificadas no teor de porosidade das amostras GP-ref. e GP-CS após tratamentos de secagem e queima até 800°C.

Dependendo dos constituintes do geopolímero e de suas reações a altas temperaturas, novas fases podem ser geradas na microestrutura a partir do gel, o que pode afetar e limitar o uso de tais ligantes em algumas aplicações. Por exemplo, algumas características da solução alcalina (concentração de Na₂O e de espécies de SiO₂) e do sistema geral (razão molar SiO₂/Al₂O₃) podem favorecer a sinterização viscosa de geopolímeros à base de metacaulim durante o aquecimento e, como consequência, essas transformações podem induzir (i) uma retração mais significativa das peças [232,265], (ii) a regeneração de microfissuras localizadas, (iii) densificação da matriz e (iv) aumento da resistência mecânica acima de 800°C [69,232,235].

Após a queima das amostras a 800°C, GP-ref. e GP-CS apresentaram uma retração linear de menos de 4%. A sinterização e densificação dos materiais avaliados puderam ser detectadas após os tratamentos térmicos a 1000°C, o que levou a uma maior retração e à geração de fissuras nos corpos de provas da composição de referência (Figura 4.2d). O geopolímero GP-CS, por outro lado, apresentou uma retração linear de cerca de 20,6% (Figura 4.2c), maior resistência mecânica (7,1 MPa, Figura 4.2a), porosidade aberta próxima de 2,3% (Figura 4.2b) e nenhum defeito macroscópico aparente (Figura 4.2e, à direita) após a queima a 1000°C. Lahoti et al. [232] e Duxson et al. [235] também observaram em seus estudos que composições com razão molar Si/Al ~ 1,65-1,75 apresentaram altos níveis de retração (~16-19%) quando foram queimadas entre 900°C e 1000°C.

A Tabela 4.1 apresenta a evolução da densidade e do tamanho médio dos poros das amostras de GP-CS após a cura e queima em diferentes temperaturas. Foi detectado um declínio contínuo da densidade ao queimar as amostras até 800°C, como resultado da eliminação de água fisicamente ligada e geração de fissuras. Por outro lado, o tamanho

médio dos poros/defeitos contidos na microestrutura resultante desse ligante variou de 0,215 μm a 0,367 μm . A fase líquida formada durante o processo de sinterização do GP-CS a 1000°C auxiliou as transformações microestruturais e induziu um aumento significativo da densidade das amostras (2,36 g/cm^3). Devido à porosidade aparente reduzida das amostras obtidas após 1000°C/5h (Fig. 4.2b), não foi possível inferir a distribuição do tamanho dos poros desse material ao utilizar o equipamento para porosimetria por intrusão de mercúrio selecionado.

Tabela 4.1 – Densidade aparente e tamanho médio de poro das amostras do geopolímero GP-CS obtido após cura (40°C/24h) e tratamentos térmicos (200–1000 °C/5h).

	40°C	200°C	400°C	800°C	1000°C
Densidade aparente ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,35	1,23	1,21	1,24	2,36
Tamanho médio de poro, d_{50} (μm)	0,215	0,246	0,266	0,367	-*

*Valor abaixo do limite de detecção do equipamento.

É importante ressaltar que tratamentos térmicos adequados devem ser considerados durante o processamento de geopolímeros. O aquecimento ou resfriamento rápido de tais materiais pode favorecer a geração de pequenas fissuras e subsequente fragmentação das amostras, dependendo do gradiente térmico aplicado (choque térmico). O uso de taxas de aquecimento mais lentas para faixas de temperatura mais críticas (quando se espera que ocorram transformações de fase) também é sugerido para inibir danos estruturais devido à retração ou outros efeitos. Duxson e seus colaboradores [235] explicaram que não há uma correlação óbvia entre a taxa de aquecimento aplicada e a extensão da retração de composições submetidas a temperaturas de até 1000°C. Portanto, a retração térmica de geopolímeros sódicos à base de metacaulim geralmente varia com a taxa de aquecimento selecionada e em diferentes faixas de temperatura.

4.1.3 Transformações de fases e caracterização estrutural do geopolímero GP-CS tratado termicamente até 1000°C

É importante identificar as mudanças estruturais dos geopolímeros após a cura e como essas transformações podem influenciar o desempenho desses materiais. O perfil de difração de raios X da composição GP-CS curada (Figura 4.4) indicou que esse ligante é essencialmente amorfo e contém poucos picos de baixa intensidade de quartzo, muscovita, $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ e $\text{Na}_{1.15}\text{Al}_{1.15}\text{Si}_{0.85}\text{O}_4$. Enquanto quartzo e muscovita são fases residuais derivadas do metacaulim selecionado (Figura 4.4), $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ e $\text{Na}_{1.15}\text{Al}_{1.15}\text{Si}_{0.85}\text{O}_4$ foram gerados muito provavelmente devido à interação de monômeros à base de Si e Al, além de íons Na^+ livres, que não foram incorporados na estrutura do geopolímero durante a etapa de cura. Embora a muscovita tenha sido identificada no precursor e na composição de GP-CS como picos de baixa intensidade (Figura 4.4 e 4.5), a quantidade limitada dessa fase residual na pasta geopolimérica (~0,8-1,0% em peso) pode explicar a ausência de seu pico de desidroxilação no resultado da análise de TG (Figura 4.3).

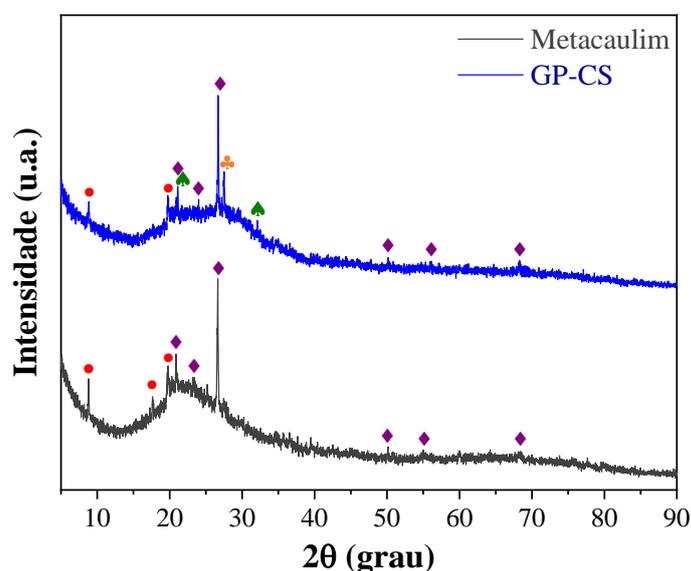


Figura 4.4 – Difratoogramas de raios X do metacaulim selecionado e do geopolímero GP-CS obtido após cura a 40°C/24h. Fases identificadas e seus respectivos códigos ICSD: ♦ = quartzo (SiO_2 , 85-794), ● = muscovita $[(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, 7-42], ♣ = $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ (46-740), e ♠ = $\text{Na}_{1.15}\text{Al}_{1.15}\text{Si}_{0.85}\text{O}_4$ (00-049-0007).

O tratamento térmico de geopolímeros de $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ em altas temperaturas geralmente leva à conversão do gel amorfo em fases cristalinas (por exemplo, nefelina). No entanto, o tipo de fase formada e a extensão de sua cristalização dependem da composição química do sistema e do procedimento de aquecimento selecionado (temperatura máxima, taxa de aquecimento e patamar) [266]. Conseqüentemente, a temperatura em que ocorre a cristalização na matriz geopolimérica pode ser variável. Davidovits [24] reportou que geopolímeros à base de sódio devem apresentar fases cristalinas após a queima a 500°C , enquanto outros autores [267] relataram que algumas composições ainda podem preservar seu perfil amorfo até 1200°C . Em geral, é aceito que quanto maior a razão molar Si/Al, maior a estabilidade de fase do geopolímero em altas temperaturas [266].

A Figura 4.5 mostra a evolução de fase de GP-CS após a queima das amostras até 1000°C . Apenas mudanças mínimas puderam ser detectadas nos perfis de difração de raios X entre 200°C e 800°C , e os principais constituintes dessa composição ainda eram a fase de gel combinada com pequenas quantidades de muscovita, quartzo e $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$. Conseqüentemente, as propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova de GP-CS pouco se modificaram ao queimá-los nesta faixa de temperatura (Figura 4.2). Por outro lado, a formação de mulita, albita e δ -alumina foi observada ao se aumentar a temperatura para 1000°C (Figura 4.5). Essas transformações de fase foram responsáveis pela mudança significativa no comportamento mecânico deste geopolímero quando este foi tratado termicamente em alta temperatura. A formação de mulita em geopolímeros sódicos à base de metacaulim já foi relatada em trabalhos prévios [267,268]. No entanto, esta fase foi principalmente gerada ao se queimar esses materiais acima de 1200°C [267,268]. Portanto, a alta reatividade da suspensão de sílica coloidal usada nas formulações de GP-CS parece desempenhar um papel positivo em acelerar essa transformação.

Complementarmente, os resultados de FTIR podem fornecer a impressão digital dos geopolímeros com base na identificação de estruturas moleculares específicas (como Si-O, Si-O-Si ou Al-O-Si), pois definem a estrutura e o grau de polimerização, permitindo ainda a identificação de carbonatação e outras transformações de fase. A Figura 4.6 exhibe os espectros obtidos para o metacaulim selecionado e o geopolímero GP-CS (após cura a $40^\circ\text{C}/24\text{h}$). O metacaulim apresentou um conjunto de bandas entre $1300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, que estão associadas às vibrações de ligação T-O-T (T = Si ou Al) [179,232,269]. Enquanto

o espectro de GP-CS indicou que as principais mudanças estão relacionadas ao estreitamento, aumento da intensidade e deslocamento das bandas identificadas para maiores comprimentos de onda. As bandas mais intensas na faixa de 1300-400 cm^{-1} correspondem a vibrações de estiramento assimétrico de ligações Si-O-Si e Si-O-Al [179]. Além disso, uma banda adicional de baixa intensidade e larga foi observada em 612 cm^{-1} devido às vibrações Al-O, que podem corresponder ao espectro do aluminato de sódio que normalmente está localizado em torno de 700 cm^{-1} [179]. Essa banda larga foi identificada apenas no espectro de GP-CS porque as ligações Si-O-Al devem ser rompidas antes de Si-O-Si durante o primeiro contato das partículas de metacaulim com a solução ativadora (NaOH 12M + sílica coloidal). Assim, as ligações do tipo Al-O tendem a ter energia de ligação mais baixa do que as do tipo Si-O, resultando em conexões mais fracas que são facilmente desfeitas [179].

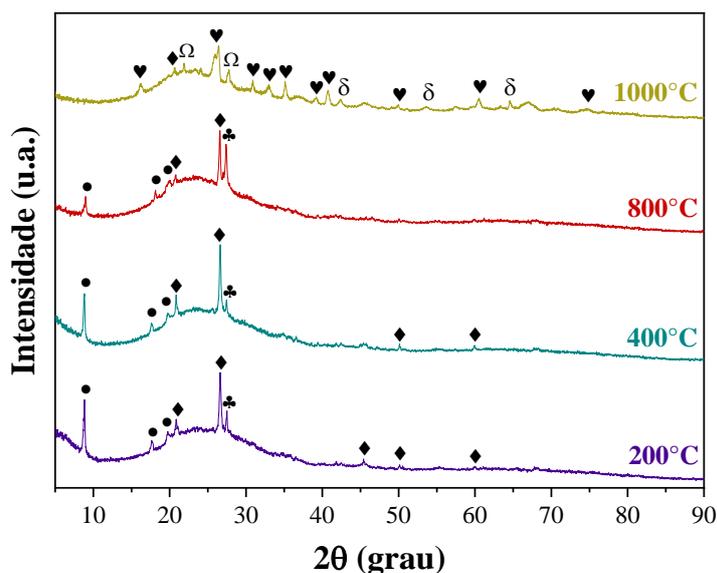


Figura 4.5 – Difratoogramas de raios X do geopolímero GP-CS obtidos após queima entre 200-1000 °C/5h, utilizando uma taxa de aquecimento de 2°C/min. Fases identificadas e seus respectivos códigos ICSD: ◆ = quartzo (SiO₂, 85-794), ● = muscovita [(K,Na)(Al,Mg,Fe)₂(Si_{3.1}Al_{0.9})O₁₀(OH)₂, 7-42], ♣ = NaAl₃Si₃O₁₁ (46-740), Ω = albita (NaAlSi₃O₈, 71-1151), ♥ = mulita (Al_{4.984}Si_{11.106}O_{9.508}, 79-1451), e δ = delta-alumina (Al₂O₃, 16-394).

As bandas detectadas em 3474 cm^{-1} e 1620 cm^{-1} (Figura 4.6) correspondem às vibrações de estiramento e flexurais das ligações O-H, respectivamente, e são comumente observadas em diferentes tipos de metacaulim [179,269–271]. Após a geopolimerização de GP-CS, essas bandas se tornam mais largas, ligeiramente mais intensas e deslocadas para números de onda mais altos (3476 cm^{-1} e 1659 cm^{-1}), o que pode estar associado à maior quantidade de água contida neste material.

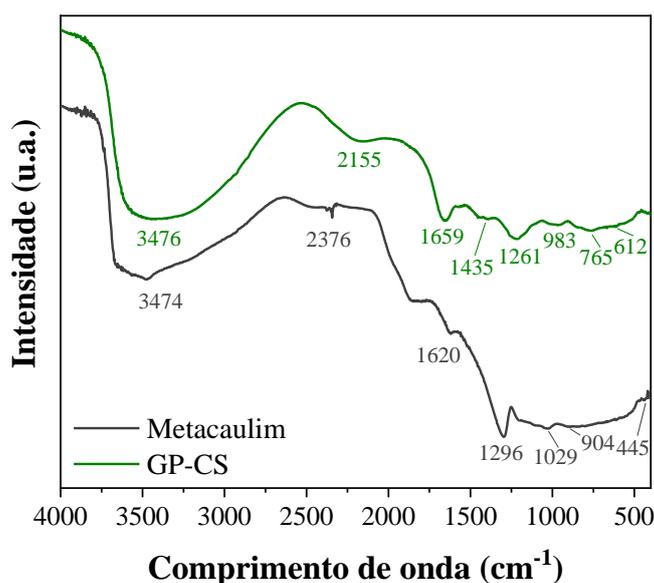


Figura 4.6 – Espectros FTIR gerados para o metacaulim e o geopolímero GP-CS obtido após cura a $40^{\circ}\text{C}/24\text{h}$.

Os espectros de FTIR das amostras de GP-CS não apresentaram mudanças significativas ao aumentar a temperatura de queima entre $200\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ (Figura 4.7). No entanto, podem ser destacados os seguintes aspectos: (i) alargamento, aumento de intensidade e ligeiro deslocamento das bandas identificadas na faixa de $450\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (estiramento das vibrações Si-O-Si) para comprimentos de onda mais altos; (ii) estreitamento e diminuição de intensidade em torno de 1659 cm^{-1} e deslocamento da banda para comprimentos de onda mais altos, indicando a perda de água da estrutura; e (iii) as bandas entre 1150 cm^{-1} se tornaram mais estreitas e foram deslocadas para números de onda mais altos devido às vibrações de estiramento assimétricas de Si-O-Si e redes de Si-O-Al [272]. Essas mudanças podem ter resultado dos processos térmicos envolvidos na eliminação de água livre, decomposição do gel, formação de fases do tipo

aluminossilicato de sódio e desidroxilação da muscovita. Além disso, os resultados de FTIR indicaram que o geopolímero GP-CS é quimicamente estável entre 200-800°C, corroborando os dados de DRX (Figura 4.5) e a caracterização físico-mecânica (Figura 4.2) desta composição.

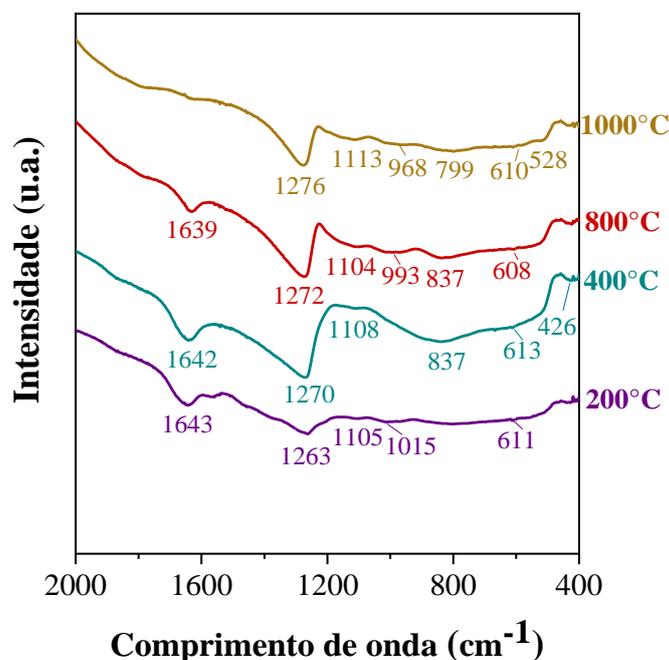


Figura 4.7 – Espectros de FTIR gerados para o geopolímero GP-CS obtido após queima entre 200-1000 °C/5h.

A desidroxilação da muscovita e a retirada de água estrutural já foram completadas ao queimar a amostra de GP-CS a 1000°C, o que explica a ausência da banda em torno de 1639 cm^{-1} (grupos -OH), como mostrado na Figura 4.7. O deslocamento das bandas para comprimentos de onda mais altos e a formação de bandas mais largas ao aumentar a temperatura de queima de 800°C para 1000°C podem estar associados à formação de mais ligações Si-O-Al, devido à cristalização da mulita. Além disso, a formação de uma banda estreita em torno de 528 cm^{-1} pode estar relacionada ao desenvolvimento de Al_2O_3 na estrutura resultante.

4.2 Ajustes dos ligantes geopoliméricos visando aplicação em cerâmicas para altas temperaturas

Esta etapa do estudo teve como objetivo melhor compreender e otimizar o desempenho dos geopolímeros metacauliníticos sintetizados com reagentes líquidos contendo suspensão de sílica coloidal. Para isso, analisou-se variadas combinações desta fonte de sílica com hidróxidos alcalinos (NaOH e KOH). Os resultados aqui apresentados constituem parcialmente o artigo publicado no periódico *International Journal of Applied Ceramic Technology* (Design, characterization, and incorporation of geopolymer binders in refractory ceramic compositions - Wiley Online Library).

4.2.1 Características dos reagentes líquidos alcalinos à base de hidróxidos e suspensão de sílica coloidal

Relata-se que a presença de espécies monoméricas de sílica no meio líquido favorece as reações de policondensação e acelera o enrijecimento de geopolímeros em temperaturas próximas à ambiente [54,207]. Nesse sentido, conhecer as características dos reagentes líquidos torna-se conveniente para entender o papel de seus constituintes nas prováveis reações químicas e nas propriedades finais dos polímeros inorgânicos obtidos. A Tabela 4.2 apresenta a densidade e viscosidade à temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) das soluções alcalinas preparadas à base de nano sílica e hidróxidos alcalinos (NaOH, KOH ou ambos). Os reagentes avaliados apresentaram a mesma densidade ($1,37 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$); entretanto, observaram-se diferenças nos valores de viscosidade, onde: NaOH-CS > NaOH-KOH-CS > KOH-CS. Alguns autores relataram que soluções de silicato à base de potássio podem apresentar menor viscosidade do que aquelas à base de sódio devido à maior capacidade de estabilização dos oligômeros de silicato na presença de íons K^+ [273–276]. Além disso, os reagentes analisados apresentaram elevada alcalinidade (pH ~ 13 -14), o que favorecer o desenvolvimento de sistemas geopoliméricos reativos.

Tabela 4.2 – Densidade e viscosidade dos líquidos reagentes alcalinos elaborados.

Soluções preparadas	Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Viscosidade (mPa.s)
NaOH-CS	1,37	23,5
NaOH-KOH-CS	1,37	18,0
KOH-CS	1,37	11,5

A Figura 4.8 destaca os espectros ATR-FTIR dos reagentes líquidos NaOH-CS, NaOH-KOH-CS e KOH-CS. Essas medições foram realizadas para identificar as prováveis interações entre as espécies de sílica com os cátions alcalinos disponíveis (Na^+ , K^+ ou ambos) contidos no meio aquoso. Em geral, as soluções preparadas apresentaram perfis estruturais semelhantes, onde as duas primeiras regiões destacadas na Figura 4.8a estão relacionadas à água utilizada na mistura: (i) a banda larga entre $3750\text{-}225\text{ cm}^{-1}$ refere-se às vibrações de alongamento das ligações O-H, e (ii) a banda estreita em torno de 1644 cm^{-1} está associada às vibrações flexurais de ligações O-H [179,267,269]. A terceira zona (iii) em torno de 980 cm^{-1} (Figura 4.8a) indica a presença de vibrações de alongamento das ligações Si-O [273], devido às espécies de silicato contidas no meio líquido (monômeros, oligômeros, espécies depolimerizadas, etc.) e derivadas da interação da sílica coloidal com os cátions alcalinos [24,277].

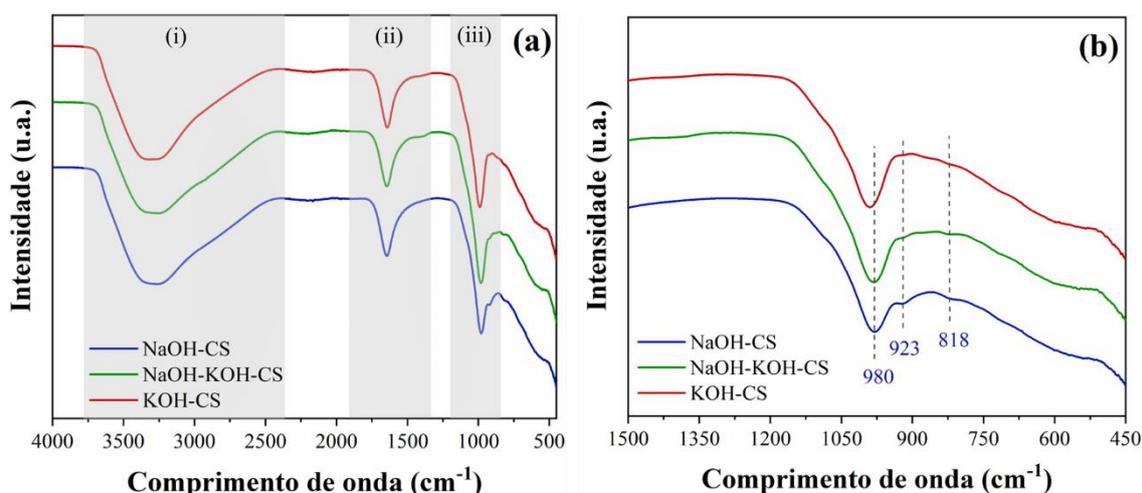


Figura 4.8 – (a) Espectros de ATR-FTIR dos reagentes líquidos alcalinos (NaOH-CS, KOH-CS ou NaOH-KOH-CS) preparados com suspensão de sílica coloidal como fonte de SiO_2 reativa. Regiões (i) e (ii) são relativas a vibrações O-H, e (iii) de Si-O. (b) Detalhes dos espectros de ATR-FTIR associados à zona (iii).

Ao observar mais detalhadamente os picos localizados na região (iii) (Fig. 4.8b), algumas diferenças podem ser identificadas em comparação com as bandas de vibração e o tipo de solução alcalina. Enquanto a composição KOH-CS apresentou apenas uma banda em torno de 980 cm^{-1} , os reagentes NaOH-KOH-CS e NaOH-CS apresentaram bandas adicionais em 923 cm^{-1} e 818 cm^{-1} . Essas novas bandas estão relacionadas às

vibrações flexurais das ligações Si-O, que podem ser geradas quando ocorre alguma deformação no ângulo da ligação. Considerando que partículas de sílica coloidal estão dissolvidas no meio aquoso alcalino, os reagentes líquidos obtidos devem conter diferentes espécies monoméricas (tais como, $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$), e estas podem dar origem a várias unidades de silicato em sítios tetraédricos (Qn) com n ligações com outros sítios [24,29–31,204].

Como o NaOH-CS apresentou bandas mais intensas do que as outras soluções avaliadas (Fig. 4.8b), é razoável inferir que o sódio também desempenha um papel nessas mudanças estruturais. Reporta-se que reagentes à base de NaOH podem levar à geração de fases zeolíticas na estrutura geopolimérica [186,207]. Portanto, o tipo de cátion alcalino influencia a sequência das reações e, conseqüentemente, as propriedades gerais dos geopolímeros obtidos [24,42,85,216,274,278]. Esses aspectos serão discutidos nas seções a seguir.

4.2.2 Comportamento de enrijecimento das pastas geopoliméricas e desempenho à verde das amostras curadas a 40°C

Os perfis de solidificação das pastas GP-Na-CS, GP-NaK-CS e GP-K-CS foram monitoradas à temperatura ambiente (~22°C) durante 24 horas, medindo a evolução da velocidade de propagação das ondas ultrassônicas na secção transversal de amostras cilíndricas moldadas. Os resultados obtidos (curvas não exibidas aqui) indicaram que os sistemas contendo sódio apresentaram enrijecimento mais rápido (~11h) do que aqueles contendo potássio (~19h). Esse comportamento pode estar associado ao fato de que os cátions Na^+ geralmente induzem uma coagulação/precipitação mais eficaz dos síos de sílica do que o K^+ , levando à geração de géis em um tempo mais curto [278,279].

Para identificar a evolução estrutural e de fase dos ligantes geopoliméricos preparados, realizou-se análises de ATR-FTIR e difração de raios X após a cura das amostras a 40°C/12h. A Figura 4.9a mostra os espectros típicos para GP-Na-CS, GP-NaK-CS e GP-K-CS, pois são compostos por bandas resultantes da presença de água e ligações Si-O. A água necessária para o processamento dos geopolímeros geralmente permanece no sistema como água fisicamente ligada (adsorvida nas superfícies das partículas sólidas) e na forma de grupos -OH associados a moléculas de siloxonato

hidratadas, como $\text{SiQ}_3(3\text{Si},1\text{OH})$ e $\text{SiQ}_2(2\text{Si},2\text{OH})$ [24]. Esses grupos foram identificados nas bandas em torno de 3393 cm^{-1} e 1652 cm^{-1} (Figura 4.9a), que estão relacionadas às vibrações de alongamento e flexurais de ligações O-H, respectivamente [179,267,269].

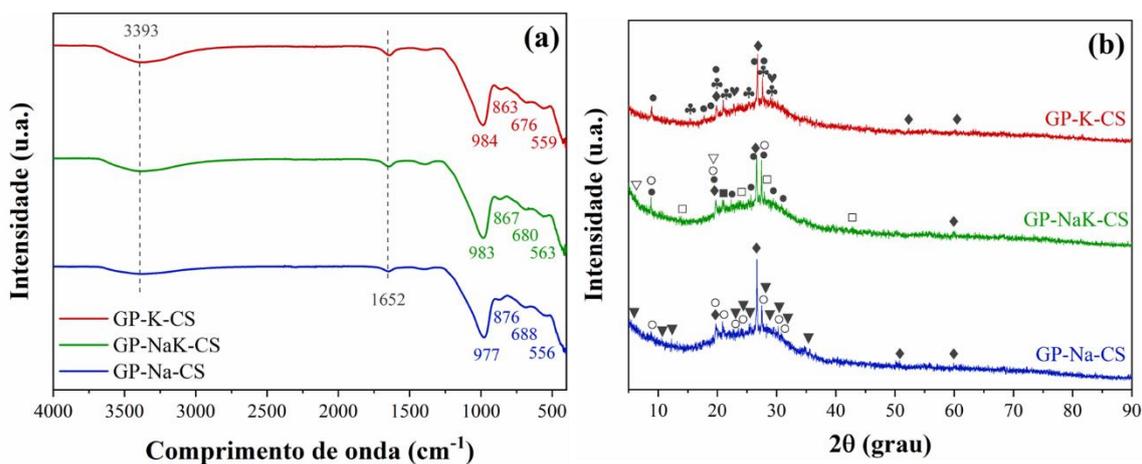


Figura 4.9 – (a) Espectros de ATR-FTIR e (b) padrões de DRX dos geopolímeros metacauliníticos sintetizados (GP-Na-CS, GP-NaK-CS e GP-K-CS) obtidos após a etapa de cura a $40^{\circ}\text{C}/12\text{h}$. Fases identificadas e seus respectivos códigos ICSD: \blacklozenge = Quartzo – SiO_2 (01-085-0335); \bullet = $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ (00-046-0741); \clubsuit = KAlSiO_4 (00-050-0436), \heartsuit = KAlSiO_4 (01-083-1220); \circ = $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ (00-046-0740); \blacksquare = $(\text{Na},\text{K})\text{Si}_3\text{AlO}_8$ (00-010-0357); \square = $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (01-086-0099); \blacktriangledown = Zeólita Y - $\text{Na}_{0.66}\text{Al}_{0.66}\text{Si}_{11.34}\text{O}_{24}$ (01-075-1860) e ∇ = $\text{Si}_{0.7276}\text{Al}_{0.2724}\text{O}_2$ (01-077-1549).

As bandas mais intensas detectadas nas análises de ATR-FTIR dos geopolímeros curados (Figura 4.9a) compreendem faixas de comprimento de onda entre $1000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ e estão relacionadas a [179]: (i) $984\text{--}977\text{ cm}^{-1}$ – vibrações de alongamento das ligações Si-O-M (M = Na ou K); (ii) $876\text{--}863\text{ cm}^{-1}$ – vibrações de ligações Al-OH, Si-O-Si, que podem estar associadas a espécies aluminossilicato intermediárias [43]; e (iii) $688\text{--}676\text{ cm}^{-1}$ e $559\text{--}563\text{ cm}^{-1}$ – vibrações de ligações Al-O-Si [267,270,280]. Observou-se apenas um pequeno deslocamento no comprimento de onda das bandas ao alterar o tipo de cátion alcalino contido na solução alcalina utilizada na síntese dos ligantes. Este aspecto pode estar relacionado a mudanças no tipo e quantidade dos produtos de aluminossilicato formados, bem como em sua disposição estrutural [201,273,274].

Informações complementares foram obtidas ao analisar os perfis de difração de raios-X das amostras de GP-Na-CS, GP-NaK-CS e GP-K-CS após a cura. Os resultados

coletados indicaram que todos os materiais são essencialmente amorfos e apresentam picos de baixa intensidade de quartzo (derivado de metacaulim) e fases cristalinas secundárias resultantes do processo de geopolimerização. A Figura 4.9b revela que GP-Na-CS apresentou picos característicos de aluminossilicato de sódio ($\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$) e zeólita Y ($\text{Na}_{0.66}\text{Al}_{0.66}\text{Si}_{11.34}\text{O}_{24}$), enquanto GP-K-CS continha principalmente fases de aluminossilicatos de potássio ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ e KAlSiO_4). Além disso, GP-NaK-CS foi composto por fases cristalinas contendo ambos os cátions alcalinos, como $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $(\text{Na,K})\text{Si}_3\text{AlO}_8$, $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ e zeólita Y ($\text{Si}_{0.7276}\text{Al}_{0.2724}\text{O}_2$). É importante ressaltar que os sistemas geopoliméricos avaliados têm uma composição não estequiométrica [razão molar $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 \neq 1$], o que favoreceu a geração dos compostos mencionados acima.

Estudos prévios [31,64] relataram que o tipo e a quantidade das fases cristalinas formadas em polímeros inorgânicos dependem da natureza do reagente alcalino selecionado e das condições de cura. Por exemplo, Fu e colaboradores [282] avaliaram composições compostas por metacaulim, cinza volante ou mistura dessas matérias-primas como precursores, e seus resultados indicaram que o maior raio atômico dos átomos de potássio (em comparação com os de sódio) originou oligômeros com cadeias mais longas, o que dificultou a mobilidade e o rearranjo estrutural dos íons para gerar compostos à base de zeólita. Além disso, Fernández-Jiménez e colaboradores [278] reportaram que cátions com raio atômico menor e maior densidade de carga ($\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$) podem induzir uma coagulação mais eficaz de silicatos e aluminossilicatos durante a geopolimerização. Tais descobertas estão em sintonia com os resultados obtidos neste trabalho (Figura 4.9), onde a formação de gel e fases cristalinas (aluminossilicatos e zeólita) foram identificadas, e essas transformações parecem ser responsáveis pelo enrijecimento mais rápido detectado para o ligante GP-Na-CS.

Visando identificar a evolução das propriedades das composições elaboradas em função do tempo, as amostras curadas foram mantidas à temperatura ambiente por 16 dias e tiveram seu módulo elástico (E) medido. Mais uma vez, GP-Na-CS apresentou o desempenho mais promissor [maior E (9,68 - 10,11 GPa) do que GP-K-CS (6,87-7,71 GPa), Figura 4.10a] nas condições avaliadas, e as amostras GP-NaK-CS atingiram apenas valores intermediários de módulo de Young (7,49-8,67 GPa). As propriedades elásticas desses ligantes estão diretamente relacionadas à formulação global do sistema (incluindo

razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ e módulo de sílica, $M_s = \text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$) [187,283], embora seja reportado que o M_s (relativo apenas à solução alcalina) não tenha uma influência pronunciada nos valores de E resultantes [283].

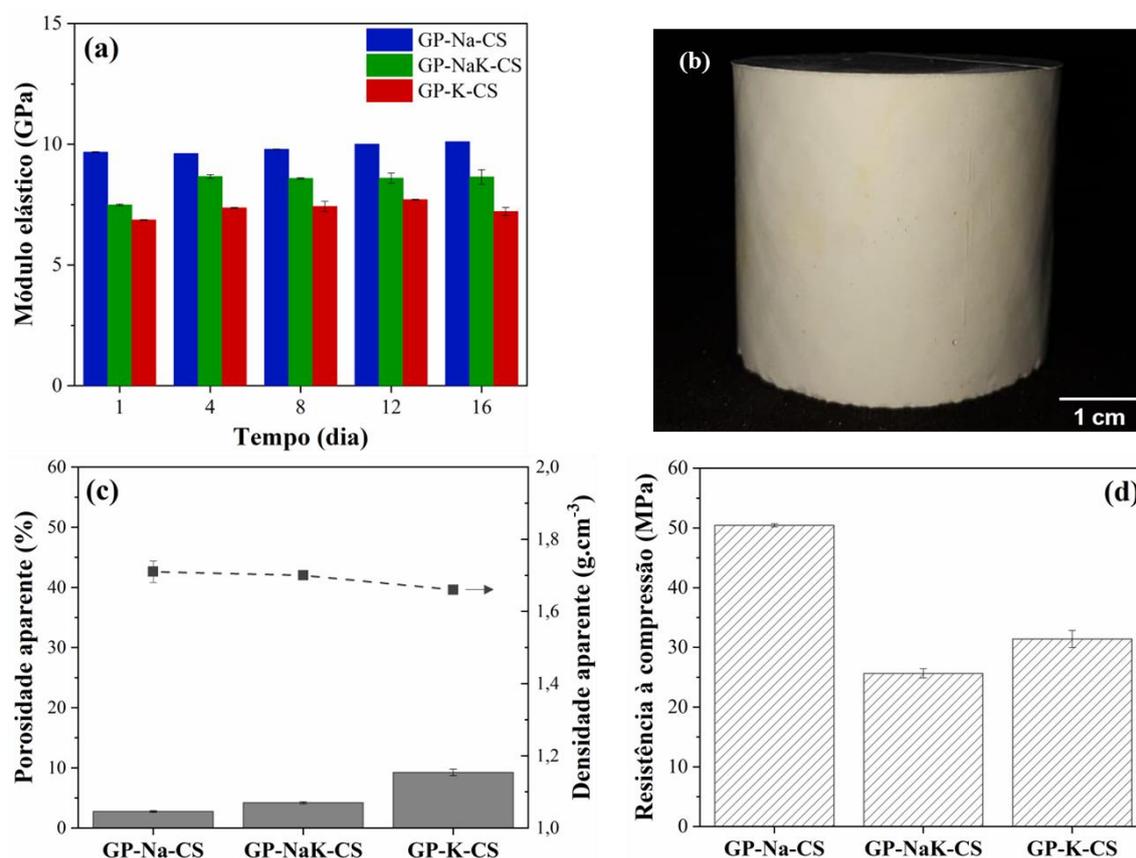


Figura 4.10 – Propriedades físico-mecânicas à verde dos geopolímeros curados: (a) evolução do módulo elástico em função do tempo; (b) imagem de uma amostra de GP-Na-CS; (c) porosidade e densidade aparentes; e (d) resistência à compressão.

A Figura 4.10b evidencia o bom acabamento superficial das amostras GP-Na-CS preparadas após a etapa de desmoldagem (ausência de trincas, fissuras ou outros defeitos macroscópicos). Esta composição também apresentou a menor porosidade aparente [GP-Na-CS (2,75%) < GP-NaK-CS (4,20%) < GP-K-CS (9,24%)] entre os ligantes estudados, conforme indicado na Figura 4.10c. Como os geopolímeros desenvolvidos neste trabalho são estequiometricamente equivalentes $[0,41(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})-\text{Al}_2\text{O}_3-2,07\text{SiO}_2-6,48\text{H}_2\text{O}]$, é notável que a influência do tipo de cátion alcalino sobre o processo de geopolimerização refletiu nas propriedades físico-mecânicas dos sistemas avaliados.

As amostras dos ligantes GP-Na-CS, GP-NaK-CS e GP-K-CS apresentaram valores de resistência à compressão a frio de 50,4, 25,6 e 31,4 MPa, respectivamente (Figura 4.10d). A formação das fases $KAl_3Si_3O_{11}$ e $KAlSiO_4$ na microestrutura de GP-K-CS (Figura 4.9b) pode explicar a resistência mecânica otimizada dessa composição em comparação com GP-NaK-CS, devido à maior densidade de ligações Al-O e ao fato de que tais ligações são mais fortes na presença de cátions K^+ [216,284]. Zhang e colaboradores [208] obtiveram menor resistência mecânica para geopolímeros potássicos à base de metacaulim (em comparação com composições sódicas equivalentes) após cura a $40^\circ C/2h$. Os pesquisadores explicaram que partículas não reagidas do precursor poderiam ser encontradas na microestrutura formada, devido à dissolução limitada do metacaulim na solução alcalina potássica, e essas partículas remanescentes atuaram como defeitos microestruturais [208]. Considerando as semelhanças das condições de processamento empregadas em [208] e no presente estudo, é razoável inferir que a dissolução parcial do metacaulim e as fases resultantes derivadas do processo de geopolimerização (Fig. 4.9) afetaram a resistência à compressão (Fig. 4.10d) das amostras GP-NaK-CS e GP-K-CS.

Portanto, o desempenho mecânico aprimorado do GP-Na-CS pode estar relacionado ao arranjo das diferentes unidades estruturais e seu efeito na formação de um gel geopolimérico com estrutura tridimensional interconectada [279], pois uma acomodação adequada dos cristais formados na matriz amorfa leva ao desenvolvimento de microestruturas compactas com elevada densidade de ligações Si-O-Si e Si-O-Al durante a etapa de cura.

4.2.3 Características estruturais e evolução de fases dos ligantes geopoliméricos em função da temperatura

Aplicações especiais que envolvam elevadas temperaturas requerem o projeto de geopolímeros com estabilidade térmica otimizada e propriedades termomecânicas adequadas. Portanto, conhecer a evolução microestrutural desses materiais em função da temperatura pode ser uma ferramenta estratégica para o desenvolvimento de sistemas cerâmicos avançados. A Figura 4.11 exibe os espectros ATR-FTIR gerados para amostras de GP-Na-CS, GP-NaK-CS e GP-K-CS obtidas após a etapa de queima conduzida a $400^\circ C$, $800^\circ C$ ou $1100^\circ C$ por 2h. Como observado, as bandas identificadas em 688-676

cm^{-1} para os geopolímeros curados (Fig. 4.9a) foram deslocadas para comprimentos de onda maiores ($696\text{-}693\text{ cm}^{-1}$) e se tornaram mais amplas e intensas (Figura 4.11a) após a retirada da água fisicamente ligada. Além disso, vibrações flexurais associadas a ligações Si-O foram identificadas na faixa de $450\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

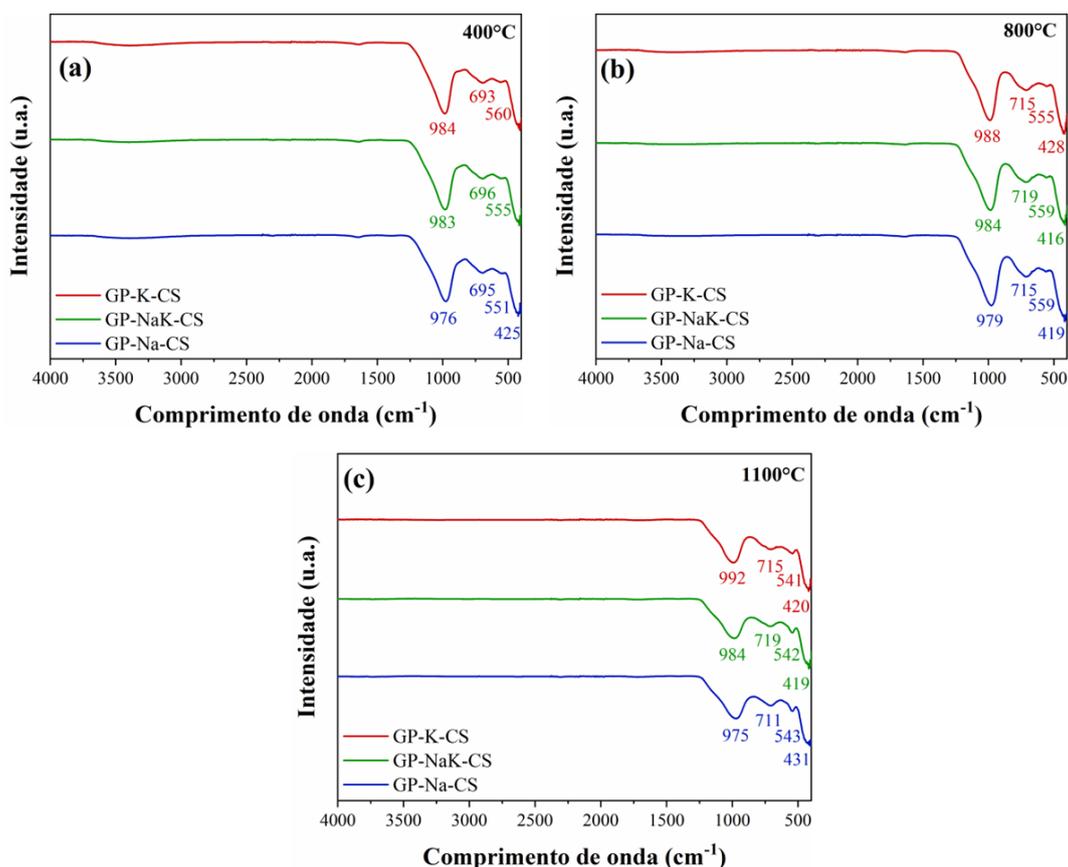


Figura 4.11 – Espectros de ATR-FTIR dos geopolímeros elaborados obtidos após tratamentos térmicos conduzidos a (a) 400°C , (b) 800°C e (c) 1100°C por 2h.

Outros rearranjos estruturais ocorreram após a queima das amostras a 800°C , os quais foram evidenciadas por alterações em intensidade e posição das bandas Al-O-Si ($719\text{-}715\text{ cm}^{-1}$ e $559\text{-}555\text{ cm}^{-1}$, Figura 4.11b). A temperatura de transição vítrea, bem como o início da sinterização viscosa e densificação dos geopolímeros, geralmente são identificados na faixa de $550\text{-}900^\circ\text{C}$ [43,217]. Além disso, a cristalização parcial do gel pôde ser detectada após o tratamento térmico das amostras a 1100°C (Fig. 4.11c). Picos mais intensos e bem definidos foram encontrados próximos em $559\text{-}563\text{ cm}^{-1}$ (ligações Al-O-Si), indicando a formação de estruturas ordenadas [43]. Com base nas intensidades

desses picos, a seguinte sequência pode ser sugerida para a probabilidade de cristalização de fases nas composições elaboradas: GP-Na-CS > GP-NaK-CS > GP-K-CS.

Análises de difração de raios X foram também efetuadas para amostras queimadas a 800°C e 1100°C para identificar as fases cristalinas geradas na microestrutura. A presença de aluminossilicatos alcalinos ($\text{MAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$, M = Na ou K) derivados da geopolimerização ainda pôde ser detectada nas composições estudadas até 800°C (Figura 4.12a). Os respectivos espectros ATR-FTIR gerados corroboram esses resultados pela presença de vibrações de estiramento de ligações Si-O-M detectadas em $979\text{-}977\text{ cm}^{-1}$, $984\text{-}983\text{ cm}^{-1}$ e $988\text{-}984\text{ cm}^{-1}$ para GP-Na-CS, GP-NaK-CS e GP-K-CS, respectivamente. Nota-se que GP-K-CS foi a única composição que não exibiu a formação de novas fases após a etapa de queima nesta condição intermediária (800°C). Por outro lado, $\text{Na}_{1.55}\text{Al}_{1.55}\text{Si}_{0.45}\text{O}_4$ e feldspato potássico (KAlSi_3O_8) foram encontrados em GP-NaK-CS, enquanto a albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) estava contida em GP-Na-CS (Figura 4.12a).

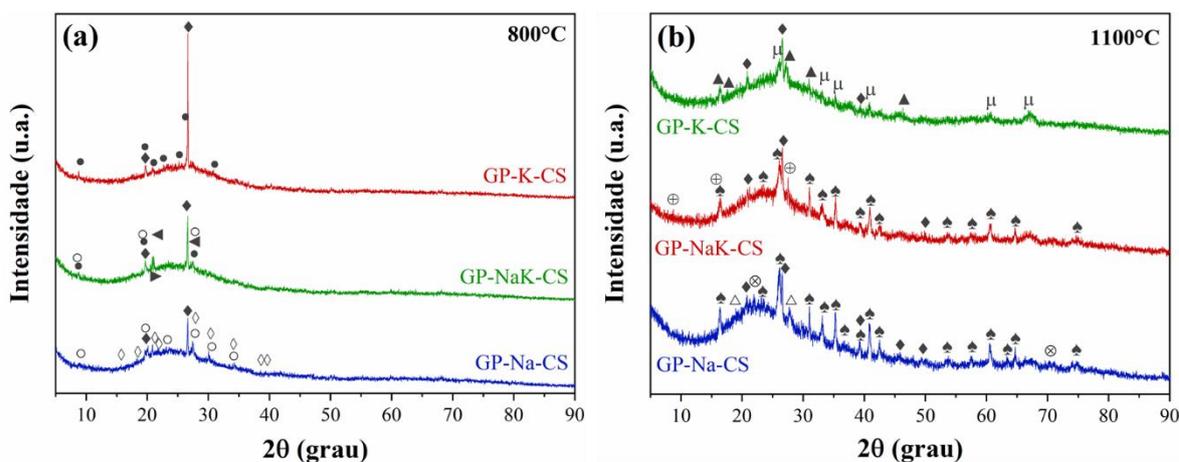


Figura 4.12 – Difratoogramas dos geopolímeros avaliados após a etapa de queima a (a) 800°C e (b) 1100°C por 2h. Fases identificadas e seus respectivos códigos ICSD: \blacklozenge = Quartzo – SiO_2 (01-085-0335); \bullet = $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ (00-046-0741); \circ = $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ (00-046-0740); \diamond = Albita – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (01-083-1614), \blacktriangle = Albita – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (01-076-1819); \blacktriangleright = $\text{Na}_{1.55}\text{Al}_{1.55}\text{Si}_{0.45}\text{O}_4$ (00-049-0006); \blacktriangleleft = KAlSi_3O_8 (00-019-0926); \otimes = $\text{Na}_{1.15}\text{Al}_{1.15}\text{Si}_{0.85}\text{O}_4$ (00-049-0007); \spadesuit = Mulita – $\text{Al}_{4.95}\text{Si}_{1.05}\text{O}_{9.52}$ (01-079-1450); μ = Mulita – $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{10}$ (00-002-1160); \oplus = Leucita – KAlSi_2O_6 (01-081-2223); \blacktriangleright = Leucita – KAlSi_2O_6 (01-071-1147).

Mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{10}$) e leucita (KAlSi_2O_6) foram as principais fases cristalizadas nos geopolímeros GP-NaK-CS e GP-K-CS após a queima a $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$, coexistindo com quartzo em uma matriz amorfa. Além disso, GP-Na-CS apresentou os picos mais intensos de mulita não estequiométrica ($\text{Al}_{4,95}\text{Si}_{1,05}\text{O}_{9,52}$), e essa fase coexistiu com nefelina não estequiométrica ($\text{Na}_{1,15}\text{Al}_{1,15}\text{Si}_{0,85}\text{O}_4$) e os cristais remanescentes de quartzo. A formação de tais aluminossilicatos refratários na matriz do geopolímero pode estar associada ao decaimento da intensidade das vibrações das ligações Si-O-M ($\sim 992\text{-}975\text{ cm}^{-1}$) e à detecção de bandas mais intensas relacionadas às ligações Si-O-Al (540 cm^{-1}) na Figura 4.11c.

Embora a nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) seja comumente identificada em geopolímeros à base de sódio quando expostos a temperaturas superiores a 600°C [43,281,285–287], tal fase não foi detectada no ligante GP-Na-CS. Em vez disso, a cristalização da albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ocorreu preferencialmente acima de 800°C , o que parece estar relacionado à presença de fases de aluminossilicatos de sódio estáveis e metaestáveis nas amostras curadas [287]. Além disso, a geração de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ depende das particularidades envolvidas na cinética de dissolução do precursor de aluminossilicato, bem como da presença de álcalis livres que podem atuar como agentes mineralizantes [42,287,288].

Adicionalmente, poucos trabalhos apontaram a conversão de géis geopoliméricos em mulita após tratamentos térmicos. Por exemplo, Barbosa e MacKenzie [267] relataram a formação de traços de mulita em geopolímeros Na-MK em torno de $1200\text{-}1300^\circ\text{C}$. White e colaboradores [289] identificaram principalmente leucita com pequenas quantidades de mulita e sílica vítrea em geopolímeros K-MK após aquecimento a 1000°C , e essas transformações foram justificadas pela presença de metacaulim não reagido na composição [267,289]. É importante destacar que a formação de mulita pode ser induzida em temperaturas intermediárias pela alta reatividade das partículas de sílica coloidal em sistemas ricos em alumina [14,290]. Assim, o uso de uma alta quantidade de soluções alcalinas preparadas com nano sílica pode explicar a geração desta fase nos geopolímeros avaliados.

Com base no equilíbrio de fase termodinâmico [291], a fase de mulita pode ser formada acima de $\sim 1050^\circ\text{C}$ em toda a faixa de composição molar no sistema $\text{NaAlSi}_3\text{O}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ (albita/alumina) (Figura 4.13). Além disso, a geração de mulita é favorecida a $1050\text{-}1100^\circ\text{C}$ em tais misturas binárias quando o teor de alumina é inferior a 55%-mol.

Este fato pode ajudar a entender algumas características da evolução de fase do ligante GP-Na-CS quando tratado termicamente entre 800-1100°C. No entanto, a cristalização de mulita no sistema binário $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-Al}_2\text{O}_3$ não foi observada por Schairer e Bowen [292].

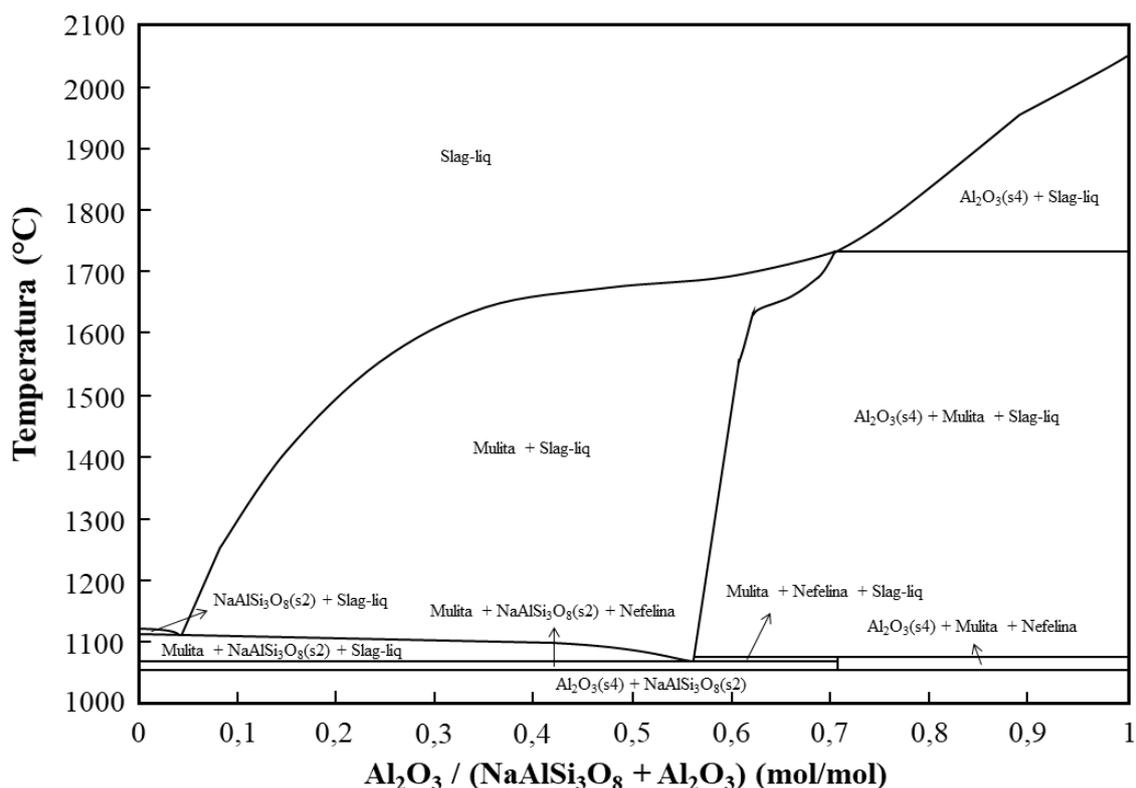


Figura 4.13 – Diagrama de fases do sistema $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-Al}_2\text{O}_3$ (adaptado de [291]).

4.2.4 Propriedades termomecânicas dos ligantes geopoliméricos tratados termicamente até 1100°C

A nível macroscópico, a estabilidade dimensional dos geopolímeros é uma propriedade de interesse particular ao considerar seu uso em aplicações que envolvam alta temperatura. Esses materiais tendem a retrair nas primeiras etapas de aquecimento [216,235,293], o que requer atenção especial para não comprometer a integridade estrutural dos produtos cerâmicos finais.

Toda a água livre contida na estrutura porosa das amostras curadas foi removida durante a secagem (< 250°C) e, após atingir a temperatura de 400°C, observou-se uma pequena retração linear dos corpos de prova produzidos (Figura 4.14a): GP-Na-CS

(-3,63%) > GP-NaK-CS (-3,09%) > GP-K-CS (-2,54%). Como as composições avaliadas foram preparadas com o mesmo teor de água (razão molar total de $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,48$), o menor índice de variação linear dimensional das composições contendo cátions K^+ está relacionado à maior estabilidade dos pares $\text{K}^+:\text{AlO}_4^-$ na estrutura geopolimérica [293].

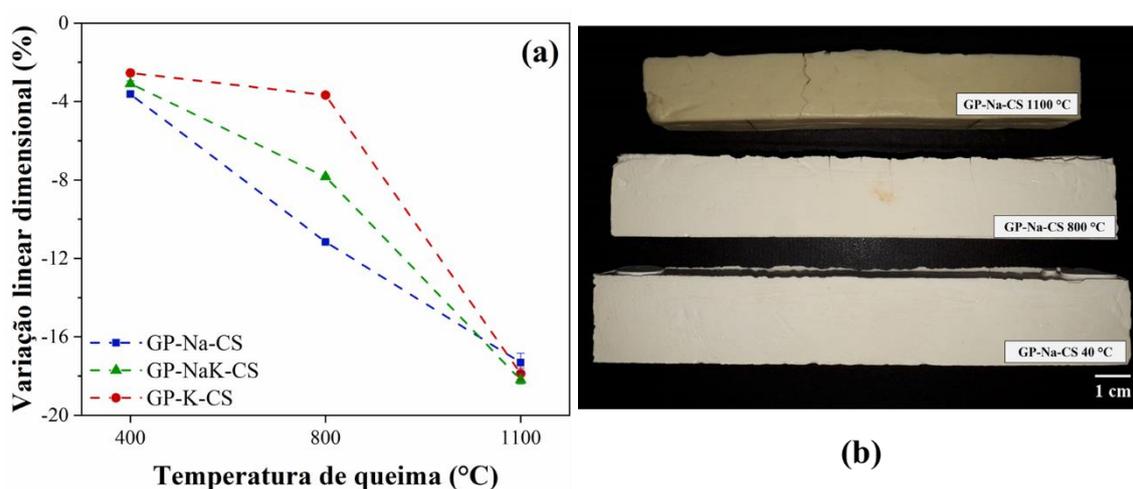


Figura 4.14 – (a) Variação linear dimensional dos geopolímeros avaliados após queima a 400°C, 800°C e 1100°C por 2h. (b) Imagem de amostras de GP-Na-CS após a etapa de cura (40°C/12h) e queima (800°C e 1100°C por 2h).

Com o aumento da temperatura, a geração da fase líquida pode ocorrer em composições sódicas em torno de 800°C [235], o que justifica a pronunciada retração linear das amostras GP-Na-CS queimadas a essa temperatura (-11,16%, Figura 4.14a). Além disso, transformações de fase adicionais e densificação da microestrutura puderam ser verificadas ao submeter os geopolímeros projetados a uma etapa de queima a 1100°C. Todas as composições avaliadas alcançaram valores de retração semelhantes nessa condição [GP-NaK-CS (-18,20%) > GP-K-CS (-17,88%) > GP-Na-CS (-17,31%), Figura 4.14a], e estudos prévios [42,235,294] apontaram que a variação dimensional dos geopolímeros em altas temperaturas é principalmente derivada de deformações capilares e reações de sinterização por fluxo viscoso. O rearranjo dimensional combinado com tensões térmicas e diferenças nas propriedades térmicas dos constituintes do geopolímero deu origem a fissuras superficiais nas amostras queimadas (Figura 4.14b). Esses defeitos também foram observados por outros pesquisadores ao submeter pastas geopoliméricas a tratamentos térmicos em temperaturas elevadas [216,229,267,293,295,296]. No entanto,

a incorporação de agregados (componentes grosseiros) às formulações de cerâmicas refratárias e combinação destes componentes com as partículas finas da fração da matriz e dos ligantes geopoliméricos pode mitigar tais defeitos. Tais aspectos foram explorados e serão apresentados nas próximas etapas desse estudo.

Todas as composições testadas apresentaram um declínio na resistência mecânica com o aumento da temperatura de queima, devido à significativa retração linear das amostras e, conseqüentemente, à formação de fissuras/defeitos na microestrutura resultante (Figura 4.15a). O ligante GP-Na-CS apresentou o melhor desempenho mecânico (~14,2 MPa) quando comparado ao GP-NaK-CS (~8,2 MPa) e GP-K-CS (~9,0 MPa) após queima a 1100°C.

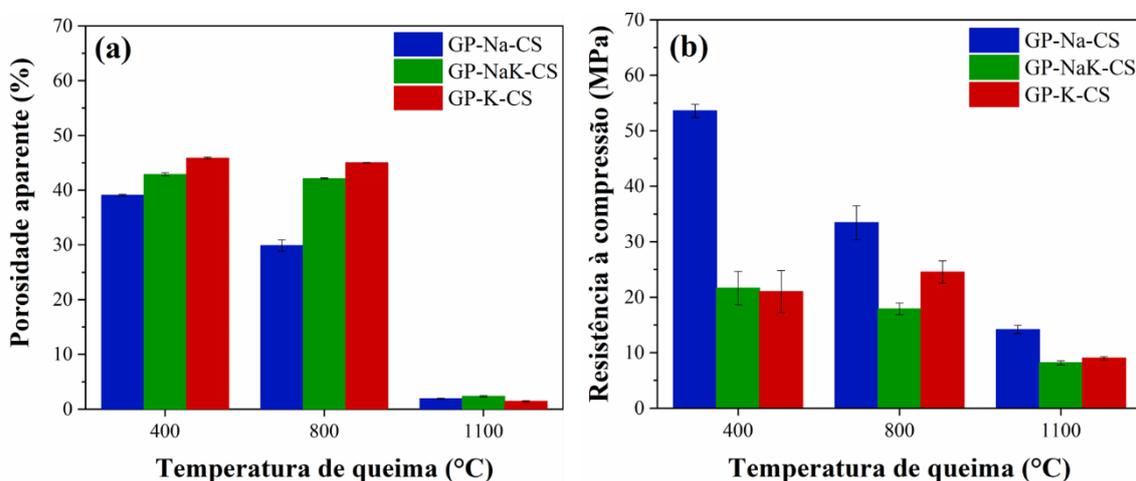


Figura 4.15 – (a) Resistência à compressão e (b) porosidade aparente dos geopolímeros avaliados após a etapa de queima conduzida a 400°C, 800°C ou 1100°C por 2h.

Ao se analisar as propriedades físicas dos sistemas avaliados, verificou-se que a porosidade aparente das amostras preparadas permaneceu aproximadamente constante na faixa de 400°C-800°C (Figura 4.15b): GP-NaK-CS (42,13-42,89%) e GP-K-CS (45,02-45,87%). Por outro lado, o ligante GP-Na-CS apresentou uma redução nos valores de porosidade entre 400°C (39,08%) e 800°C (29,89%) devido ao maior nível de retração linear dos corpos de prova nessa faixa de temperatura (Figura 4.14a). Atendendo-se à remoção da água durante a secagem, esses valores de porosidade são consideravelmente mais altos do que os obtidos após a cura para as mesmas composições (Figura 4.10c). Após a queima a 1100°C/2h, é esperado uma transição de uma estrutura com poros

abertos para poros fechados, uma vez que a formação de fase líquida e a cristalização de novas fases induziram um rearranjo significativo da microestrutura. Consequentemente, uma diminuição significativa nos valores de porosidade aparente pôde ser verificada para as amostras mantidas a 1100°C (Figura 4.15b).

A sinterização por fluxo viscoso comumente ocorre em geopolímeros, o que auxilia a preencher vazios na microestrutura, reparar fissuras e aumentar a resistência mecânica desses materiais [133,229,235,254,297]. A Tabela 4.3 indica que um aumento pronunciado na densidade aparente e no módulo de Young das amostras avaliadas pôde ser observado após a queima a 1100°C (em comparação com 800°C), confirmando a densificação da microestrutura. Em relação à evolução das propriedades físicas e mecânicas dos sistemas estudados, ficou provado que temperaturas mais altas são necessárias para o início das reações de sinterização das composições geopoliméricas contendo potássio, o que está de acordo com alguns trabalhos apresentados na literatura [42,210,216,221,298].

Tabela 4.3 – Densidade aparente e módulo de Young dos ligantes geopoliméricos avaliados após a etapa de queima conduzida a 800°C ou 1100°C por 2h.

Composições	Temperatura de queima (°C)	Densidade aparente (g.cm ⁻³)	Módulo de Young (GPa)
GP-Na-CS	800	1,67 ± 0,03	11,86 ± 0,43
	1100	2,33 ± 0,01	30,42 ± 1,17
GP-NaK-CS	800	1,42 ± 0,01	4,66 ± 0,05
	1100	2,38 ± 0,02	27,40 ± 0,71
GP-K-CS	800	1,38 ± 0,01	6,54 ± 0,15
	1100	2,42 ± 0,01	11,27 ± 0,33

Com base nos resultados apresentados, os geopolímeros projetados foram considerados ligantes inorgânicos promissores e com o potencial para serem aplicados no desenvolvimento de formulações refratárias sustentáveis. Inclusive, alguns ensaios preliminares indicaram que a incorporação do geopolímero GP-Na-CS em cerâmicas aluminosas resultaram em formulações com desempenho superior ou equivalente aquela ligada apenas com cimento de aluminato de cálcio (CAC). Neste sentido, novas investigações mais abrangentes foram efetuadas, visando a comparação direta do

comportamento de concretos refratários ligados com geopolímeros e/ou CAC. Os dados destas análises são apresentados nas seções a seguir.

4.3 Concretos refratários aluminosos preparados com a substituição parcial ou total de cimento de aluminato de cálcio por ligante geopolimérico

Com o intuito de obter insights mais aprofundados e progredir no design de formulações cerâmicas mais complexas, nesta etapa avaliou-se a viabilidade de substituir parcialmente ou integralmente o CAC pelo geopolímero sódico metacaulínico na elaboração de concretos refratários de alta alumina (96%-peso de Al_2O_3) sem cimento ou contendo ultrabaixo teor de cimento. Os resultados aqui apresentados foram publicados previamente no periódico *Journal of the European Ceramic Society* (Geopolymers: A viable binder option for ultra-low-cement and cement-free refractory castables? - ScienceDirect).

4.3.1 Otimização do processamento dos concretos refratários

A Figura 4.16 apresenta os dados da fluidez vibrada (fixada em aproximadamente 130%) e do teor de líquido empregado durante o processamento dos concretos refratários elaborados. Foi requerido cerca de 4,7%-p de água para a preparação e ajuste da reologia da composição de referência ligada com cimento (AT-4C). Por outro lado, observou-se uma tendência evidente, havendo o aumento da demanda de líquido (composto por água destilada e/ou reagente líquido alcalino sódico – Na-RLA) em função do teor de metacaulim contido nas composições ligadas com geopolímero. Esse comportamento pode ser atribuído a vários fatores relacionados à formação *in situ* do geopolímero durante a etapa de mistura. Por exemplo, a interação entre a solução alcalina e o metacaulim resulta na formação de uma pasta viscosa que dificulta a homogeneização uniforme desse ligante com os agregados e partículas finas de alumina presentes na composição cerâmica [55]. Além disso, devido à maior viscosidade da solução alcalina em comparação com a água destilada, uma quantidade ainda maior desse componente líquido foi necessária para otimizar as propriedades reológicas dos monolíticos preparados exclusivamente com Na-RLA.

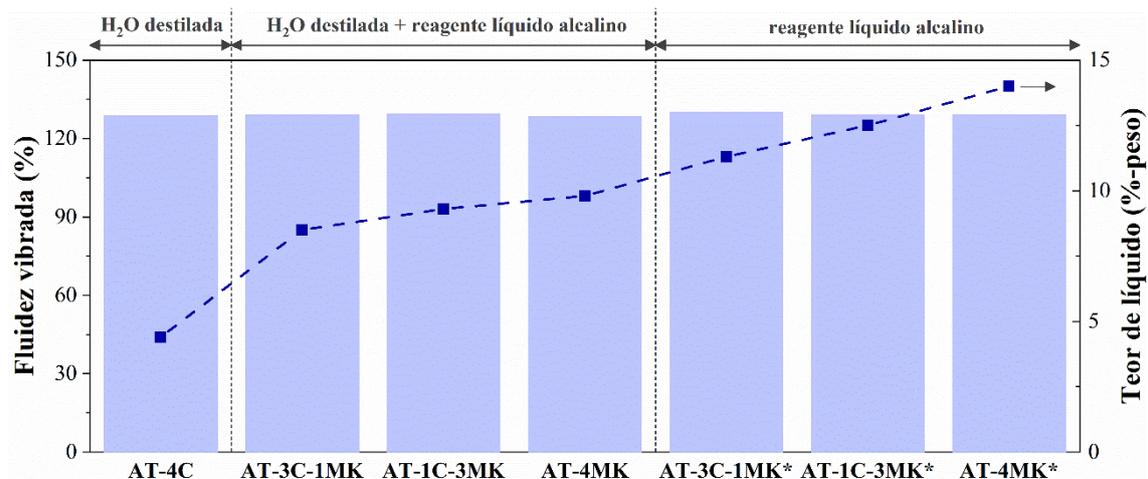


Figura 4.16 – Fluidez vibrada e teor de líquido (água destilada e/ou solução alcalina) utilizado no processamento dos concretos refratários contendo CAC e/ou geopolímero.

As variações na quantidade de líquido empregado durante o processamento tiveram um impacto significativo nas propriedades e características estruturais dos refratários preparados. Conforme ilustrado na Figura 4.17a, as composições AT-3C-1MK, AT-1C-3MK e AT-4MK apresentaram resistência à flexão notavelmente baixa (< 1 MPa) após 24 horas de cura a 40°C . Isso contrasta fortemente com o concreto de referência (AT-4C), que apresentou um módulo de ruptura de 9,79 MPa. Um dos principais desafios associados ao design de composições refratárias contendo ligantes alternativos ao CAC é garantir que as ligações entre a fase ligante e os componentes da matriz cerâmica proporcionem resistência mecânica à verde adequada para facilitar a desmoldagem e manuseio das peças, o que é uma das vantagens do uso de formulações contendo cimento [9,299]. A resistência mecânica à verde dos concretos refratários geopoliméricos foi otimizada quando estes foram processados exclusivamente com Na-RLA como componente líquido (composições AT-3C-1MK*, AT-1C-3MK* e AT-4MK*), resultando em amostras com módulo de ruptura variando de 4,60 a 5,71 MPa (Figura 4.17a). Embora tais cerâmicas ainda apresentem menor resistência à flexão do que o AT-4C, seu desempenho é adequado e suficiente para o manuseio e a instalação destes materiais. Vale notar que o módulo de ruptura a frio (CMOR) dos concretos avaliados diminuiu com o aumento do conteúdo de geopolímero, sendo que a formulação AT-3C-1MK* destacou-se como a melhor opção dentre as opções analisadas (CMOR = 5,71 MPa, Fig. 4.17a).

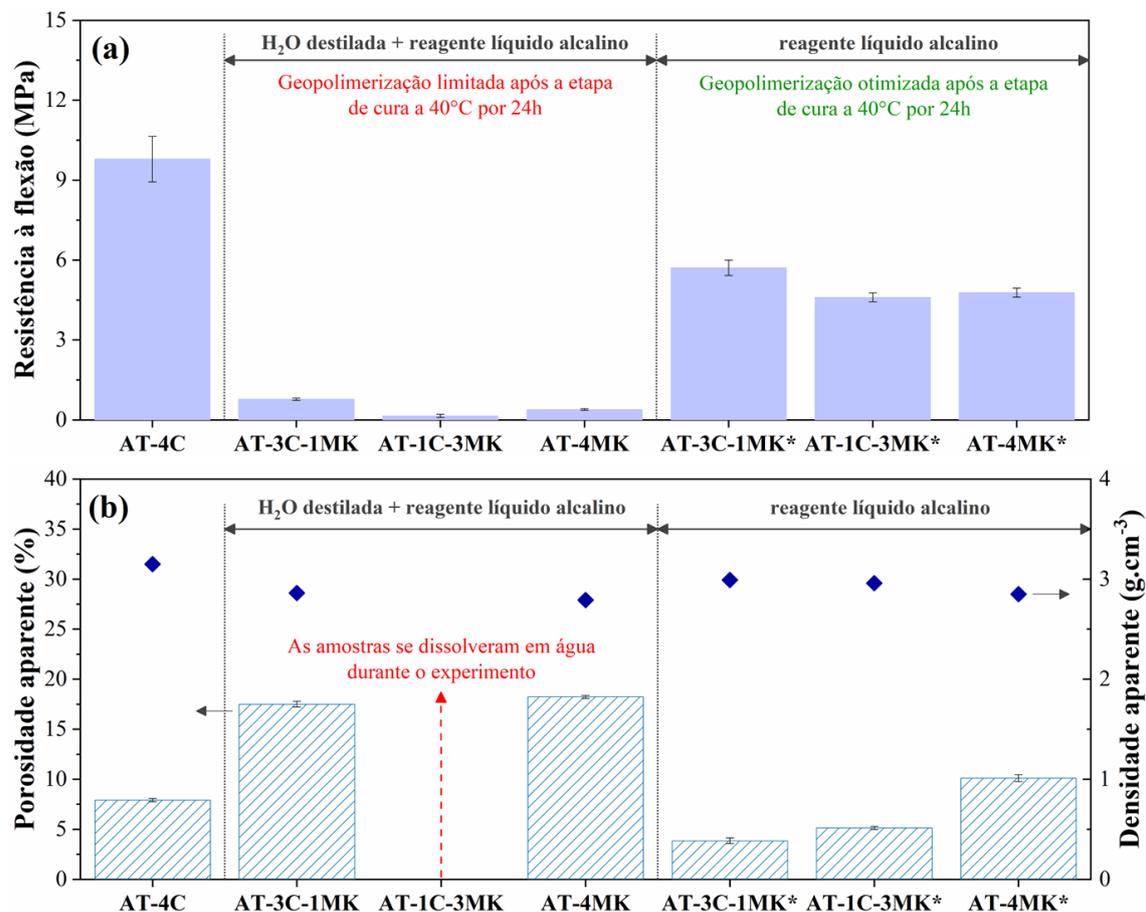


Figura 4.17 – Propriedades físico-mecânicas à verde dos concretos refratários, elaborados com ligante cimentício e/ou geopolimérico, obtidos após a etapa de cura a 40°C/24h: (a) resistência à flexão a frio; e (b) porosidade e densidade aparentes.

As composições processadas exclusivamente com a reagente líquido alcalino (Na-RLA) apresentaram resultados de porosidade aparente variando de 3,85% a 10,11%, com valores de densidade correspondentes entre 2,86 g·cm⁻³ e 2,99 g·cm⁻³ (Figura 4.17b). Em contraste, aquelas misturas processadas com Na-RLA + água destilada exibiram até 2,4 vezes mais porosidade aberta e eram aproximadamente 11,4% menos densas do que a composição de referência (AT-4C). Os resultados de porosidade aparente e densidade para a composição de referência foram de 7,91% e 3,15 g·cm⁻³, respectivamente. Além disso, amostras do concreto AT-1C-3MK dissolveram-se em água durante o experimento baseado no princípio de Arquimedes. Isso sugere um processo de geopolimerização incompleto e uma baixa habilidade ligante para esta formulação.

A estequiometria química dos geopolímeros é um fator bem conhecido que influencia significativamente as propriedades físico-mecânicas desses materiais [133,219]. Variações na concentração da solução alcalina e no conteúdo de cimento usado durante a preparação da composição levaram a mudanças nas quantidades de Na_2O , SiO_2 , Al_2O_3 e CaO disponíveis para as reações de geopolimerização. Ao correlacionar a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com a formulação e condições de processamento das composições analisadas neste estudo, ficou evidente que a resistência mecânica à verde dos concretos refratários geopoliméricamente ligados tende a aumentar com uma maior razão molar $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 4.18a) e uma menor razão molar $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ (Fig. 4.18b). Consistente com os dados mostrados na Figura 4.17a, as relações mais favoráveis entre os parâmetros avaliados foram encontradas na composição AT-3C-1MK*, que apresenta estequiometria teórica do ligante de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1,86$, $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1,69$, e $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O} \sim 0,36$ (razões molares).

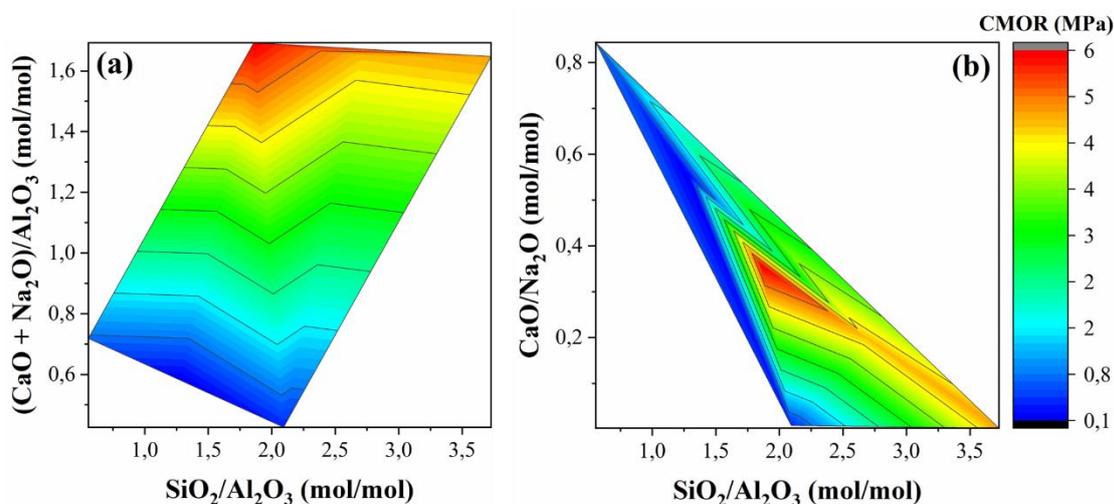


Figura 4.18 – Mapas de superfície de resposta para a resistência à flexão a frio (CMOR) dos concretos refratários geopoliméricos avaliados em função das razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (a) $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ e (b) $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$. Os cálculos foram estimados com base na composição química teórica do ligante (CAC + metacaulim + solução alcalina) correspondente aos refratários formulados com precursores geopoliméricos.

Ao se realizar uma análise mais detalhada da composição de fase dos concretos refratários preparados, as caracterizações por DRX revelaram que corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$) eram os constituintes dominantes na fração da matriz (tamanho de

partícula inferior a 200 µm) de todas as formulações (Figura 4.19a). A presença das fases $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6) e $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3) nas amostras AT-4C foi responsável por proporcionar ao concreto refratário de referência seu desempenho mecânico verde notável. Por outro lado, os materiais preparados apenas com líquido reagente alcalino (composições otimizadas) e ligados com geopolímeros também apresentaram picos associados ao quartzo, que é uma fase cristalina originária do metacaulim usado como precursor e não reativa no processo de geopolimerização. No entanto, a combinação de geopolímero com CAC nas composições AT-3C-1MK* e AT-1C-3MK* suprimiu as reações de hidratação do cimento, resultando na formação de Zeólita A ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.85\text{SiO}_2 \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$) ou Stilbite-Ca ($\text{Ca}_{2.62}\text{Al}_{9.8}\text{Si}_{26.2}\text{O}_{72}\text{H}_{4.56}$) nesses sistemas. Além disso, nenhuma fase adicional foi detectada na composição AT-4MK*, indicando que o produto predominante da geopolimerização é um aluminossilicato amorfo coexistindo com quartzo residual derivado do metacaulim. Consequentemente, a habilidade ligante dos geopolímeros decorre da formação e distribuição desses compostos na matriz de alumina, contribuindo assim para o desempenho à verde observado dos concretos avaliados.

Investigações prévias reportaram que o processo de hidratação do cimento se comporta de maneira diferente quando combinado com geopolímeros [300,301]. Alguns pesquisadores [302] observaram que usar CAC como fonte de alumina reativa é eficaz para otimizar as reações de geopolimerização e aumentar a resistência mecânica de argamassas quando curadas sob condições hidrotérmicas. À medida que o cimento se dissolve em um meio aquoso, esse composto libera íons Ca^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ na suspensão [303]. Essas espécies podem ser consumidas durante o processo de geopolimerização, conduzindo à obtenção de geopolímeros ricos em Al [304], nos quais cátions Ca^{2+} ocupam sítios de compensação de carga na estrutura polimérica [305]. Consequentemente, o CAC pode atuar como coadjuvante no processo de geopolimerização, resultando na formação de (Ca,Na)-sialatos [30].

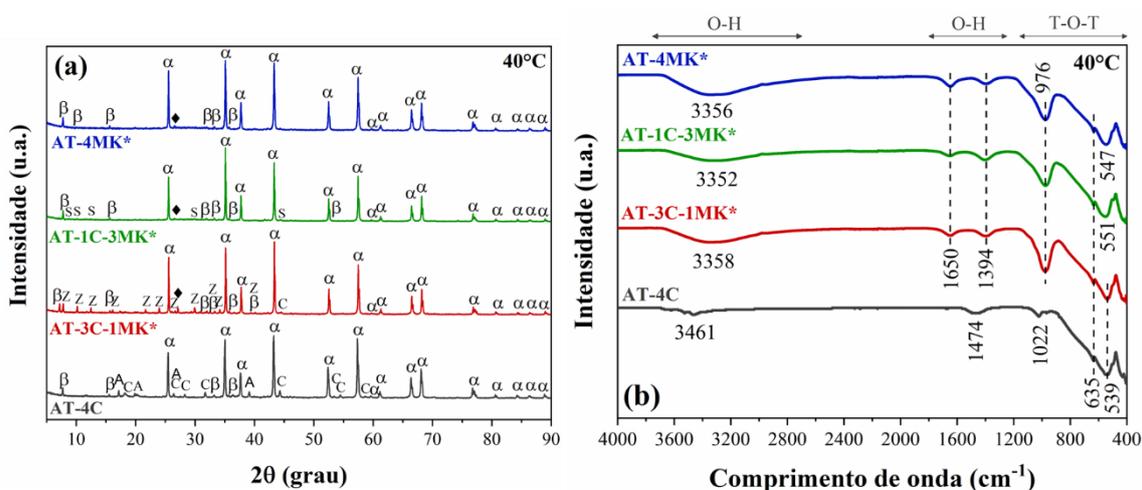


Figura 4.19 – (a) Padrões de DRX e (b) espectros de ATR-FTIR da matriz dos concretos refratários elaborados obtidos após a cura a 40°C/24h. Fases identificadas e seus respectivos códigos ICSD: α = Corundum – Al_2O_3 (00-042-1468); β = β - Al_2O_3 – $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ (01-076-0923); A = AH_3 – Gibisita – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (00-029-0041); C = C_3AH_6 – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (01-079-1286); \blacklozenge = Quartzo – SiO_2 (01-085-0335); Z = Zeólita A – $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.85\text{SiO}_2 \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$ (00-038-0241); e S = Stilbite – $\text{Ca}_{2.62}\text{Al}_{9.8}\text{Si}_{26.2}\text{O}_{72}\text{H}_{4.56}$ (01-075-1518).

Análises de ATR-FTIR dos refratários estudados indicaram padrões semelhantes para as bandas características de ligação O-H (regiões destacadas na Figura 4.19b) nas amostras contendo geopolímero. Esse fenômeno pode ser explicado pela natureza da água (seja fisicamente ou quimicamente ligada) presente nos produtos de reação resultantes da interação dos ligantes com o meio aquoso. Em refratários ligados a cimento, uma parte significativa da água é consumida na formação dos hidratos C_3AH_6 e AH_3 , enquanto, em sistemas contendo geopolímeros, a água é principalmente adsorvida fisicamente nas superfícies das partículas ou retida nos poros dos géis a base de aluminossilicatos. Embora as fases zeolíticas identificadas nas cerâmicas AT-3C-1MK* e AT-1C-3MK* sejam compostos hidratados, a baixa concentração desses constituintes não afeta substancialmente os espectros ATR-FTIR resultantes. Além disso, conforme o teor de geopolímero aumenta nos refratários, levando a níveis mais altos de SiO_2 e reduzidos de Al_2O_3 , tornam-se perceptíveis mudanças na intensidade e/ou deslocamento das bandas localizadas em torno de 1022 cm^{-1} e 539 cm^{-1} . Essas bandas correspondem a vibrações associadas às ligações T-O-T (T = Si ou Al) [179,270]. As demais bandas situadas em

torno de 635 cm^{-1} permanecem praticamente inalteradas e são atribuídas à elevada concentração de ligações Al-O [267,270,280]. Essas descobertas sustentam a hipótese de que tanto cátions Ca^{2+} quanto Na^+ podem ocupar sítios de compensação de carga na estrutura polimérica, formando assim geopolímeros sodo-cálcicos [30,305].

4.3.2 Transformações de fase e propriedades após tratamentos térmicos conduzidos até 1400°C

Para explorar o desempenho dos refratários em função da temperatura, as propriedades físico-mecânicas dos concretos refratários [AT-4C, AT-3C-1MK*, AT-1C-3MK* e AT-4MK*) foram analisadas após serem submetidas a um processo de queima na faixa de 800-1400°C por 2h. A composição AT-4C não exibiu valores substanciais de variação linear dimensional (VLD, conforme exibido na Figura 4.20a), em contraste com os materiais contendo geopolímeros, que apresentaram valores de retração variando de -0,12% a -1,41% após a queima até 1400°C. A retração das composições geopoliméricamente ligadas está principalmente atribuída à formação de fase líquida acima de 800°C [216,217]. A presença desse componente fundido na microestrutura em temperaturas elevadas induz um processo de sinterização viscosa e densificação das amostras, potencialmente levando à transformação do gel aluminossilicato em fases vítreas e/ou cerâmicas [67,69,70].

O teor de CaO (derivado do CAC) também desempenhou um papel no controle da VLD das amostras contendo geopolímero. O aumento contínuo na razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (de 1,86 para 3,73) e a diminuição na razão $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ (de 0,56 para zero) nos refratários AT-3C-1MK*, AT-1C-3MK* e AT-4MK* resultaram em concretos com retração limitada. Essas mudanças composicionais alteraram o equilíbrio termodinâmico e anteciparam a formação da fase líquida para temperaturas mais baixas, o que acelerou o processo de sinterização nas amostras com maior teor de geopolímero.

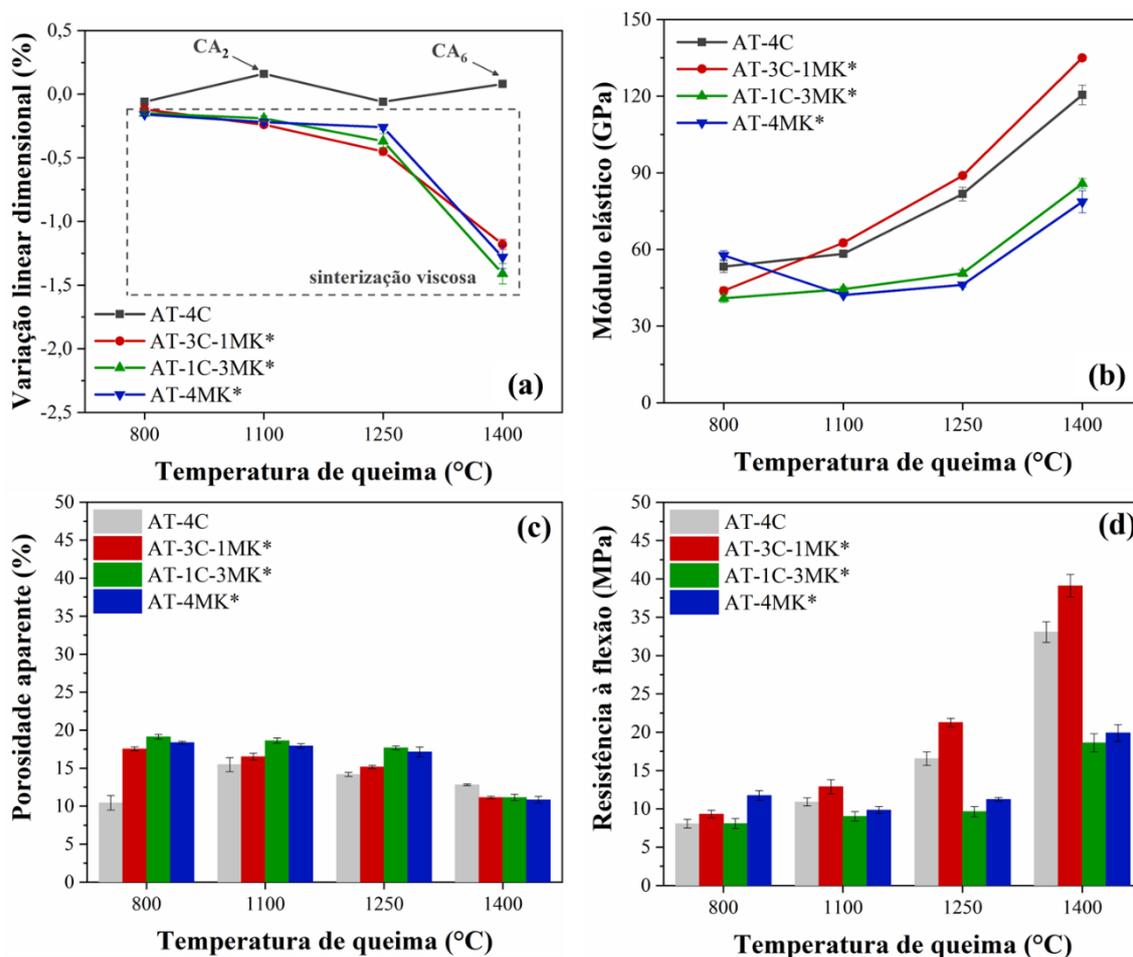


Figura 4.20 – Propriedades físico-mecânicas dos concretos refratários, elaborados com ligante cimentício e/ou geopolimérico, obtidos após a etapa de queima conduzida a 800°C, 1100°C, 1250°C ou 1400°C por 2h: (a) módulo elástico; (b) variação linear dimensional; (c) porosidade aparente; e (d) resistência à flexão a frio.

Além disso, é importante enfatizar que o módulo elástico dessas composições aumentou significativamente (de 40,84-57,73 GPa para 75,64-135 GPa, conforme mostrado na Fig. 4.20b) à medida que a sinterização e a densificação da microestrutura se intensificaram nas temperaturas de queima entre 800°C e 1400°C. Essas transformações foram acompanhadas por um aumento na densidade (de 2,80-2,85 g.cm⁻³ para 2,95-2,96 g.cm⁻³) e uma redução consistente na porosidade aparente (de 10,36-19,13% para 10,84-11,15%, Figura 4.20c) das cerâmicas resultantes. Consequentemente, as amostras exibiram um desempenho mecânico superior, atingindo valores de resistência à flexão entre 18,62 e 39,10 MPa (Fig. 4.20d) a 1400°C.

Até 1100°C, o desempenho mecânico de todas as composições geopoliméricas atingiram valores comparáveis e, em alguns casos, os módulos de ruptura até superaram os do concreto de referência. Notavelmente, o refratário AT-3C-1MK* destacou-se exibindo um módulo elástico (E) superior em comparação ao AT-4C à medida que a temperatura máxima do tratamento térmico aumentava para 1250°C e 1400°C, o que favoreceu a sinterização viscosa. Este material também exibiu um impressionante E de 135 GPa e resistência à flexão de 39,1 MPa após queima a 1400°C/2h (Figura 4.20d). Embora os refratários geopoliméricos tenham exibido níveis semelhantes de porosidade aparente após a queima a 1400°C, variações nos valores de resistência mecânica medidos para as composições AT-1C-3MK* e AT-4MK* foram observadas devido aos efeitos relacionados às transformações de fase e ao rearranjo microestrutural do gel na matriz resultante, influenciados pela estequiometria química do sistema CaO-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ em questão.

A presença de aluminatos de cálcio CA₂ e CA₆ (onde C = CaO e A = Al₂O₃) nas amostras AT-4C (Fig. 4.21) justifica o excelente desempenho mecânico desta composição nas condições investigadas (Figura 4.19d). Dentre as características microestruturais observadas nas amostras submetidas à queima a 1400°C, um fenômeno particularmente notável foi a precipitação de CA₆ nas proximidades dos agregados de alumina tabular (Figura 4.22a). A precipitação dessa fase deu origem a uma zona de transição interfacial homogênea e porosa, garantindo uma ligação eficaz entre a matriz e os agregados e, conseqüentemente, promovendo uma forte adesão entre eles. Além disso, os grãos de CA₆ variaram em formatos, espessuras e graus de alongamento, e se alinharam aleatoriamente entre si e com os grãos de alumina (Figuras 4.22b e 4.22c).

A formação de vários tipos de nefelina, que é a fase cerâmica típica derivada de sistemas geopoliméricos metacauliníticos sódicos a altas temperaturas [62,65,69,216,217,306], foi identificada nos concretos contendo geopolímeros. Enquanto a nefelina não estequiométrica (Na_{7.15}Al_{7.2}Si_{8.8}O₃₂ ou Na_{6.65}Al_{6.24}Si_{9.76}O₃₂) permaneceu estável até 1400°C nos refratários AT-3C-1MK* e AT-1C-3MK*, a conversão da nefelina estequiométrica (NaAlSiO₄, Fig. 4.21a) em sua forma polimorfa de alta temperatura, a carnegieita (Fig. 4.21b), foi observada na composição AT-4MK*. A composição com maior razão molar CaO/Na₂O (AT-3C-1MK*) apresentou alguns picos de baixa intensidade relacionados ao quartzo (uma fase residual do metacaulim) e

gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) após o tratamento térmico a 1100°C (Fig. 4.21a). Adicionalmente, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e coríndon complementaram as fases presentes na matriz dos concretos avaliados. Como destacado na Figura 4.22d, uma microestrutura mais complexa, predominantemente composta de grãos de alumina bem conectados cercados por uma fase vítrea tipo aluminosilicato (Ca,Na) (Figuras 4.22e-4.22f), foi observada na composição AT-3C-1G* queimada a 1400°C . A existência de uma fase vítrea caracterizada por ligações Si-O-Si robustas e uma morfologia suavizada facilitou a formação de uma zona de transição interfacial mais densamente compactada, promovendo ligações de adesão aprimoradas entre a matriz e os agregados. Isso resultou na produção de amostras cerâmicas exibindo propriedades físico-mecânicas superiores (Figura 4.20). Embora a análise de DRX tenha revelado padrões de nefelina sob essas condições (Figura 4.21b), grãos intrínsecos dessa fase não puderam ser distintamente observados.

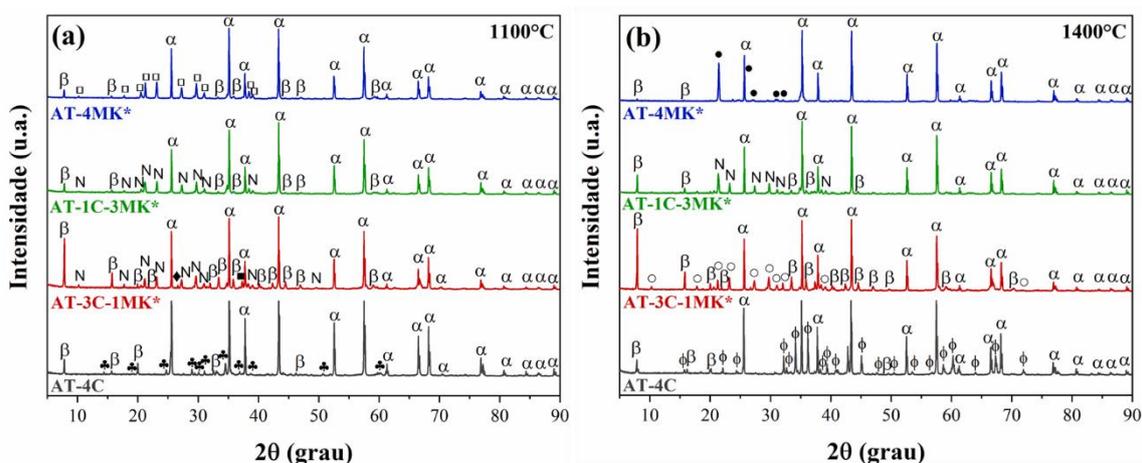


Figura 4.21 – Difratomogramas da matriz ($d < 200 \text{ mm}$) dos concretos refratários avaliados após a etapa de queima conduzida a (a) 1100°C e (b) 1400°C por 2h. Fases identificadas e seus respectivos códigos ICSD: α = Corundum – Al_2O_3 (00-042-1468); β = $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ – $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ (01-076-0923); \diamond = Quartzo – SiO_2 (01-085-0335); \blacksquare = Gehlenite – $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (01-074-1607); \bullet = Carnegieite – NaAlSiO_4 (00-044-1496); N = Nefelina – $\text{Na}_{7.15}\text{Al}_{7.2}\text{Si}_{8.8}\text{O}_{32}$ (01-079-0993); \circ = Nefelina – $\text{Na}_{6.65}\text{Al}_{6.24}\text{Si}_{9.76}\text{O}_{32}$ (01-083-2372); \square = Nefelina – NaAlSiO_4 (00-035-0424); \clubsuit = CA_2 – CaAl_6O_7 (01-072-0767); e ϕ = CA_6 – $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (01-084-1613).

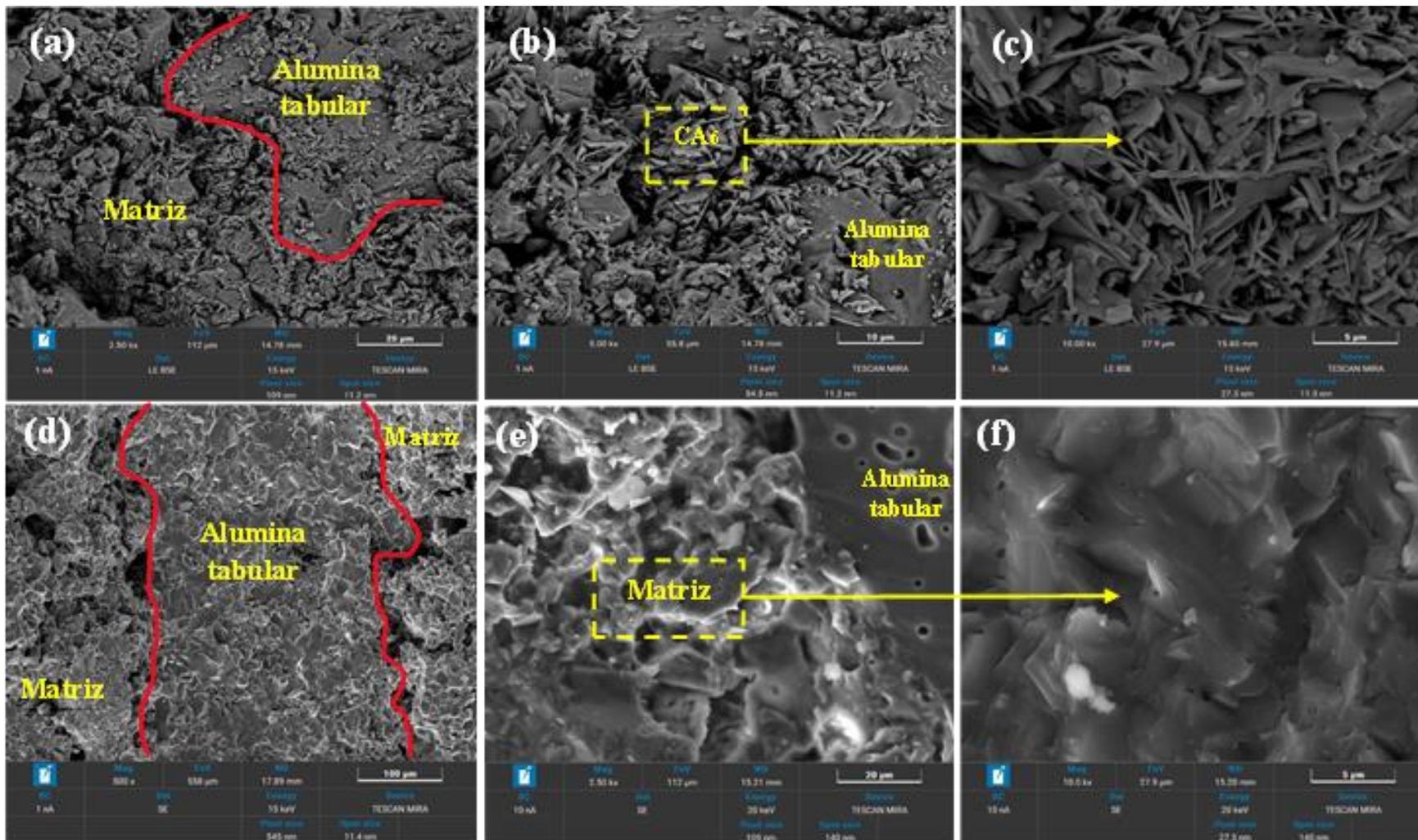


Figura 4.22 – Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura de amostras de concretos refratários contendo ligante cimentício (AT-4C – a-c) e geopolimérico (AT-3C-1MK* – d-f) obtidos após a etapa de queima conduzida a 1400°C/2h.

As análises de ATR-FTIR corroboraram e complementaram os resultados obtidos das análises de DRX e MEV. Bandas características representando ligações Al-O-Al em torno de 942 cm^{-1} , relacionadas à matriz de coríndon, e ligações Al-O na faixa de comprimento de onda de $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ [267,270,280] foram observadas na amostra da composição de referência (AT-4C, Figura 4.23a). Essas bandas podem ser atribuídas à presença de tais ligações nas fases $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, CA_2 e CA_6 identificadas por DRX (Fig. 4.21). Após a queima desse concreto a 1400°C , várias mudanças significativas no espectro puderam ser identificadas, incluindo: (i) um aumento na densidade das ligações Al-O, com o deslocamento notável da banda em torno de 942 cm^{-1} para 1066 cm^{-1} ; (ii) o desaparecimento de bandas localizadas em torno de 639 cm^{-1} e 495 cm^{-1} ; (iii) a conversão de bandas centradas em 740 cm^{-1} e 560 cm^{-1} em um conjunto de bandas bem definidas e de menor intensidade variando de $772\text{-}698\text{ cm}^{-1}$ e $586\text{-}528\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Sob essas condições avaliadas, coríndon e CA_2 foram consumidos para formar um elevado teor de CA_6 na matriz refratária AT-4C (Figuras 4.21b e 4.22c), levando a alterações no número de coordenação do alumínio devido a um aumento na quantidade de ligações Al-O-Ca e uma diminuição nas ligações Al-O-Al (Figura 4.23b).

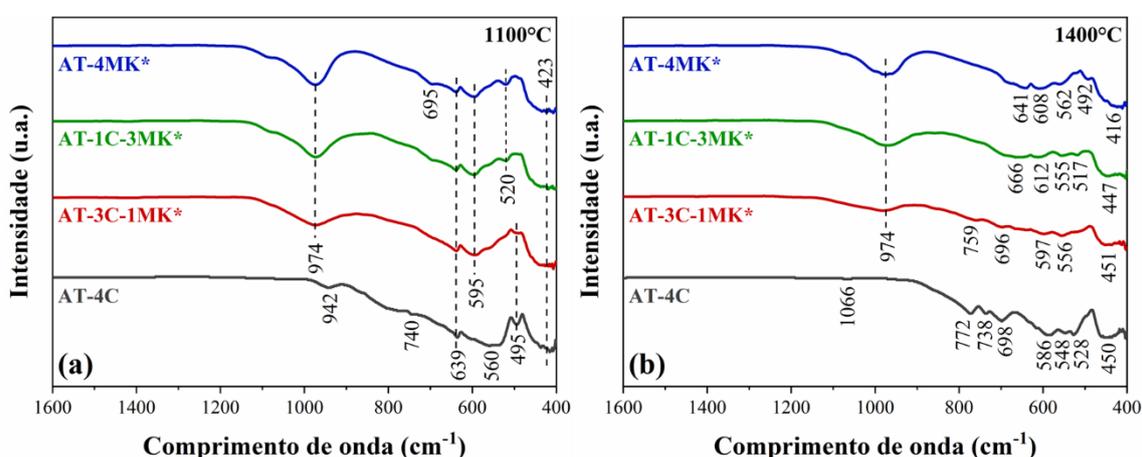


Figura 4.23 – Espectros de ATR-FTIR da matriz ($d < 200\text{ mm}$) dos concretos refratários avaliados após a etapa de queima conduzida a (a) 1100°C e (b) 1400°C por 2h.

Em relação aos concretos geopoliméricos, a banda localizada em 974 cm^{-1} , que é indicativa de ligações T-O-T (T = Si ou Al) [179,270], permaneceu consistente nas amostras queimadas a 1100°C ou 1400°C (Figura 4.23). As bandas vibracionais relacionadas às ligações Al-O, inerentes à matriz de coríndon, assemelharam-se às

observadas no material AT-4C. Notavelmente, as bandas compreendendo a faixa de 700-400 cm^{-1} exibiram ligeiros deslocamentos e conversões devido ao desordenamento estrutural em função da temperatura máxima do tratamento térmico. Além disso, diferenças distintivas foram notadas ao comparar os espectros das composições AT-3C-1MK*, AT-1C-3MK* e AT-4MK* após serem queimadas a 1400°C. Maior densidade de ligações Al-O foi observada em geopolímeros com maior teor de CAC, como evidenciado pela presença de bandas na faixa de 759-666 cm^{-1} (Figura 4.23b). Por outro lado, composições com maior teor de metacaulim exibiram bandas com maior densidade de ligações Si-O (bandas de 600-400 cm^{-1}). Essa observação pode estar ligada à presença da fase vítrea resultante do resfriamento do líquido gerado em altas temperaturas, que exhibe gradientes de composição influenciados pelas particularidades do sistema CaO-Na₂O-SiO₂-Al₂O₃ e é intrínseca às mudanças nas razões molares SiO₂/Al₂O₃, CaO/Na₂O e (CaO + Na₂O)/Al₂O₃ discutidas na seção anterior.

4.3.3 Resistência ao dano por choque térmico

Amostras de concretos refratários previamente queimados a 1400°C/2h foram submetidas a testes de resistência ao choque térmico. Os danos resultantes dos ciclos rápidos de aquecimento/resfriamento ($\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$) foram continuamente monitorados, utilizando medições *in situ* do módulo de elasticidade ao longo de 10 ciclos (Figura 4.24).

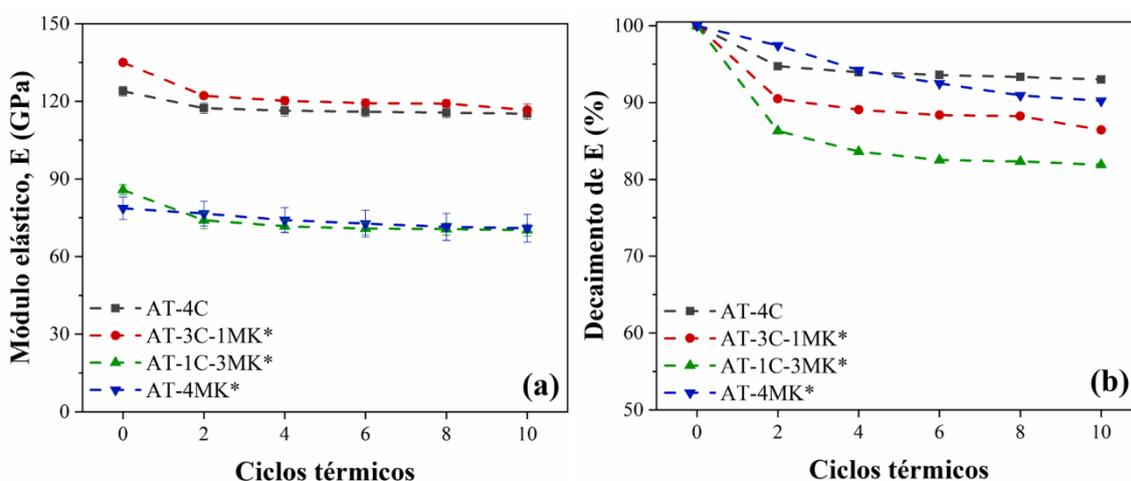


Figura 4.24 – Evolução do valor absoluto do módulo elástico (a) e de suas variações (b) obtidas para os concretos refratários desenvolvidos em função de ciclos de choque

térmico. As amostras avaliadas foram previamente sinterizadas a 1400°C/2h e posteriormente submetidas a 10 ciclos térmicos a 1025°C ($\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$).

Todas as composições refratárias resistiram efetivamente às variações térmicas. Os efeitos da sinterização viscosa (por exemplo, densificação, cristalização parcial e formação de líquido) e a subsequente vitrificação do líquido derivado do gel geopolimérico na matriz de alumina acomodaram tanto os componentes finos quanto os agregados nas formulações testadas. Conseqüentemente, foi obtida uma microestrutura densa e rígida, com resistência substancial à propagação de fissuras existentes e à formação de novas fissuras (Figura 4.24a). Por isso, os concretos ligados com geopolímeros exibiram apenas um pequeno decaimento da rigidez ao longo da progressão dos ciclos térmicos (Figura 4.24b), mas todas as amostras resistiram e não se romperam nas condições avaliadas. Após 10 ciclos térmicos, esses refratários experimentaram uma redução na medição inicial do módulo de elasticidade, variando de 9,09% a 18,09% (Figura 4.24b). O material AT-4MK* apresentou o melhor desempenho, onde observou-se a seguinte tendência: AT-4MK* (decaimento de $E = 9,79\%$) < AT-3C-1MK* (decaimento de $E = 12,83\%$) < AT-1C-3MK* (decaimento de $E = 18,09\%$). Esse resultado pode ser atribuído à formação de uma maior densidade de ligações cerâmicas robustas de Si-O-Si, principalmente devido ao conteúdo inicial de SiO₂ no refratário.

A formação de CA₆ na matriz de alumina do refratário de referência (AT-4C) contribuiu para um desempenho comparável à composição AT-4MK* e ligeiramente superior à AT-3C-1MK*, com uma modesta redução de rigidez de cerca de 7% após 10 ciclos térmicos. Além disso, os resultados enfatizam o potencial dos ligantes geopoliméricos desenvolvidos neste estudo em termos de resistência ao dano por choque térmico quando comparados a outros concretos refratários de alta alumina preparados com CAC ou vários ligantes alternativos (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 – Resistência ao choque térmico de concretos refratários de alta alumina contendo CAC e/ou ligantes inorgânicos alternativos.

Sistemas ligantes refratários	Teor de ligante (%-p)	Temperatura* (°C)	Decaimento de E (%) após 10 ciclos térmicos ($\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$)	Ref.
CAC ^a	4	1400	51	[18]
CAC ^a	4	1550	33	[18]
Alumina submicron ^a	5	1400	18	[18]
Fumos de MgO ^b	1-6	1500	18,2-67,5	[17]
Fumo de MgO, hidróxido de cálcio e/ou carbonato de cálcio	^c	1500	10-20	[21]
Microsilica + SioxX [®] -Zero	6 ^d	1400	~20	[19]
CAC/Metacaulim ^e	2,7/1,3	1400	12,83	Este estudo
CAC/Metacaulim ^e	1,3/2,7	1400	18,09	
Metacaulim ^e	4	1400	9,79	

* Temperatura na qual as amostras foram previamente queimadas

^a A composição contém 0,5%-p de B₄C

^b A composição contém 0,3-3,0%-p de ácido carboxílico na solução aquosa

^c Blendas com distintos teores

^d A composição contém 0,5%-p de CAC

^e A composição contém adição de solução alcalina (Na-RLA) para induzir a geopolimerização

4.4 Otimização de concretos refratários avançados preparados com ligantes geopoliméricos

Com o intuito de aprimorar o desempenho de composições de concreto refratário de alta alumina sem cimento, o próximo estágio da tese contemplou a utilização de diferentes proporções de metacaulim (4, 6 ou 8 %-peso) e dois tipos de líquidos reagentes alcalinos (soluções contendo nano sílica baseadas em NaOH ou KOH). Os resultados aqui apresentados foram publicados no periódico *Ceramics International* (High-alumina refractory castables bonded with metakaolin-based geopolymers prepared with different alkaline liquid reagents - ScienceDirect).

4.4.1 Processamento e propriedades dos refratários obtidos após a cura

A influência do teor de metacaulim no processamento cerâmico foi avaliada ajustando a demanda por solução alcalina necessária para obter monolíticos com valores de fluidez vibrada de aproximadamente 130%. A Figura 4.25 destaca que a quantidade

de líquido utilizada para processar as composições aumentou com o teor de metacaulim. Além disso, os concretos preparados com o reagente à base de KOH (K-RLA) demandaram menores quantidades de líquido durante sua preparação. Esse comportamento pode ser atribuído à menor viscosidade do K-RLA (11,5 mPa.s) em comparação com o Na-RLA (23,5 mPa.s), resultando em fases ligantes (pasta geopolimérica formada *in situ*) com menor tensão de cisalhamento e facilitando assim o processamento de concretos contendo precursores de geopolímero potássico [30]. Conseqüentemente, os ligantes geopoliméricos formados na matriz dos refratários analisados exibiram variações em suas estequiometrias.

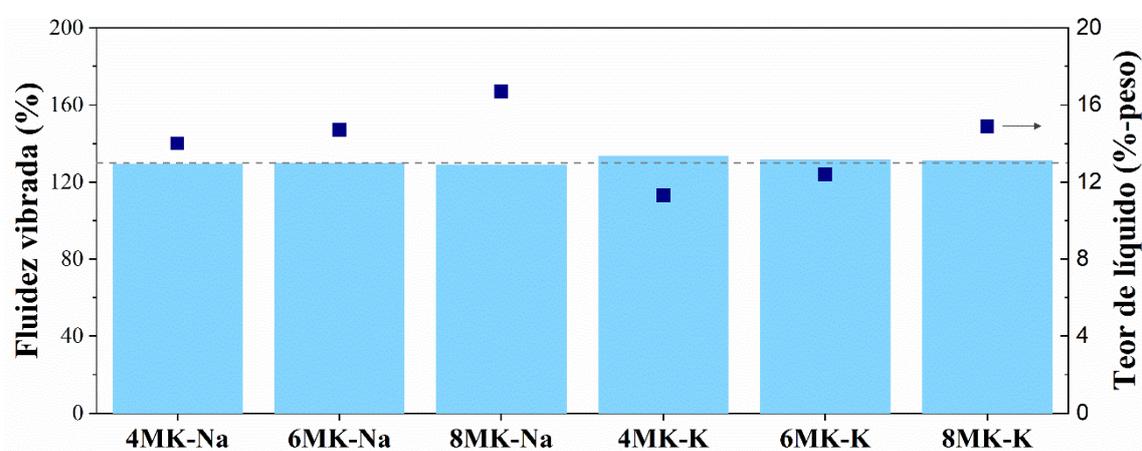


Figura 4.25 – Fluidez vibrada e o teor de reagente líquido alcalino necessário para processor os concretos refratários formulados contendo ligantes geopoliméricos metacauliníticos sódicos ou potássicos.

A Tabela 4.5 apresenta os resultados de cálculos teóricos para a estequiometria dos geopolímeros resultantes na matriz dos concretos examinados, considerando a reação completa entre o precursor (metacaulim) e as soluções alcalinas selecionadas (Na-RLA ou K-RLA). As razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ variaram entre 2,62 e 3,73 e 0,83 e 1,66, respectivamente. Essas estequiometrias estão alinhadas com estudos anteriores, que indicaram que as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,5 a 4,5 e as razões $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (onde M = Na ou K) de 0,8 a 1,6 promovem a formação de geopolímeros caracterizados por uma resistência mecânica e durabilidade aprimoradas [79,190,196]. Vale ressaltar que as tendências de desempenho de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ no contexto de geopolímeros à base de NaOH e KOH podem apresentar dissimilaridades [307]. Uma vez

que o metacaulim será a principal fonte de Al_2O_3 nesses sistemas geopoliméricos, espera-se que o teor de SiO_2 e óxidos alcalinos (Na_2O ou K_2O) diminua com a incorporação crescente de metacaulim nas composições. Consequentemente, formulações com menores razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1$ são esperadas para exibir melhor desempenho em altas temperaturas.

Tabela 4.5 – Estequiometria teórica dos ligantes geopoliméricos gerados *in situ* na matriz dos concretos refratários elaborados.

Razão molar ^a	Ligantes geopoliméricos					
	4MK-Na	4MK-K	6MK-Na	6MK-K	8MK-Na	8MK-K
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,73	3,18	3,07	2,74	2,84	2,62
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,64	-	1,15	-	0,98	-
$\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,02	1,26	0,02	0,92	0,02	0,83

^a Os cálculos foram baseados na composição química do metacaulim e das soluções alcalinas empregadas

Após a etapa de cura, alíquotas de pós selecionados das matrizes (componentes finos da formulação, $d < 200 \mu\text{m}$) dos concretos 8MK-Na e 8MK-K (denominados $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-G-Na}$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-G-K}$, respectivamente) foram submetidos a caracterização estrutural usando análises de DRX e FTIR-ATR (Figura 4.26). Coríndon (Al_2O_3) e $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$) foram identificados como as principais fases na matriz de alumina das composições estudadas (Figura 4.26a). Além disso, picos de baixa intensidade de α -quartzo (uma fase residual originária do metacaulim e não reativa no processo de geopolimerização) também foram detectados.

Os resultados de ATR-FTIR destacaram a semelhança estrutural entre os ligantes geopoliméricos de sódio e potássio (Figura 4.26b), consistentes com análises prévias de matrizes de alumina contendo geopolímeros [55]. Bandas intrínsecas de ligação O-H foram identificadas entre $3750\text{-}2650 \text{ cm}^{-1}$ e em torno de 1650 cm^{-1} . Além disso, bandas relacionadas a ligações T-O-T (T = Si ou Al, correspondendo a alumina tabular, produtos de geopolimerização e quartzo residual) estavam centradas na faixa de comprimento de onda de $1000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. Bandas de baixa intensidade em torno de 1400 cm^{-1} também indicavam a presença de espécies CO_3^{2-} , embora não houvesse evidência aparente de carbonatação nas amostras preparadas. Com base nesses resultados, os produtos de

geopolimerização (gel aluminossilicato) são principalmente amorfos e desempenham um papel crucial no aumento da adesão matriz/agregado, robustez e coesão da microestrutura resultante [55].

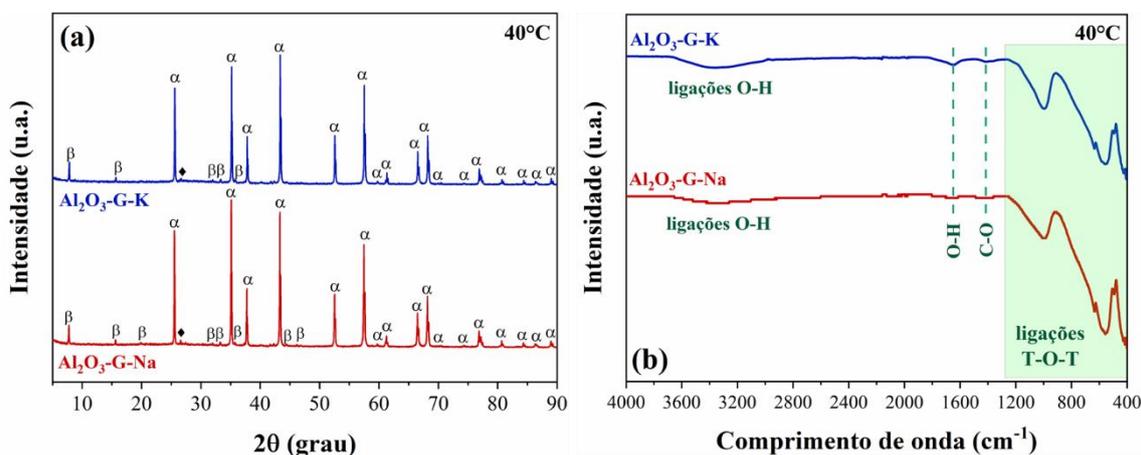


Figura 4.26 – (a) Padrões de DRX e (b) espectros de ATR-FTIR da fração de amostras da matriz dos concretos refratários geopolimericamente ligados curados a 40°C/24h. Fases identificadas e seus respectivos códigos ICSD: α = Corundum – Al₂O₃ (00-042-1468); \diamond = α -Quartz – SiO₂ (01-085-0335); β = β -Al₂O₃ – NaAl₁₁O₁₇ (01-076-0923). T = Si ou Al.

No geral, os refratários curados apresentaram elevada resistência à flexão (4,78-13,07 MPa), um módulo de elasticidade adequado (26,4-39,3 GPa), porosidade aparente variando entre 3,79% e 10,65%, e densidade aparente em torno de 2,78-2,95 g.cm⁻³ (Figura 4.27). Entre as composições avaliadas, 8MK-Na e 6MK-K demonstraram o melhor desempenho à verde com baixos níveis de porosidade aparente (< 6%) e resistência à flexão a frio aprimorada. Apesar desses sistemas terem diferentes teores de metacaulim, suas estequiometrias são aproximadamente equivalentes (Tabela 4.5). No entanto, a reatividade e composição química dos precursores geopoliméricos (metacaulim e solução alcalina) desempenham um papel importante no controle da geração e concentração dos monômeros inorgânicos (tais como, Al(OH)₄⁻, Si(OH)₄, SiO(OH)₃⁻, e SiO₂(OH)₂²⁻], que são essenciais para as reações de policondensação. O refratário 6MK-K apresentou uma resistência mecânica superior (13,07 MPa) em comparação com 8MK-Na (10,96 MPa, Figura 4.27a). Essa discrepância pode estar associada à quantidade de géis ligantes gerados, facilitando uma maior coesão entre os componentes das matrizes.

Consequentemente, as amostras 6MK-K também apresentaram densidade aprimorada ($2,95 \text{ g.cm}^{-3}$), aumento do módulo de elasticidade ($39,30 \text{ GPa}$) e redução da porosidade aparente ($4,75\%$, Figura 4.27b) após a cura. Esses resultados destacam a importância da formulação meticulosa e do ajuste estequiométrico no projeto de ligantes geopoliméricos. Esse ajuste fino é uma ferramenta estratégica para desenvolver componentes com características otimizadas de desempenho à verde.

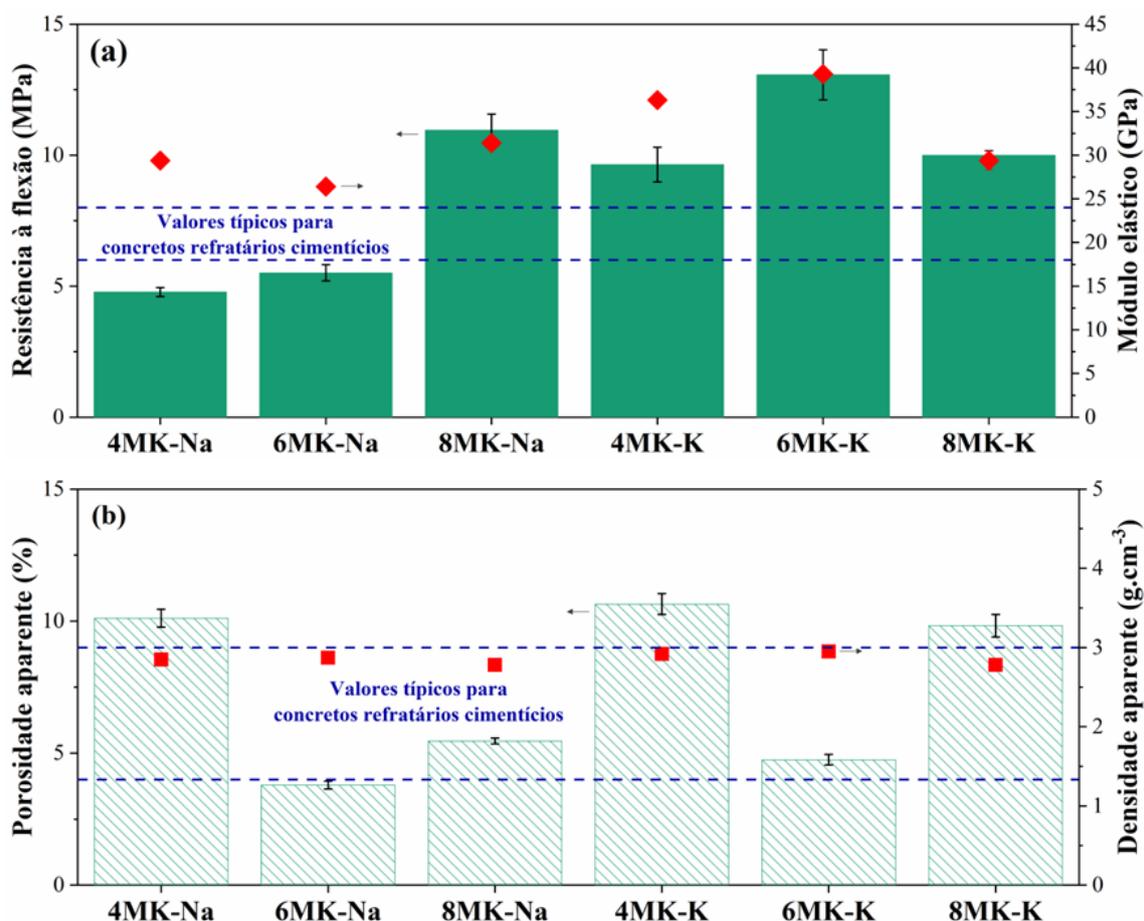


Figura 4.27 – Propriedades físico-mecânicas dos concretos refratários geopoliméricamente ligados obtidos após cura a $40^\circ\text{C}/24\text{h}$: (a) resistência à flexão e módulo elástico; e (b) porosidade e densidade aparentes. As linhas tracejadas destacam os resultados apresentados por concretos refratários aluminos preparados com CAC (materiais de referência) [15,17,21,308].

Estudos disponíveis na literatura [15,17,21,308] indicam que concretos de alta alumina (autoescoantes ou vibrados) preparados com 4-6% em peso de CAC exibiram

valores de resistência à flexão compreendidos entre 6-8 MPa e de porosidade aparente entre 4-9% após a cura a 30°C ou 50°C por 24 horas. Considerando que um dos principais desafios no uso de ligantes alternativos ao cimento aluminoso de cálcio é promover uma resistência mecânica verde adequada para concretos após a etapa de cura, os refratários contendo geopolímeros produzidos atendem notavelmente nesse requisito.

4.4.2 Microestrutura e evolução de propriedades dos refratários obtidos após tratamentos térmicos

Conforme relatado anteriormente neste estudo, diversos processos térmicos podem ocorrer até 1250°C (incluindo eliminação de água, decomposição do gel em fase líquida, cristalização parcial de fases cerâmicas, sinterização viscosa e densificação [49,55,67,68,70,75,241,247,309,310]) durante a exposição de concretos refratários ligados com geopolímero a temperaturas elevadas. A água livre e fisicamente ligada foi removida dos corpos cerâmicos durante a etapa de secagem conduzida a 110°C/24h. Conseqüentemente, quando as amostras previamente secas passaram por tratamentos térmicos de 800°C a 1250°C, as transformações mais significativas observadas nas cerâmicas preparadas estavam relacionadas à decomposição do gel geopolimérico, promovendo a formação de uma fase líquida e a cristalização parcial de novas fases.

Em consonância com as composições de concreto aluminoso investigado na Seção 4.3, os difratogramas de raios X das matrizes refratárias analisadas ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-G-Na}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-G-K}$, Figura 4.28) revelaram a presença predominante de coríndon e $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas amostras sinterizadas até 1250°C (Fig. 4.28a e Fig. 4.28c). Esses resultados foram ainda confirmados pelas características das bandas Al-O-Al entre 700-500 cm^{-1} identificadas através dos espectros de ATR-FTIR (Fig. 4.28b e Fig. 4.28d). As outras transformações observadas resultaram da interação do gel sódico ou potássico com as partículas finas de alumina contida na matriz dos concretos refratários em função da temperatura. Após a sinterização a 1100°C, foi detectada uma conversão parcial do gel potássico amorfo em kalsilita (KAlSiO_4). Sob a mesma condição, a formação de nefelina ($\text{Na}_{7.15}\text{Al}_{7.2}\text{Si}_{8.8}\text{O}_{32}$) foi favorecida pela cristalização parcial do ligante geopolimérico sódico (Figura 4.28a). A geração de tais fases cerâmicas é característica de sistemas geopoliméricos à base de sódio ou potássio e é comumente relatada na literatura [49,55,67,68,70,75].

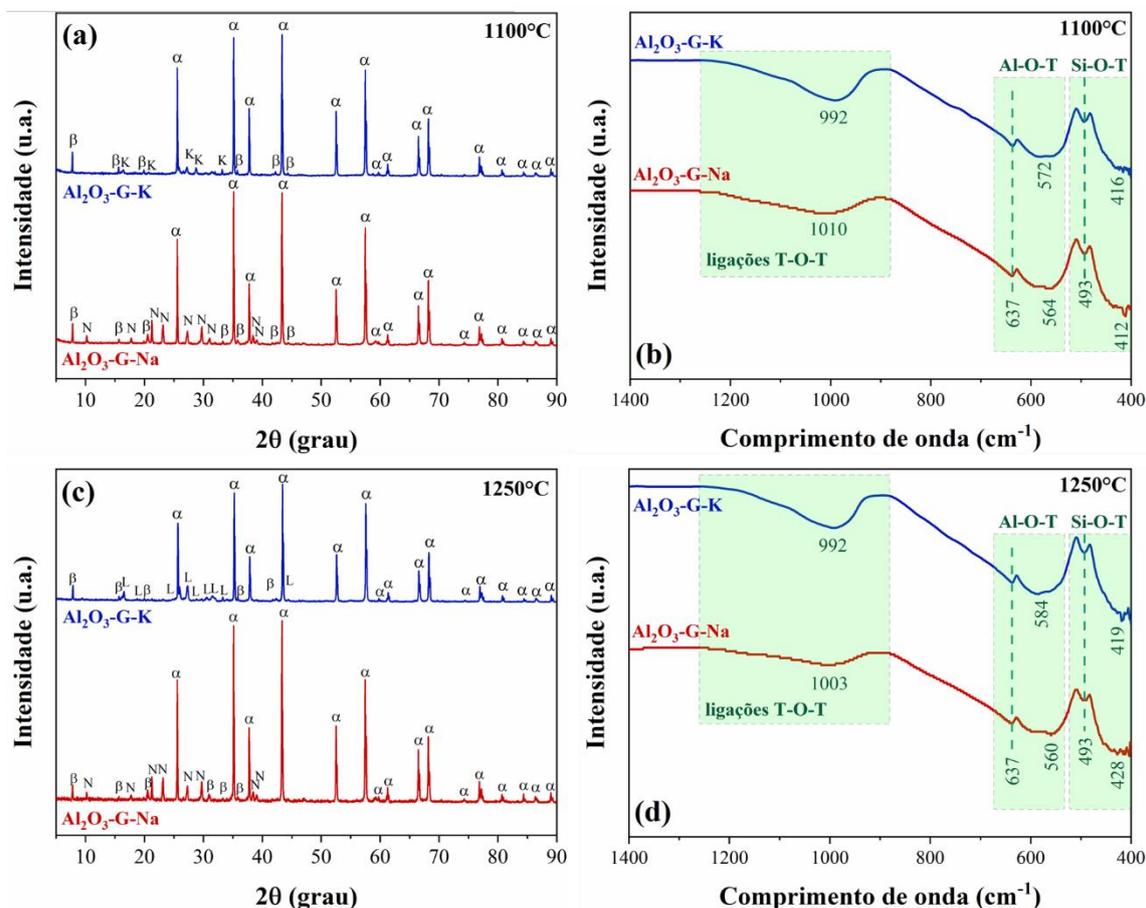


Figura 4.28 – (a, c) Padrões de DRX e (b, d) espectros de ATR-FTIR da fração de amostras da matriz dos concretos refratários geopoliméricamente obtidos após queima a 1100°C ou 1250°C por 2h. Fases identificadas e seus respectivos códigos ICSD: α = Corundum – Al₂O₃ (00-042-1468); β = β -Al₂O₃ – NaAl₁₁O₁₇ (01-076-0923); N = Nefelina – Na_{7,15}Al_{7,2}Si_{8,8}O₃₂ (01-079-0993); K = Kalsilita – KAlSiO₄ (00-012-0134); L = Leucita – KAlSi₂O₆ (01-071-1147). T = Si ou Al.

Com o avanço da sinterização viscosa e a contínua geração de líquido durante o tratamento térmico a 1250°C, a kalsilita (KAlSiO₄) decompôs-se, promovendo a precipitação de leucita (KAlSi₂O₆) na matriz Al₂O₃-G-K, enquanto a cristalização de novas fases não foi observada na composição Al₂O₃-G-Na (Figura 4.28c). Os respectivos espectros de ATR-FTIR desses refratários confirmam a elevada estabilidade estrutural dos sistemas elaborados investigados entre 1100°C e 1250°C nas zonas de ligação Al-O-T e Si-O-T destacadas nas Figuras 4.28b e 4.28d. Além disso, diferenças notáveis nas

características vibracionais das ligações T-O-T em bandas centradas em 992 cm^{-1} ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-G-Na}$) e $1010\text{-}1002\text{ cm}^{-1}$ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-G-Na}$) revelam um maior grau de amorficidade na composição sódica (presença de bandas amplas e de baixa amplitude), o que pode estar associado a um maior volume de fase vítrea resultante do resfriamento do líquido gerado na microestrutura das amostras a altas temperaturas. Portanto, essa característica pode indicar uma menor estabilidade térmica dos ligantes geopoliméricos sódicos (em comparação aos potássicos) entre $800\text{-}1250^\circ\text{C}$.

Análises de MEV foram realizadas para investigar a distribuição e morfologia das fases, bem como a presença de poros e trincas nos concretos refratários após as transformações térmicas. A Figura 4.29 apresenta imagens capturadas da superfície fraturada das amostras 8MK-Na e 8MK-K sinterizadas na temperatura máxima testada (1250°C). Essas imagens destacam os efeitos das reações de sinterização e do processo de densificação, resultando na dissolução parcial de partículas finas de alumina tabular. As micrografias mostram que ambas as composições exibiram fraturas intergranulares, onde regiões com componentes sólidos (superfícies irregulares e ásperas) coexistiam com áreas dominadas pela presença da fase vítrea. A Figura 4.29a indica que o líquido formado no refratário 8MK-Na apresentou uma maior propensão para preencher vazios existentes, criando uma zona de transição interfacial homogênea e densa (entre agregados e matriz). Por outro lado, a matriz da composição 8MK-K aparentava-se mais porosa, embora mantendo bom contato e interação entre os componentes existentes (Figura 4.29b). Esse comportamento pode ser atribuído à menor viscosidade e maior estabilidade térmica do líquido no sistema $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Para verificar a presença de cristais de nefelina e leucita na região da matriz dos concretos refratários 8MK-Na e 8MK-K, foram realizadas análises de EDS em pontos específicos das micrografias apresentadas na Figura 4.29. A Tabela 4.6 compara a composição química determinada por EDS em dois locais (denominados como número 1 e número 2, conforme indicado nas Figuras 4.29d e 4.29e, respectivamente) com os valores teóricos (estequiometria) das fases identificadas nos resultados de DRX (Figura 4.28c). Em geral, a composição química medida nos pontos avaliados exibiu elevado teor de alumínio, provavelmente devido a alumina ser o principal componente desses concretos. A rugosidade e irregularidades da superfície fraturada das amostras podem ter contribuído para algumas imprecisões nos resultados obtidos. Além disso, durante as

medições de MEV-EDS, o feixe de elétrons pode ter interagido com os cristais circundantes identificados (devido ao seu tamanho limitado), potencialmente levando a um aumento na detecção de alumínio. Os cristais localizados no ponto 2 apresentaram uma composição química similar a $\text{Na}_{7.15}\text{Al}_{7.2}\text{Si}_{8.8}\text{O}_{32}$, especialmente ao considerar o erro associado a cada elemento detectado, conforme destacado na Tabela 4.6.

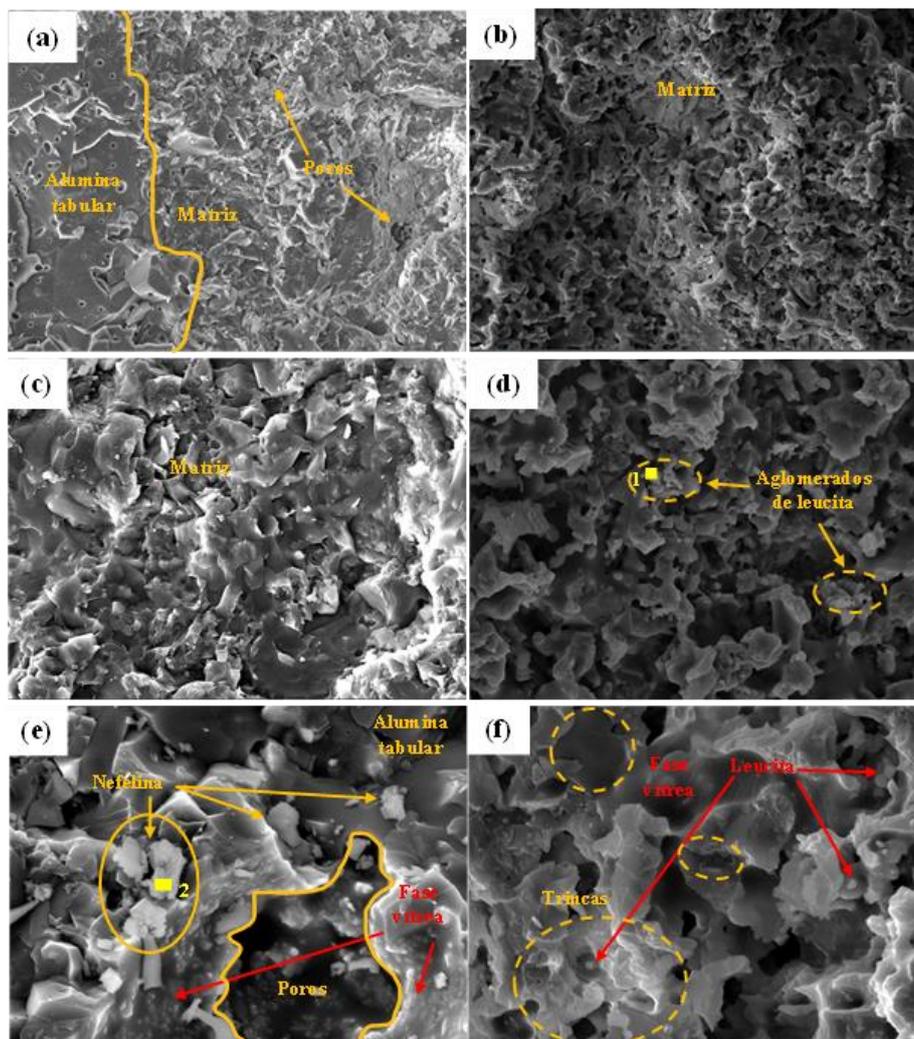


Figura 4.29 – Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura dos concretos refratários geopolimericamente ligados e sinterizados a $1250^{\circ}\text{C}/2\text{h}$: (a, c, e) 8MK-Na e (b, d, f) 8MK-K. Os números 1 e 2 indicam os pontos onde as análises de EDS foram conduzidas para determinar a composição química local.

Tabela 4.6 – Comparação entre a composição química determinada usando técnica EDS (spots indicados nas micrografias da Figura 4.29) e os valores teóricos estimados para as fases leucita e nefelina.

Elementos	Valores teóricos (%-p)		EDS (%-p)	
	Leucita (KAlSi_2O_6)	Nefelina ($\text{Na}_{7,15}\text{Al}_{7,2}\text{Si}_{8,8}\text{O}_{32}$)	Spot número 1 (Leucita)	Spot número 2 (Nefelina)
Na	-	27,17	-	20,50 ± 5,15
K	39,79	-	28,51 ± 2,08	-
Al	27,55	32,12	46,46 ± 3,34	47,34 ± 3,32
Si	32,65	40,71	25,03 ± 3,00	35,66 ± 3,02

Essas fases predominantemente ocupavam a superfície dos grãos de alumina tabular e estavam embebidas na fase vítrea. Enquanto a nefelina exibiu uma morfologia poliédrica, os grãos de leucita apresentaram uma forma aproximadamente esférica, formando aglomerados com indicações de coalescência em áreas confinadas. Além disso, microfissuras foram identificadas em regiões próximas à fase de leucita (Fig. 4.29f), possivelmente decorrentes do processo de *pull-out* dos agregados de alumina tabular durante os testes mecânicos ou associados à potencial incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica (CTE) da leucita e da fase vítrea gerada *in situ* dentro da matriz de alumina [68,70]. Análises semiquantitativas (mapeamento MEV-EDS não mostrado aqui) dos concretos refratários examinados revelaram uma distribuição consistente dos elementos O, Al, Si, Na e/ou K na microestrutura, ressaltando a natureza bem dispersa da fase vítrea derivada do ligante geopolimérico entre as partículas de alumina.

Os efeitos macroscópicos discerníveis da sinterização viscosa tornaram-se aparentes através de medidas de variação linear dimensional em corpos de prova submetidos à queima entre 800-1250°C (Figura 4.30). Em geral, os concretos refratários 6MK-Na e 8MK-Na exibiram maior retração em comparação com aqueles contendo geopolímero potássico (Figura 4.30a). Essa tendência intensificou-se com o aumento da temperatura e do teor de ligante nas formulações, especialmente notável em refratários contendo geopolímero sódico devido à menor refratariedade da nefelina (em comparação com a leucita) e maior formação de fase líquida nesse sistema. Consequentemente, a composição 8MK-Na apresentou os valores medidos mais altos de retração linear

(-1,49%), enquanto as amostras preparadas com geopolímero potássico exibiram uma retração máxima de -0,95%. Embora o líquido gerado em altas temperaturas tivesse a tendência de preencher parcialmente vazios e falhas (conforme observado na Figura 4.29), a rápida vitrificação na matriz refratária e as subsequentes reações de sinterização levaram à formação de fissuras visíveis nas superfícies externas e fraturadas do concreto refratário 8MK-Na (Fig. 4.30b). Devido à maior refratariedade dos geopolímeros potássicos, tais defeitos estavam ausentes no refratário 8MK-K, onde as amostras não exibiram visualmente sinais de danos estruturais (Figura 4.30b). Considerando a expectativa de maior retração volumétrica ao expor esses concretos refratários a temperaturas elevadas, estudos adicionais *in situ* empregando técnicas experimentais apropriadas (como medições de refratariedade sob carga) poderiam auxiliar na avaliação da integridade estrutural e da temperatura máxima de serviço dos refratários desenvolvidos sob diferentes condições de temperatura.

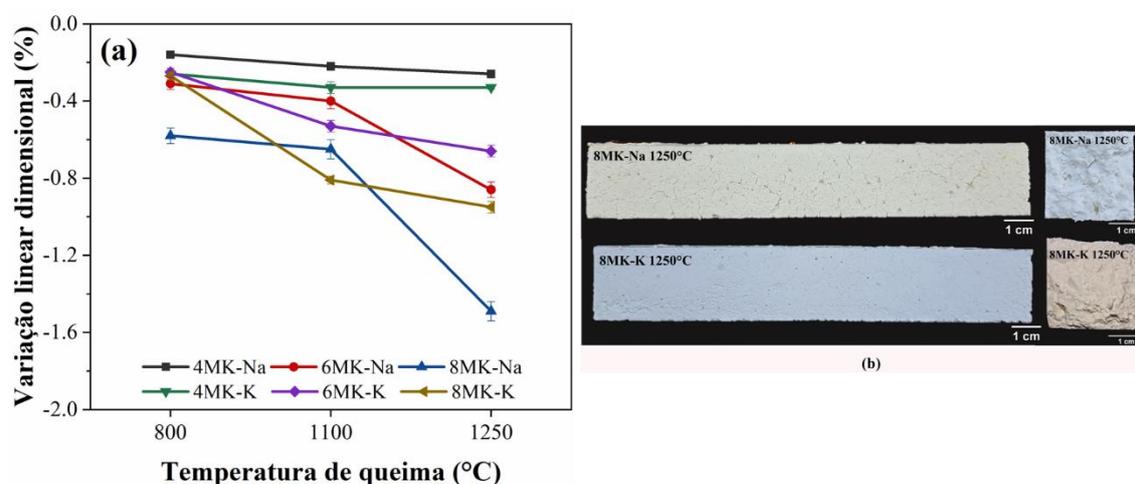


Figura 4.30 – Variações dimensionais dos concretos refratários geopoliméricamente ligados: (a) retração linear das amostras queimadas entre 800-1250 °C/2h; e (b) imagens de amostras prismáticas das composições 8MK-Na e 8MK-K (queimadas a 1250°C/2h) antes e depois dos testes de flexão em 3-pontos.

Em geral, o desempenho dos concretos refratários contendo geopolímeros potássicos nos testes físico-mecânicos (Figura 4.31) também foi superior quando tratados termicamente, o que pode ser justificado pelo menor teor de fase líquida formada,

combinado com a cristalização de fases de kalsilita ou leucita na microestrutura desses materiais.

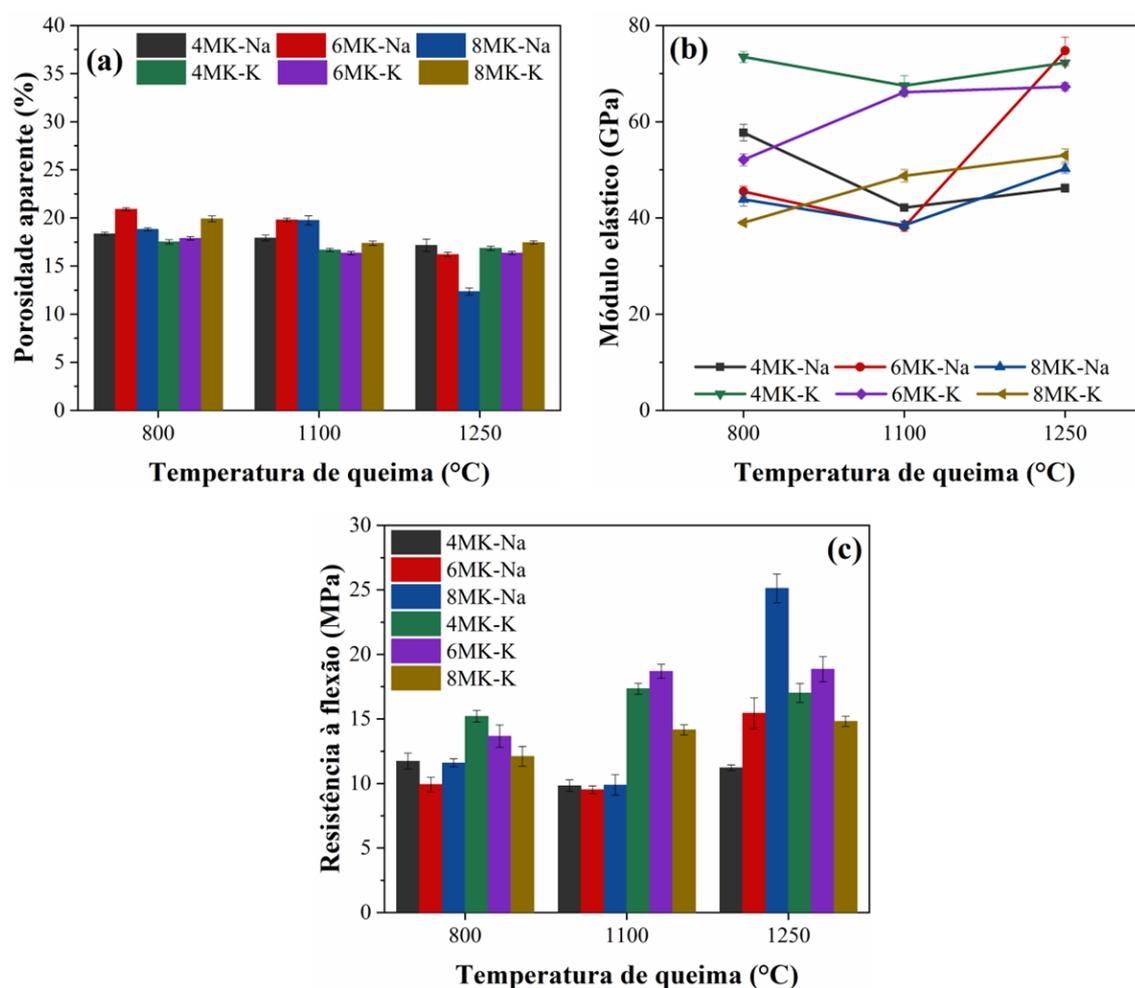


Figura 4.31 – Propriedades físico-mecânicas de amostras de concretos refratários geopolimericamente ligados obtidos após queima entre 800-1250°C/2h: (a) porosidade aparente; (b) módulo elástico; e (c) resistência à flexão.

As mudanças mais significativas nos valores de porosidade aparente (Figura 4.31a), módulo de elasticidade (Figura 4.31b) e resistência mecânica (Figura 4.31c) foram observadas quando as amostras foram submetidas ao tratamento térmico a 1250°C. Nessa condição, o concreto 8MK-Na destacou-se dentre todas as composições avaliadas, apresentando uma densidade de $2,97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, porosidade aparente de 12,35%, módulo elástico de 74,77 GPa e resistência à flexão de 25,12 MPa. As mudanças observadas podem ser explicadas pela evolução da viscosidade do líquido à base de $\text{Na}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}$

SiO₂, que diminui significativamente acima de 1100°C, melhorando assim a densificação e a sinterização viscosa dos refratários. Dentre os materiais preparados com solução alcalina contendo potássio, a formulação 6MK-K também se mostrou promissora, atingindo uma densidade de 2,85 g.cm⁻³, porosidade de 16,37%, módulo elástico de 53,01 GPa e resistência à flexão de 18,85 MPa (Figura 4.31). De acordo com cálculos teóricos baseados no teor de metacaulim e no líquido reativo utilizado, as composições preparadas 8MK-Na e 6MK-K deveriam apresentar estequiometrias aproximadamente equivalentes (Tabela 4.5). Portanto, as diferenças no comportamento desses refratários na prática indicam a influência da concentração e do tipo de cátion alcalino (Na⁺ ou K⁺) nas especificidades das transformações estruturais do gel geopolimérico em altas temperaturas.

Para destacar a importância dos resultados obtidos neste estudo, a Tabela 4.7 apresenta uma comparação dos valores de resistência mecânica para diversos concretos refratários de alta alumina ligados com cimento de aluminato de cálcio (CAC) relatados na literatura. Em geral, os valores de resistência mecânica das composições avaliadas ligadas com geopolímero estão na mesma faixa daqueles obtidos para concretos aluminosos cimentícios submetidos a tratamentos térmicos entre 800°C e 1250°C.

Tabela 4.7 – Resistência à flexão a frio de concretos refratários de alta alumina ligados com CAC após queima das amostras a temperaturas intermediárias (800-1300°C).

Sistema ligante	Teor (%-p)	Temperatura (°C)	Resistência à flexão (MPa)	Ref.
CAC	4	800-1200	10,0–15,0	[311]
	5	1100	< 9,0	[312]
	5	800-1100	12,6–16,7	[313]
	5	800-1200	7,5–22,5	[124]
	6	1150-1300	17,1–26,6	[314]
	6	815-1200	20,0–30,0	[315]
Metacaulim (Na-geopolímero)	4	800-1250	9,83–11,73	Este estudo
	6	800-1250	9,52–15,45	
	8	800-1250	9,88–25,12	
Metacaulim (K-geopolímero)	4	800-1250	15,21–17,34	
	6	800-1250	13,67–18,85	
	8	800-1250	12,10–14,81	

4.4.3 Resistência ao dano por choque por térmico

As amostras dos concretos refratários preparados, previamente queimados a 1250°C/2h, foram submetidas a testes de resistência ao dano por choque térmico. Os efeitos introduzidos pelas variações térmicas foram monitorados ao longo de 10 ciclos térmicos por meio de medições in situ do módulo de elasticidade à temperatura ambiente (Fig. 4.32a e 4.32b). Os resultados revelaram que o aumento do teor de ligante geopolimérico sódico otimizou o comportamento termomecânico dos refratários, minimizando o decaimento de módulo elástico (E), que variou de 28,43% (4MK-Na) para 9,67% (8MK-Na). Esse resultado sugere que o maior volume de nefelina e fase líquida distribuídos na matriz de alumina pode ter promovido maior coesão na interface matriz/agregado, com fortes ligações Si-O-Si entre os componentes das matrizes, promovendo uma estrutura bem interconectada capaz de absorver tensões térmicas sem danos significativos. Em contraste, 4MK-K e 6MK-K exibiram comportamento similar quando submetidos às condições agressivas avaliadas, apresentando uma queda de rigidez em torno de 16,5%.

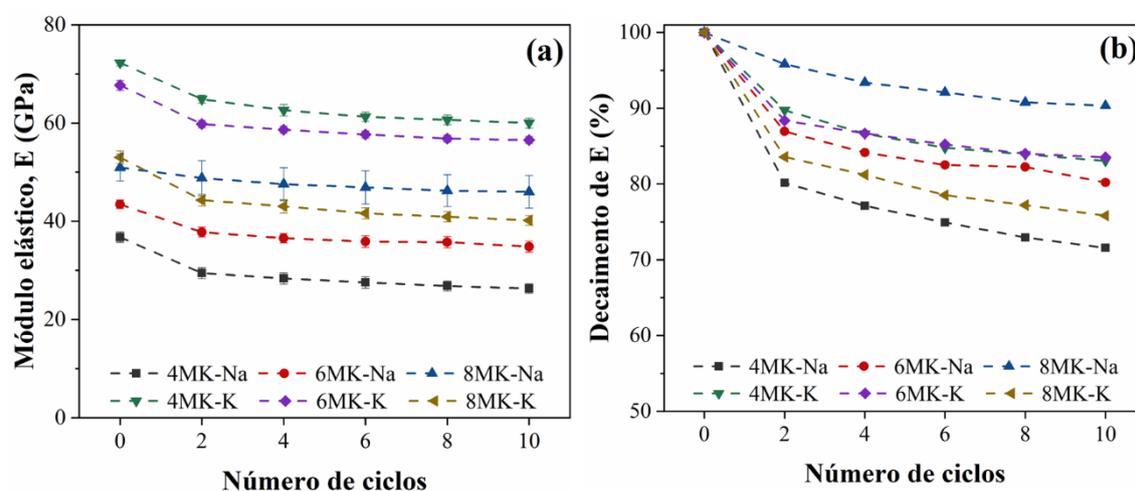


Figura 4.32 – Evolução do módulo elástico (a) e suas variações (b) das composições de concretos refratários elaborados em função de ciclos térmicos. Amostras prismáticas previamente queimadas a 1250°C/2h foram submetidas a 10 ciclos térmicos a 1025°C ($\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$).

Embora sistemas geopoliméricos potássicos sejam tipicamente considerados mais adequados para aplicações refratárias [49,67,70,316], a resistência aprimorada ao dano

por choque térmico exibida pela composição 8MK-Na provavelmente está ligada a uma combinação de um módulo de ruptura mais alto e um módulo de elasticidade mais baixo em comparação com as outras composições avaliadas. Essas características contribuem para níveis mais baixos de tensões internas e, adicionalmente, as microfissuras presentes nesses refratários podem atuar para diminuir a energia elástica armazenada [317–319]. Independentemente das composições avaliadas, os resultados obtidos estão alinhados com o desempenho de resistência ao choque térmico observado em alguns concretos refratários de alta alumina (formulados com cimento de aluminato de cálcio ou ligantes alternativos), conforme relatado na literatura [17–19,21,320].

4.5 Considerações finais

A Tabela 4.8 apresenta uma síntese dos resultados obtidos ao longo desta tese, destacando as principais descobertas e contribuições, além de outros tópicos de interesse no desenvolvimento de concretos refratários avançados e que permitem uma visão abrangente e integrada dos aspectos investigados.

Tabela 4.8 – Comparação das particularidades dos concretos refratários densos investigados preparados com CAC ou geopolímero.

Parâmetros avaliados	Sistemas ligantes refratários	
	CAC	Geopolímero Alcalino
Formulação	A elaboração de refratários cimentícios é facilitada por compreender apenas um componente ligante	O projeto de cerâmicas contendo geopolímeros é mais complexo devido à necessidade da seleção mais cuidadosa dos precursores geopoliméricos (aluminossilicatos e soluções alcalinas) e do ajuste na combinação entre esses componentes
Mecanismo de atuação	Reações de hidratação	Policondensação de monômeros inorgânicos
Processamento	<p>O processo de mistura é seguro e facilitado pela adição apenas de água como meio líquido</p> <p>A reologia dos monolíticos pode ser controlada com baixos teores de água</p> <p>Processo de cura úmida e consolidação das amostras em até 12h</p> <p>A etapa de secagem é um estágio delicado e envolve elevado consumo energético e ociosidade dos equipamentos</p>	<p>A etapa de mistura requer atenção especial devido à manipulação de reagentes líquidos corrosivos</p> <p>Maior quantidade de solução alcalina é requerida para alcançar características de fluidez vibrada equivalentes ao de sistemas cimentícios</p> <p>A consolidação das amostras pode ser atingida em temperaturas próximas à ambiente e sem a necessidade de umidade em até 24h</p> <p>Reporta-se que o comportamento de secagem de concretos refratários geopoliméricos é seguro e facilitado [22], mas estudos adicionais são requeridos para verificar a eficiência desses materiais nesse estágio do processamento cerâmico</p>
Características à verde	<p>Fase ligante composta por hidratos</p> <p>Elevada resistência à flexão</p> <p>Baixa porosidade aparente e permeabilidade</p>	<p>Os componentes da microestrutura estão aderidos por um gel amorfo e a água presente não possui função estrutural</p> <p>Adequada resistência mecânica</p> <p>Porosidade aberta limitada</p>
Desempenho em temperaturas intermediárias (800-1250°C)	Os refratários apresentam perda de rigidez e desempenho mecânico em função das transformações térmicas	Refratários com desempenho superior a composições equivalentes preparadas com cimento
Desempenho a 1400°C	Elevada resistência mecânica em função da formação da fase hexa-aluminato de cálcio (CA ₆)	Os refratários podem apresentar desempenho mecânico inferior, equivalente ou superior a composições cimentícias a depender do sistema geopolimérico empregado, o que dominará os efeitos de sinterização viscosa e a cristalização de fases cerâmicas
Resistência ao dano por choque térmico ($\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$)	Elevado desempenho termomecânico	Perda de rigidez comparável aos refratários cimentícios após 10 ciclos térmicos

5 CONCLUSÕES

Ao elencar distintos objetivos específicos para atingir a meta global deste estudo, tornou-se evidente que as questões examinadas são intrinsecamente interligadas e influenciam-se mutuamente de diferentes maneiras. Cada tópico, investigado minuciosamente em suas particularidades, contribuiu para uma compreensão mais abrangente e holística do projeto de ligantes geopolímeros específicos para a produção de refratários estruturais avançados. Este desfecho não apenas sintetiza os principais resultados coletados e descobertas alcançadas em cada passo metodológico, mas também destaca a importância de uma abordagem multidisciplinar e integrada para compreender os desafios da seleção de materiais para elaborar composições inovadoras e oportunas às urgências das indústrias usuárias de concretos refratários.

5.1 Geopolímeros preparados com soluções alcalinas sódicas contendo diferentes fontes de sílica reativa

- O uso de fontes de sílica reativa (silicato de sódio, microssílica ou suspensão de sílica coloidal) na preparação da solução alcalina permitiu o desenvolvimento de geopolímeros com comportamento de enrijecimento mais rápido. O uso de técnicas ultrassônicas, para monitorar o perfil de ajuste e endurecimento das amostras em função do tempo, ajudou a confirmar que etapas curtas de cura (de apenas algumas horas) podem ser consideradas durante a preparação e avaliação de geopolímeros sódicos à base de metacaulim.
- A seleção de matérias-primas e o projeto da formulação são etapas cruciais na engenharia de geopolímeros, que influenciarão o grau de dissolução e as reações de policondensação e, conseqüentemente, as propriedades gerais desses ligantes. A combinação de solução de NaOH com silicato de sódio ou microssílica resultou em composições com resistência mecânica limitada após a cura a 40°C por 24 horas (< 3 MPa), enquanto os sistemas preparados apenas com solução de NaOH ou NaOH + sílica coloidal apresentaram o desempenho mais promissor.

- A incorporação de uma suspensão de sílica coloidal na preparação do GP-CS levou a um ligante com tempo de enrijecimento adequado (~7,9 h), boa estabilidade térmica e resistência à compressão a frio aprimorada (7,1-13,4 MPa) após a cura a 40°C/24h e queima na faixa de 200-1000°C. Além da fase de gel, $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ e $\text{Na}_{1.15}\text{Al}_{1.15}\text{Si}_{0.85}\text{O}_4$ puderam ser encontrados na composição das amostras de GP-CS curadas, como resultado do processo de geopolimerização. Por outro lado, a sinterização da fase líquida e a geração de um maior número de ligações Si-O-Al (favorecendo a cristalização de mulita, albita e δ -alumina em altas temperaturas) foram as principais transformações que afetaram o desempenho deste ligante nas condições avaliadas.
- Portanto, o uso de sílica coloidal para projetar novos reagentes líquidos alcalinos provou ser um caminho interessante para preparar geopolímeros com comportamento físico-mecânico aprimorado.

5.2 Ajustes dos ligantes geopoliméricos visando aplicação em cerâmicas para altas temperaturas

- Os líquidos reagentes alcalinos elaborados demonstraram ser uma alternativa interessante para a produção de sistemas geopoliméricos avançados à base de metacaulim. A combinação de partículas de sílica coloidal com os hidróxidos alcalinos selecionados (NaOH e/ou KOH) para a preparação das soluções alcalinas resultou na formação de espécies monoméricas que afetaram as reações resultantes entre o meio líquido e o metacaulim. O processo de geopolimerização ocorreu mesmo à temperatura ambiente (~22°C) e medidas ultrassônicas indicaram que a composição GP-Na-CS estava completamente consolidada após aproximadamente 11 horas.
- Após a etapa de cura a 40°C por 12 horas, todas as pastas preparadas foram constituídas por diferentes tipos de aluminossilicatos cristalinos (dependendo da solução alcalina utilizada) dispersos em uma matriz amorfa (gel). A geração desses compostos cristalinos pode estar associada à avaliação de formulações não estequiométricas ($\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \neq 1$) apresentando uma baixa razão molar $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$: 0,41(Na₂O+K₂O)-Al₂O₃-2,07SiO₂-6,48H₂O. Dentre as composições

analisadas, GP-Na-CS apresentou uma resistência à compressão a frio aprimorada (50,4 MPa) após a cura e sua rigidez não evoluiu significativamente (9,68-10,11 GPa) quando as amostras foram mantidas à temperatura ambiente e avaliadas ao longo de 16 dias.

- Os efeitos micro e macroscópicos derivados das transformações térmicas levaram a mudanças na dimensão e no comportamento mecânico das amostras ao submeter os geopolímeros a elevadas temperaturas. A substituição de Na^+ por K^+ nas composições avaliadas deslocou algumas transformações (por exemplo, formação de fase líquida e cristalização de fase) para temperaturas mais altas ($> 800^\circ\text{C}$). O ligante sintetizado com o reagente líquido contendo NaOH-CS (GP-Na-CS) exibiu uma retração linear mais pronunciada, bem como cristalização de albita após a queima a 800°C , o que destacou a evolução microestrutural precoce dos geopolímeros contendo cátions Na^+ na estrutura.
- Todas as composições de ligantes geopoliméricos testadas exibiram uma estabilidade térmica adequada até 1100°C com a geração de fases cristalinas refratárias (como mulita, nefelina, albita e/ou leucita) em sua microestrutura após o tratamento térmico. Os geopolímeros apresentaram valores de retração linear similares (-17,3 a -18,2 %) e a formulação mais promissora foi a GP-Na-CS, que alcançou uma resistência à compressão a frio e um módulo de elasticidade de 14,2 MPa e 30,4 GPa, respectivamente, após a etapa de queima conduzida a 1100°C por 2 horas.

5.3 Concretos refratários aluminosos preparados com a substituição parcial ou total de cimento de aluminato de cálcio por ligante geopolimérico

- O comportamento reológico dos concretos refratários foi influenciado pelo aumento do conteúdo de ligante geopolimérico incorporado nas composições. Isso exigiu maiores quantidades de líquido (água destilada e/ou solução alcalina) para facilitar a mistura dos componentes e ajustar o fluxo vibrado dos monolíticos, estabelecido em 130%.

- Um processo de geopolimerização mais extensivo e subsequente aumento na resistência à flexão das amostras contendo geopolímero, curadas a 40°C/24h, foram observados (aumentando de < 1 MPa para 4,60-5,71 MPa) quando o processamento dessas composições foi realizado usando apenas a solução alcalina sódica (Na-RLA) como componente líquido. Em formulações contendo misturas de CAC e geopolímero (AT-3C-1MK* e AT-1C-3MK*), o cimento atuou como uma fonte extra de Al e Ca para as reações de geopolimerização, resultando em um polímero inorgânico essencialmente amorfo (Ca-Na-geopolímero) e fases tipo zeólita dispersas na matriz dos refratários. Consequentemente, os mecanismos de hidratação do cimento foram alterados, inibindo a formação dos produtos hidratados tradicionais (C_3AH_6 e AH_3) presentes na composição de referência (AT-4C). Por outro lado, o produto de geopolimerização foi completamente amorfo no refratário AT-4MK* (composição sem cimento).
- A formação de CA_6 proporcionou o elevado desempenho dos concretos refratários ligados com CAC (AT-4C) após o processo de queima até 1400°C. Nos refratários geopoliméricos, transformações estruturais contínuas nas ligações T-O-T (T = Si ou Al) foram identificadas devido ao rearranjo do gel geopolimérico para formar uma fase líquida, que se cristalizou parcialmente em nefelina (ou carnegieita na composição AT-4MK*). Essas transformações induziram a organização da microestrutura via sinterização viscosa e densificação da matriz de coríndon. Durante o resfriamento, a vitrificação do líquido proporcionou uma forte ligação interfacial entre os componentes finos e agregados dos concretos refratários, resultando em peças cerâmicas robustas com microestruturas coesas e rígidas.
- Características específicas do sistema $CaO-Na_2O-SiO_2-Al_2O_3$ ditaram as transformações microestruturais. As condições ótimas foram encontradas na composição AT-3C-1MK* (contendo 2,7%-peso de CAC e 1,3%-peso de metacaulim), onde o ligante geopolimérico apresentou uma estequiometria teórica baseada em razões molares de $SiO_2/Al_2O_3 \sim 1,86$, $(CaO + Na_2O)/Al_2O_3 \sim 1,69$, $CaO/Na_2O \sim 0,36$. Amostras dessa composição exibiram uma variação linear dimensional de -1,18%, porosidade aparente de 11,13%, densidade de 2,96 g.cm⁻³, módulo de elasticidade de 135 GPa, resistência à flexão de 39,1 MPa e elevada

resistência ao dano por choque térmico após 10 ciclos ($\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$), superando o desempenho do concreto refratário de referência.

- Os resultados obtidos demonstram que os ligantes geopoliméricos avaliados são opções promissoras para o desenvolvimento de composições cerâmicas inovadoras para concretos refratários avançados sem cimento ou com ultrabaixo teor de cimento. As aplicações potenciais podem incluir o uso dessas formulações em revestimentos para equipamentos das indústrias petroquímica, de cimento, vidro e metalurgia de não ferrosos.

5.4 Concretos refratários aluminosos geopoliméricamente ligados

- As características reológicas dos refratários fabricados foram influenciadas pela seleção da solução alcalina (Na-LRA ou K-LRA) utilizada durante o processamento dessas composições. Para manter as medidas de fluidez vibrada dos monolíticos preparados, foram necessárias quantidades menores do reagente líquido à base de KOH para misturar os componentes da formulação. Este aspecto potencialmente confere uma qualidade mais amigável aos usuários de concretos refratários contendo geopolímero potássico, pois envolve o manuseio de um volume reduzido de líquidos corrosivos. Além disso, em geral, a demanda por solução alcalina aumentou com o teor de metacaulim.
- Após a etapa de cura ($40^\circ\text{C}/24\text{h}$), as matrizes aluminosas contendo geopolímeros (sódicos ou potássicos) eram predominantemente compostas por ligações T-O-T (T = Si ou Al). Foi identificada a presença de um gel aluminossilicato amorfo (fase geopolimérica) disperso entre os grãos de coríndon, coexistindo com baixas concentrações de quartzo (fase residual do metacaulim). À medida que a temperatura aumentava e a sinterização viscosa avançava entre $1100\text{-}1250^\circ\text{C}$, o gel geopolimérico se convertia em uma fase líquida, contribuindo para a densificação e cristalização parcial da nefelina (Na-geopolímero), e kalsilita ou leucita (K-geopolímero). A análise das superfícies de fratura dos concretos 8MK-Na e 8MK-K revelou que as microestruturas resultantes da queima a $1250^\circ\text{C}/2\text{h}$ apresentavam a presença de uma fase vítrea uniformemente distribuída e interconectando os grãos de alumina.

- As composições 8MK-Na e 6MK-K exibiram correlações estequiométricas teóricas semelhantes (razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{M} = \text{Na}$ ou K) e demonstraram um notável desempenho mecânico à verde após 1 dia de cura (resistência à flexão = 10,96 MPa e 13,07 MPa, respectivamente), superando o desempenho de composições tradicionais contendo CAC como ligante. Estes resultados destacam o potencial dos geopolímeros como ligantes inorgânicos alternativos para esta classe particular de cerâmicas.
- O excelente desempenho dos refratários 8MK-Na e 6MK-K persistiu mesmo após a queima na faixa de 800-1250°C. Após a queima das amostras a esta temperatura máxima, o concreto 8MK-Na apresentou porosidade aparente = 12,35% e resistência à flexão = 25,12 MPa, enquanto os espécimes de 6MK-K foram mais porosos (16,37%) e menos resistentes (18,85 MPa). Essa diferença pode ser atribuída ao menor volume de líquido e sua maior viscosidade no sistema $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, dificultando o preenchimento eficaz dos vazios na microestrutura resultante.
- Todas as composições formuladas apresentaram elevada resistência ao choque térmico nas condições analisadas, com as composições 8MK-Na e 6MK-K exibindo um decaimento na rigidez de cerca de 9,67% e 16,5%, respectivamente, após 10 ciclos térmicos ($\Delta T = 1000^\circ\text{C}$). Embora as amostras de 8MK-Na tenham apresentado o melhor desempenho termomecânico entre todas as cerâmicas avaliadas, aquelas obtidas após a queima a 1250°C apresentaram fissuras e trincas nos corpos de prova, indicando potencial limitação na aplicação deste refratário em altas temperaturas. Neste contexto, os concretos contendo geopolímero potássico demonstram ser mais vantajosos em comparação com aqueles preparados com geopolímero sódico.
- No geral, os resultados apresentados aqui destacam o potencial dos concretos refratários de alta alumina ligados com geopolímeros para aplicações envolvendo temperaturas intermediárias (800-1250°C), como nas indústrias petroquímica e de metais não ferrosos.

Espera-se que os resultados coletados e as contribuições aqui apresentadas proporcionem potenciais *insights* que direcionem futuras pesquisas e aplicações práticas,

enriquecendo o conhecimento existente e abrindo novas perspectivas quanto ao desenvolvimento de sistemas ligantes geopoliméricos para aplicações estruturais avançadas, incluindo o projeto de cerâmicas refratárias complexas alinhadas a estratégias que promovam o desenvolvimento sustentável nesse segmento industrial.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Esta seção elenca algumas recomendações e áreas potenciais de exploração que surgiram durante o desenvolvimento desse estudo, mas que não puderam ser abordadas completamente devido a limitações de tempo, recursos ou escopo. Essas sugestões servem como uma orientação para pesquisas futuras, oferecendo oportunidades para investigações mais aprofundadas, novas abordagens metodológicas, bem como a aplicação de técnicas complementares, visando a ampliação do entendimento sobre o tema em questão e a contribuição para o avanço da ciência e da tecnologia. Sugere-se, principalmente:

- Monitoramento da etapa de secagem de concretos refratários geopoliméricamente ligados elaborados.
- Estudos adicionais *in situ* empregando técnicas experimentais apropriadas para investigar a integridade estrutural e a temperatura máxima de serviço dos refratários desenvolvidos sob diferentes condições de temperatura.
- Avaliação da incorporação de aditivos mineralizantes às composições para facilitar a formação, em maior volume, de fases refratárias desejáveis (por exemplo, mulita e leucita) que possam otimizar o desempenho termomecânico das composições sem cimento avaliadas, bem como o monitoramento das mesmas via simulações termodinâmicas e métodos quantitativos de fases.
- Investigações que visem introduzir observações quanto à resistência termoquímica dos refratários.
- Elaboração e caracterização de composições análogas empregando reagentes sólidos alcalinos.
- Aprofundar o entendimento sobre a atuação de ligantes geopoliméricos em composições refratárias complexas baseadas em diferentes matérias-primas e com design para distintas aplicações especiais que envolvam ou não temperaturas elevadas.
- Efetuar análises econômicas e ambientais sobre o uso de geopolímeros nessa classe particular de materiais cerâmicos refratários.

7 REFERÊNCIAS

- [1] W.E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, K. Ghanbari Ahari, H. Sarpoolaky, C. Parr, Castable refractory concretes, *Int. Mater. Rev.* 46 (2001) 145–167. <https://doi.org/10.1179/095066001101528439>.
- [2] C. Parr, J.M. Auvray, M. Szepizdyn, C. Wöhrmeyer, C. Zetterstrom, A review of bond systems for monolithic castable refractories, *Refract. Worldforum* 7 (2015) 63–72.
- [3] A.P. Luz, M.A.L. Braulio, V.C. Pandolfelli, *Refractory Castable Engineering*, 1st ed., Göller Verlag GmbH, Germany, 2015.
- [4] M. Nouri-Khezrabad, M.A.L. Braulio, V.C. Pandolfelli, F. Golestani-Fard, H.R. Rezaie, Nano-bonded refractory castables, *Ceram. Int.* 39 (2013) 3479–3497. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2012.11.028>.
- [5] W.E. Lee, R.E. Moore, Evolution of in situ refractories in the 20th century, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1385–1410. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02497.x>.
- [6] M. Fukushima, T. Ohji, Macroporous ceramics for the sustainable development goals (SDGs): Review, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 20 (2023) 660–680. <https://doi.org/10.1111/ijac.14261>.
- [7] J.H. Ideker, K.L. Scrivener, H. Fryda, B. Touzo, Calcium Aluminate Cements, in: P. Hewlett, M. Liska (Eds.), *Lea's Chem. Cem. Concr.*, 5th ed., Elsevier, 2019: pp. 537–584. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00012-5>.
- [8] R. Salomão, M.R. Ismael, V.C. Pandolfelli, Hydraulic binders for refractory castables: Mixing, curing and drying, *CFI Ceram. Forum Int.* 84 (2007).
- [9] L. Xu, Y. Liu, M. Chen, N. Wang, An accurate correlation between high-temperature performance and cement content of the high-alumina refractory castables, *Ceram. Int.* 48 (2022) 22601–22607. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.273>.
- [10] M. Velez, R.E. Moore, Dewatering of refractory monolithic concretes, *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* 18 (1998) 54–60.
- [11] A.P. Luz, M.H. Moreira, M.A.L. Braulio, C. Parr, V.C. Pandolfelli, Drying behavior of dense refractory ceramic castables. Part 1 – General aspects and

- experimental techniques used to assess water removal, *Ceram. Int.* 47 (2021) 22246–22268. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.022>.
- [12] S.J.S. Lopes, A.P. Luz, D.T. Gomes, V.C. Pandolfelli, Self-flowing high-alumina phosphate-bonded refractory castables, *Ceram. Int.* 43 (2017) 6239–6249. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2017.02.023>.
- [13] A.G. Tomba Martinez, A.P. Luz, M.A.L. Braulio, V.C. Pandolfelli, Al₂O₃-based binders for corrosion resistance optimization of Al₂O₃-MgAl₂O₄ and Al₂O₃-MgO refractory castables, *Ceram. Int.* 41 (2015) 9947–9956. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.074>.
- [14] J. An, Y. Wang, Q. Jia, F. Zhao, X. Liu, Microstructure and reactivity evolution of colloidal silica binder in different systems at elevated temperatures, *Ceram. Int.* 46 (2020) 20129–20137. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2020.05.088>.
- [15] B.P. Bezerra, A.P. Luz, V.C. Pandolfelli, Novel drying additives and their evaluation for self-flowing refractory castables, *Ceram. Int.* 46 (2020) 3209–3217. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.025>.
- [16] F.A. Cardoso, M.D.M. Innocentini, M.F.S. Miranda, F.A.O. Valenzuela, V.C. Pandolfelli, Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 797–802. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00326-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00326-1).
- [17] A.P. Luz, L.B. Consoni, C. Pagliosa, C.G. Aneziris, V.C. Pandolfelli, MgO fumes as a potential binder for in situ spinel containing refractory castables, *Ceram. Int.* 44 (2018) 15453–15463. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.201>.
- [18] A.P. Luz, A.H.G. Gabriel, L.B. Consoni, C.G. Aneziris, V.C. Pandolfelli, Self-reinforced high-alumina refractory castables, *Ceram. Int.* 44 (2018) 2364–2375. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.205>.
- [19] I.D. Giovannelli-Maizo, A.P. Luz, V.C. Pandolfelli, Advanced boron-containing refractory castables bonded with calcium-free binders, *Ceram. Int.* 45 (2019) 8774–8782. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.202>.
- [20] H. Peng, B. Myhre, Microsilica-Gel Bonded Refractory Castables with Improved Set-Behaviour and Mechanical Properties, *Refract. Worldforum* 7 (2015) 69–72.
- [21] L.B. Consonni, A.P. Luz, V.C. Pandolfelli, Binding additives with sintering action for high-alumina based castables, *Ceram. Int.* 45 (2019) 15290–15297.

- <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.019>.
- [22] K. Beimdiek, B. Kesselheim, H. Klischat, T. Schemmel, Cement-Free Refractory Concretes for Stress-Reduced Structures, *Refract. Worldforum* 10 (2018) 43–50.
- [23] A.P. Luz, R. Salomão, C.S. Bitencourt, C.G. Renda, A.A. Lucas, C.G. Aneziris, V.C. Pandolfelli, Thermosetting resins for carbon-containing refractories: Theoretical basis and novel insights, *Open Ceram.* 3 (2020) 100025. <https://doi.org/10.1016/J.OCERAM.2020.100025>.
- [24] J. Davidovits, Geopolymers: ceramic-like inorganic polymers, *J. Ceram. Sci. Technol.* 8 (2017) 335–350. <https://doi.org/10.4416/JCST2017-00038>.
- [25] J.L. Provis, Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?, *Mater. Struct.* 47 (2013) 11–25. <https://doi.org/10.1617/S11527-013-0211-5>.
- [26] A. Danish, A.S. Torres, C. Moro, M.U. Salim, Hope or hype? Evaluating the environmental footprint of reclaimed fly ash in geopolymer production, *Resour. Conserv. Recycl.* 205 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107564>.
- [27] A.A. Siyal, R.M.S. Radin Mohamed, R. Shamsuddin, M.B. Ridzuan, A comprehensive review of synthesis kinetics and formation mechanism of geopolymers, *RSC Adv.* 14 (2024) 446–462. <https://doi.org/10.1039/D3RA06205H>.
- [28] M. Zareechian, H. Siad, M. Lachemi, M. Sahmaran, Advancements in cleaner production of one-part geopolymers: A comprehensive review of mechanical properties, durability, and microstructure, *Constr. Build. Mater.* 409 (2023) 133876. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.133876>.
- [29] W.M. Kriven, Inorganic polysialates or ‘geopolymers,’ *Am. Ceram. Soc. Bull.* 89 (2010) 31–34.
- [30] Joseph Davidovits, *Geopolymer Chemistry & Applications*, 3rd ed., Geopolymer Institute, Saint-Quentin, France, 2011.
- [31] H. Yang, S. Ma, S. Zhao, Q. Wang, X. Liu, P. He, D. Jia, P. Colombo, Y. Zhou, Mechanistic understanding of geopolymerization at the initial stage: Ab initio molecular dynamics simulations, *J. Am. Ceram. Soc.* 106 (2023) 4425–4442. <https://doi.org/10.1111/jace.19057>.
- [32] K. Pobłocki, M. Pawlak, J. Drzeżdżon, B. Gawdzik, D. Jacewicz, Clean production

- of geopolymers as an opportunity for sustainable development of the construction industry, *Sci. Total Environ.* 928 (2024) 172579. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172579>.
- [33] J. Liu, Y. Xu, W. Zhang, J. Ye, R. Wang, Solidification performance and mechanism of typical radioactive nuclear waste by geopolymers and geopolymer ceramics: A review, *Prog. Nucl. Energy* 169 (2024) 105106. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2024.105106>.
- [34] M. El Alouani, H. Saufi, G. Moutaoukil, S. Alehyen, B. Nematollahi, W. Belmaghraoui, M. Taibi, Application of geopolymers for treatment of water contaminated with organic and inorganic pollutants: State-of-the-art review, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105095. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105095>.
- [35] N. Nurlina, J.H. Pratama, A.B. Pambudi, Z. Rahmawati, S. Subaer, M.M.A.B. Abdullah, G. Gusrizal, H. Fansuri, A review of geopolymer membrane for water treatment, *Appl. Clay Sci.* 251 (2024) 107301. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107301>.
- [36] S.S. Hossain, F. Akhtar, Recent progress of geopolymers for carbon dioxide capture, storage and conversion, *J. CO2 Util.* 78 (2023) 102631. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2023.102631>.
- [37] A. Raza, M. Hechmi El Ouni, S. Abdellatif, M. Arshad, A scientometric analysis on mechanical and microstructural characterization of geopolymer composites subjected to high temperatures, *Constr. Build. Mater.* 396 (2023) 132374. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132374>.
- [38] A. Hassan, M. Arif, M. Shariq, T. Alomayri, S. Pereira, Fire resistance characteristics of geopolymer concrete for environmental sustainability: a review of thermal, mechanical and microstructure properties, *Environ. Dev. Sustain.* 25 (2023) 8975–9010. <https://doi.org/10.1007/s10668-022-02495-0>.
- [39] S. Hussain, S. Amritphale, J. Matthews, N. Paul, E. Matthews, R. Edwards, Advanced Solid Geopolymer Formulations for Refractory Applications, *Materials (Basel)*. 17 (2024) 1386. <https://doi.org/10.3390/ma17061386>.
- [40] F. Ayub, S.A. Khan, An overview of geopolymer composites for stabilization of soft soils, *Constr. Build. Mater.* 404 (2023) 133195.

- <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.133195>.
- [41] A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol, Role of the silica source on the geopolymerization rate, *J. Non. Cryst. Solids* 358 (2012) 2886–2893. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2012.07.015>.
- [42] M. Lahoti, K.K. Wong, K.H. Tan, E.H. Yang, Effect of alkali cation type on strength endurance of fly ash geopolymers subject to high temperature exposure, *Mater. Des.* 154 (2018) 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.05.023>.
- [43] H. Rahier, J. Wastiels, M. Biesemans, R. Willem, G. Van Assche, B. Van Mele, Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2982–2996. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0568-8>.
- [44] N. Shehata, E.T. Sayed, M.A. Abdelkareem, Recent progress in environmentally friendly geopolymers: A review, *Sci. Total Environ.* 762 (2021) 143166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143166>.
- [45] C. Kuenzel, L.M. Grover, L. Vandeperre, A.R. Boccaccini, C.R. Cheeseman, Production of nepheline/quartz ceramics from geopolymer mortars, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 251–258. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2012.08.022>.
- [46] B. Gao, Y. Li, H. Son, S. Jang, H. Lee, C. Bae, Phase transition and thermal stability of ceramics from Na-based geopolymers, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* (2024) 1–14. <https://doi.org/10.1111/ijac.14678>.
- [47] F.Z. Souissi, M. Hajji, H. Ettoumi, M. Barre, J. Benkhalifa, T. Guerfel, Synthesis, Thermal Properties and Electrical Conductivity of Na-Sialate Geopolymer, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 32 (2022) 3083–3092. <https://doi.org/10.1007/S10904-022-02337-6/FIGURES/10>.
- [48] J.L. Bell, P.E. Driemeyer, W.M. Kriven, Formation of ceramics from metakaolin-based geopolymers. Part II: K-based geopolymer, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 607–615. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02922.x>.
- [49] J.G. Deutou Nemaleu, C.R. Kaze, E.A. Belela, G.L. Lecomte-Nana, E. Kamseu, V.M. Sglavo, C. Leonelli, Refractory ceramics bonds from potassium-based inorganic polymer for advanced applications: Crystalline phase changes and descriptive microstructure, *Ceram. Int.* 48 (2022) 21620–21629.

- <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.130>.
- [50] O. Lila, G. Ameni, N.A. Benoit, J. Jenny, B. Guillaume, D. Patrice, C. Clifford, G. Eric, S. Rossignol, Thermally resistant geopolymer to 1300 °C: Scale-up and structural evolution, *Open Ceram.* 16 (2023) 100462. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100462>.
- [51] J.L. Bell, P.E. Driemeyer, W.M. Kriven, Formation of ceramics from metakaolin-based geopolymers: Part I - Cs-based geopolymer, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1–8. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02790.x>.
- [52] P. He, D. Jia, Low-temperature sintered pollucite ceramic from geopolymer precursor using synthetic metakaolin, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 1812–1818. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6944-7>.
- [53] A. Galotta, E. Giust, M. Bortolotti, G.D. Sorarù, V.M. Sglavo, M. Biesuz, Cold sintering of diatomaceous earth, *J. Am. Ceram. Soc.* 104 (2021) 4329–4340. <https://doi.org/10.1111/jace.17863>.
- [54] B.P. Bezerra, M.R. Morelli, A.P. Luz, Effect of reactive silica sources on the properties of Na-metakaolin-based geopolymer binder, *Constr. Build. Mater.* 364 (2023) 129989. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129989>.
- [55] B.P. Bezerra, M.R. Morelli, A.P. Luz, Design, characterization, and incorporation of geopolymer binders in refractory ceramic compositions, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 21 (2024) 565–580. <https://doi.org/10.1111/ijac.14507>.
- [56] P. Scanferla, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, I.S. de la Plaza, S. Rossignol, Polycondensation reaction effect on the thermal behavior of metakaolin-based potassium geopolymers, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2023). <https://doi.org/10.1007/s10971-023-06080-3>.
- [57] J. Wang, X. Chen, C. Li, Z. Zhou, P. Du, X. Zhang, Evaluating the effect of kaliophilite on the fire resistance of geopolymer concrete, *J. Build. Eng.* 75 (2023) 106975. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.106975>.
- [58] J.S. Moya, B. Cabal, S. Lopez-Esteban, J.F. Bartolomé, J. Sanz, Significance of the formation of pentahedral aluminum in the reactivity of calcined kaolin/metakaolin and its applications, *Ceram. Int.* 50 (2023) 1329–1340. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.304>.
- [59] B. Gao, S. Jang, H. Son, S. Park, H.S. Lee, C.J. Bae, Phase transformation and

- microstructure evolution of a kaolin-based precursor, *Ceram. Int.* 48 (2022) 36066–36075. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.035>.
- [60] J. Yuan, L. Li, P. He, Z. Chen, C. Lao, D. Jia, Y. Zhou, Effects of kinds of alkali-activated ions on geopolymerization process of geopolymer cement pastes, *Constr. Build. Mater.* 293 (2021) 123536. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123536>.
- [61] S. Fu, P. He, M. Wang, M. Wang, R. Wang, J. Yuan, D. Jia, J. Cui, Monoclinic-celsian ceramics formation: Through thermal treatment of ion-exchanged 3D printing geopolymer precursor, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 563–573. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.036>.
- [62] D. dos S. da Silva Godinho, F. Pelisser, A.M. Bernardin, High temperature performance of geopolymers as a function of the Si/Al ratio and alkaline media, *Mater. Lett.* 311 (2022) 131625. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131625>.
- [63] Q. Cligny, D. Brandt, A. Gharzouni, S. Rossignol, Influence of the nature and concentration of alkali cations in silicate solutions on the behavior of MK-CaCO₃ based geopolymers at 600–1150 °C, *Open Ceram.* 15 (2023) 100429. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100429>.
- [64] P. Scanferla, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, Effects of potassium-silicate, sands and carbonates concentrations on metakaolin-based geopolymers for high-temperature applications, *Open Ceram.* 10 (2022) 100257. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100257>.
- [65] B.P. Bezerra, H.R.M. Silva, M.R. Morelli, A.P. Luz, Phase transformations and properties evolution of Ca(OH)₂ containing geopolymers as a function of temperature, *Cerâmica* 69 (2023) 189–194. <https://doi.org/10.1590/0366-69132023693913475>.
- [66] A. Mohsen, M. Ramadan, A.O. Habib, H.A. Abdel-Gawwad, Evaluating the role of magnesium aluminate nano spinel in phase composition, meso-porosity, compressive strength, and drying shrinkage of alkali-activated slag, *Constr. Build. Mater.* 409 (2023) 133857. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.133857>.
- [67] C.N. Djangang, C. Tealdi, A.S. Cattaneo, P. Mustarelli, E. Kamseu, C. Leonelli, Cold-setting refractory composites from cordierite and mullite-cordierite design

- with geopolymer paste as binder: Thermal behavior and phase evolution, *Mater. Chem. Phys.* 154 (2015) 66–77. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.046>.
- [68] A. Moosavi, S. Asadi, H.J. Shoraki, Microstructure and mechanical properties of tabular alumina composites with geopolymer binder at elevated temperatures, *Ceram. Int.* 45 (2019) 9092–9098. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.246>.
- [69] S. Yaşın, H. Ahlatcı, Thermal investigation of fine alumina powder reinforced Na-metakaolin-based geopolymer binder for refractory applications, *J. Aust. Ceram. Soc.* 55 (2019) 587–593. <https://doi.org/10.1007/s41779-018-0266-4>.
- [70] E. Kamseu, C. Djangang, P. Veronesi, A. Fernanda, U.C. Melo, V.M. Sglavo, C. Leonelli, Transformation of the geopolymer gels to crystalline bonds in cold-setting refractory concretes: Pore evolution, mechanical strength and microstructure, *Mater. Des.* 88 (2015) 336–344. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.151>.
- [71] T.W.B. Farias, B.P. Bezerra, A.P. Luz, Metakaolin-based geopolymer as an alternative binder in semi-insulating refractories, *Mater. Lett.* 354 (2024) 135321. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135321>.
- [72] V. Medri, S. Fabbri, A. Ruffini, J. Dedecek, A. Vaccari, SiC-based refractory paints prepared with alkali aluminosilicate binders, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2155–2165. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.05.006>.
- [73] S. Ma, X. Liu, S. Fu, S. Zhao, P. He, X. Duan, Z. Yang, D. Jia, P. Colombo, Y. Zhou, Direct ink writing of porous SiC ceramics with geopolymer as binder, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 6815–6826. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.08.004>.
- [74] B.P. Bezerra, A.P. Luz, Geopolymers: A viable binder option for ultra-low-cement and cement-free refractory castables?, *J. Eur. Ceram. Soc.* 44 (2024) 5241–5251. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2024.02.013>.
- [75] G.P. Kutyla, W.M. Kriven, Properties and characterization of alumina platelet reinforced geopolymer composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 5178–5185. <https://doi.org/10.1111/jace.17169>.
- [76] N. Ranjbar, C. Kuenzel, J. Spangenberg, M. Mehrali, Hardening evolution of geopolymers from setting to equilibrium: A review, *Cem. Concr. Compos.* 114

- (2020) 103729. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103729>.
- [77] B. Aouan, S. Alehyen, M. Fadil, M. EL Alouani, A. Khabbazi, A. Atbir, M. Taibi, Compressive strength optimization of metakaolin-based geopolymer by central composite design, *Chem. Data Collect.* 31 (2021) 100636. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100636>.
- [78] K. Juengsuwattananon, F. Winnefeld, P. Chindapasirt, K. Pimraksa, Correlation between initial SiO₂/Al₂O₃, Na₂O/Al₂O₃, Na₂O/SiO₂ and H₂O/Na₂O ratios on phase and microstructure of reaction products of metakaolin-rice husk ash geopolymer, *Constr. Build. Mater.* 226 (2019) 406–417. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.146>.
- [79] P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil, V. Sirivivatnanon, Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 512–518. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.003>.
- [80] R. Wang, J. Wang, T. Dong, G. Ouyang, Structural and mechanical properties of geopolymers made of aluminosilicate powder with different SiO₂/Al₂O₃ ratio: Molecular dynamics simulation and microstructural experimental study, *Constr. Build. Mater.* 240 (2020) 117935. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117935>.
- [81] C.R. Kaze, J.N.Y. Djobo, A. Nana, H.K. Tchakoute, E. Kamseu, U.C. Melo, C. Leonelli, H. Rahier, Effect of silicate modulus on the setting, mechanical strength and microstructure of iron-rich aluminosilicate (laterite) based-geopolymer cured at room temperature, *Ceram. Int.* 44 (2018) 21442–21450. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.205>.
- [82] A. Dehghani, F. Aslani, N. Ghaebi Panah, Effects of initial SiO₂/Al₂O₃ molar ratio and slag on fly ash-based ambient cured geopolymer properties, *Constr. Build. Mater.* 293 (2021) 123527. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123527>.
- [83] I. Lancellotti, M. Catauro, C. Ponzoni, F. Bollino, C. Leonelli, Inorganic polymers from alkali activation of metakaolin: Effect of setting and curing on structure, *J. Solid State Chem.* 200 (2013) 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.02.003>.
- [84] C. Dupuy, J. Havette, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, Metakaolin-based geopolymer: Formation of new phases influencing

- the setting time with the use of additives, *Constr. Build. Mater.* 200 (2019) 272–281. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.114>.
- [85] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. Van Deventer, Geopolymer technology: The current state of the art, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2917–2933. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>.
- [86] N. Billong, J. Oti, J. Kinuthia, Using silica fume based activator in sustainable geopolymer binder for building application, *Constr. Build. Mater.* 275 (2021) 122177. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122177>.
- [87] M.A. Villaquirán-Caicedo, R.M. de Gutiérrez, S. Sulekar, C. Davis, J.C. Nino, Thermal properties of novel binary geopolymers based on metakaolin and alternative silica sources, *Appl. Clay Sci.* 118 (2015) 276–282. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.005>.
- [88] K. König, K. Traven, M. Pavlin, V. Ducman, Evaluation of locally available amorphous waste materials as a source for alternative alkali activators comparative study, *Ceram. Int.* 47 (2021) 4864–4873. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.059>.
- [89] H.K. Tchakouté, C.H. Rüscher, S. Kong, E. Kamseu, C. Leonelli, Geopolymer binders from metakaolin using sodium waterglass from waste glass and rice husk ash as alternative activators: A comparative study, *Constr. Build. Mater.* 114 (2016) 276–289. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.184>.
- [90] B.C. Mendes, L.G. Pedroti, C.M.F. Vieira, M. Marvila, A.R.G. Azevedo, J.M. Franco de Carvalho, J.C.L. Ribeiro, Application of eco-friendly alternative activators in alkali-activated materials: A review, *J. Build. Eng.* 35 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.102010>.
- [91] P.S. Singh, M. Trigg, I. Burgar, T. Bastow, Geopolymer formation processes at room temperature studied by ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR, *Mater. Sci. Eng. A* 396 (2005) 392–402. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.02.002>.
- [92] E.D. Rodríguez, S.A. Bernal, J.L. Provis, J. Paya, J.M. Monzo, M.V. Borrachero, Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder, *Cem. Concr. Compos.* 35 (2013) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.025>.
- [93] S. Guo, Y. Wu, Z. Jia, X. Qi, W. Wang, Sodium-based activators in alkali-

- activated materials: Classification and comparison, *J. Build. Eng.* 70 (2023) 106397. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.106397>.
- [94] F. Tomsu, S. Palco, Refractory monolithics versus shaped refractory products, *Int. Ceram. Rev.* 66 (2017) 20–23.
- [95] C. Parr, J.-M. Auvray, J. Pelletier, M. Szepizdyn, C. Wohrmeyer, C. Zetterstrom, A review of refractory bond systems for monolithic castable refractories, *Refract. Worldforum* 7 (2015) 63–72.
- [96] F. Tomsu, S. Palco, *Fundamentals of Refractories Applications*, Interceram - Int. Ceram. Rev. Special Ed (2011) 3–66.
- [97] I.M.I. Bayoumi, E.M.M. Ewais, A.A.M. El-Amir, Rheology of refractory concrete: An article review, *Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr.* 61 (2022) 453–469. <https://doi.org/10.1016/J.BSECV.2021.03.003>.
- [98] R. Sarkar, Binders for Refractory Castables: An Overview, *InterCeram Int. Ceram. Rev.* 69 (2020) 44–53. <https://doi.org/10.1007/S42411-020-0112-X/METRICS>.
- [99] C.G. Aneziris, D. Borzov, J. Ulbricht, Magnesia-Carbon Bricks - A High-Duty Refractory Material, *Interceram - Int. Ceram. Rev.* (2003) 22–27.
- [100] R. Sarkar, Particle size distribution for refractory castables: A review, *InterCeram Int. Ceram. Rev.* 65 (2016) 82–86. <https://doi.org/10.1007/bf03401156>.
- [101] R. Sarkar, *Refractory technology: Fundamentals and applications*, 1st ed., CRC Press, 2016. <https://doi.org/10.1201/9781315368054>.
- [102] J.E. Funk, D.R. Dinger, J.E. Funk, D.R. Dinger, Review of packing in polydisperse particle systems, in: *Predict. Process Control Crowded Part. Suspens.*, 1st ed., Springer, 1994: pp. 37–57. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3118-0_4.
- [103] L. Krietz, Refractory Castables, in: C.A. Schacht (Ed.), *Refract. Handb.*, 1st ed., CRC Press, 2004: pp. 259–285. <https://doi.org/10.1201/9780203026328.ch10>.
- [104] ASTM C401, Standard Classification of Alumina and Alumina-Silicate Castable Refractories, (2012).
- [105] I.R. Oliveira, J.R. Garcia, V.C. Pandolfelli, Cinética de hidratação de ligantes à base de alumina hidratável ou aluminato de cálcio, *Cerâmica* 53 (2007) 20–28. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132007000100004>.
- [106] Z.A. Munir, M.A. Taylor, An investigation of the hydration of calcium aluminate through ultrasonic wave propagation, *J. Mater. Sci.* 14 (1979) 640–646.

- <https://doi.org/10.1007/BF00772725>.
- [107] F.A. Cardoso, M.D.M. Innocentini, M.M. Akiyoshi, V.C. Pandolfelli, Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2073–2078. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00371-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00371-6).
- [108] I.R. Oliveira, F.S. Ortega, L.R.M. Bittencourt, V.C. Pandolfelli, Hydration kinetics of hydratable alumina and calcium aluminate cement, *J. Tech. Assoc. Refract.* 28 (2008) 172–179.
- [109] I.R. Oliveira, F.S. Ortega, V.C. Pandolfelli, Hydration of CAC cement in a castable refractory matrix containing processing additives, *Ceram. Int.* 35 (2009) 1545–1552. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2008.08.014>.
- [110] I.R. Oliveira, V.C. Pandolfelli, Hidratação de ligantes na presença de matriz e aditivos, *Cerâmica* 53 (2007) 240–248. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132007000300005>.
- [111] Z.A. Munir, M.A. Taylor, Correlation of the phase transformation accompanying the hydration of calcium aluminate with ultrasonic wave behaviour, *J. Mater. Sci.* 14 (1979) 647–652. <https://doi.org/10.1007/BF00772726>.
- [112] V. Antonovič, J. Keriene, R. Boris, M. Aleknevičius, The effect of temperature on the formation of the hydrated calcium aluminate cement structure, *Procedia Eng.* 57 (2013) 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.04.015>.
- [113] C. Parr, F. Simonin, B. Touzo, C. Wöhrmeyer, B. Valdelièvre, A. Namba, The impact of calcium aluminate cement hydration upon the properties of refractory castables, in: *Proc. TARJ Meet., Ako, Japão, 2004*: pp. 1–17.
- [114] R. Salomão, *Fibras poliméricas e a secagem de concretos refratários*, Universidade Federal de São Carlos, 2005.
- [115] M.D.M. Innocentini, F.A. Cardoso, A.E.M. Paiva, V.C. Pandolfelli, Dewatering refractory castables, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 83 (2004) 9101–9108.
- [116] M.D.M. Innocentini, F.A. Cardoso, M.M. Akiyoshi, V.C. Pandolfelli, Drying stages during the heating of high-alumina, ultra-low-cement refractory castables, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1146–1148. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03438.x>.
- [117] A.P. Luz, M.H. Moreira, C. Wöhrmeyer, C. Parr, V.C. Pandolfelli, Drying behavior optimization of dense refractory castables by adding a permeability

- enhancing active compound, *Ceram. Int.* 45 (2019) 9048–9060. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.242>.
- [118] F.A. Cardoso, M.D.M. Innocentini, M.F.S. Miranda, F.A.O. Valenzuela, V.C. Pandolfelli, Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 797–802. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00326-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00326-1).
- [119] A.P. Luz, M.H. Moreira, R. Salomão, M.A.L. Braulio, V.C. Pandolfelli, Drying behavior of dense refractory castables. Part 2 – Drying agents and design of heating schedules, *Ceram. Int.* 48 (2022) 2965–2987. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.10.190>.
- [120] R.E. Moore, J.D. Smith, W.L. Headrick, T.P. Sander, Monolithic dewatering theory testing and practice: new challenges, in: American Ceramic Society (Ed.), *Annu. Symp. Refract., St. Louis Section*, 1996: p. 26.
- [121] Z.X. Gong, A.S. Mujumdar, Review of R&D in drying of refractories, *Dry. Technol.* 25 (2007) 1917–1925. <https://doi.org/10.1080/07373930701727200>.
- [122] W.H. Gitzen, L.D. Hart, Explosive spalling of refractory castables bonded with calcium aluminate cement, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 40 (1961) 503–507.
- [123] S. Arnosti Jr., M.D.M. Innocentini, V.C. Pandolfelli, Variáveis críticas no processo de secagem de concretos refratários, *Cerâmica* 45 (1999) 107–118. <https://doi.org/10.1590/s0366-69131999000200012>.
- [124] P. Zhang, N. Li, J. Luan, S. Gao, G. Ye, Relationship between the strength and microstructure of CAC-bonded castables under intermediate temperatures, *Ceram. Int.* 46 (2020) 888–892. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.046>.
- [125] R. Salomão, M.A. Kawamura, A.B.V. Emilio, J. Sakihama, A.M. Segadães, Calcium aluminate cement in castable alumina: From hydrate bonding to the in situ formation of calcium hexaluminate, *Ceram. Int.* 47 (2021) 15082–15093. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.066>.
- [126] A.G. Tomba Martinez, A.P. Luz, M.A.L. Braulio, E.Y. Sako, V.C. Pandolfelli, Revisiting CA6 formation in cement-bonded alumina-spinel refractory castables, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 5023–5034. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2017.07.003>.
- [127] A.G. Tomba Martinez, A.P. Luz, M.A.L. Braulio, V.C. Pandolfelli, CA6 impact

- on the corrosion behavior of cement-bonded spinel-containing refractory castables: An analysis based on thermodynamic simulations, *Ceram. Int.* 41 (2015) 4714–4725. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2014.12.020>.
- [128] E.Y. Sako, M.A.L. Braulio, V.C. Pandolfelli, The corrosion resistance of microsilica-containing Al₂O₃–MgO and Al₂O₃–spinel castables, *Ceram. Int.* 38 (2012) 4783–4789. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2012.02.066>.
- [129] H. Peng, Recent progress in microsilica-gel bonded no-cement castables, *Ceram. Int.* 49 (2023) 24566–24571. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.12.187>.
- [130] A.K. Singh, R. Sarkar, Nano mullite bonded refractory castable composition for high temperature applications, *Ceram. Int.* 42 (2016) 12937–12945. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2016.05.066>.
- [131] A.P. Luz, S.J.S. Lopes, D.T. Gomes, V.C. Pandolfelli, High-alumina refractory castables bonded with novel alumina-silica-based powdered binders, *Ceram. Int.* 44 (2018) 9159–9167. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.02.124>.
- [132] J. Bell, M. Gordon, W. Kriven, Use of Geopolymeric Cements as a Refractory Adhesive for Metal and Ceramic Joins, in: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 2008: pp. 407–413. <https://doi.org/10.1002/9780470291238.ch46>.
- [133] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. Van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 269 (2005) 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>.
- [134] W.M. Kriven, C. Leonelli, J.L. Provis, A.R. Boccaccini, C. Attwell, V.S. Ducman, C. Ferone, S. Rossignol, T. Luukkonen, J.S.J. van Deventer, J. V. Emiliano, J.E. Lombardi, Why geopolymers and alkali-activated materials are key components of a sustainable world: A perspective contribution, *J. Am. Ceram. Soc.* (2024) 1–19. <https://doi.org/10.1111/jace.19828>.
- [135] J. Davidovits, Geopolymers and geopolymer materials, *J. Therm. Anal.* 35 (1989) 429–441.
- [136] J. Davidovits, Geopolymers - Inorganic polymeric new materials, *J. Therm. Anal.* 37 (1991) 1633–1656. <https://doi.org/10.1007/BF01912193>.
- [137] J. Davidovits, 30 years of successes and failures in geopolymer applications - Market trends and potential breakthroughs, in: *Geopolymer Conf.*, Melbourne,

- Australia, 2002: pp. 1–16.
- [138] M. Elzeadani, D. V. Bompa, A.Y. Elghazouli, One part alkali activated materials: A state-of-the-art review, *J. Build. Eng.* 57 (2022) 104871. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.104871>.
- [139] G. Guo, C. Lv, J. Liu, L. Wang, Properties of Fiber-Reinforced One-Part Geopolymers: A Review, *Polymers (Basel)*. 14 (2022) 3333. <https://doi.org/10.3390/polym14163333>.
- [140] R.C. Kaze, L.M. Beleuk à Mougam, M. Cannio, R. Rosa, E. Kamseu, U.C. Melo, C. Leonelli, Microstructure and engineering properties of Fe₂O₃(FeO)-Al₂O₃-SiO₂ based geopolymer composites, *J. Clean. Prod.* 199 (2018) 849–859. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.171>.
- [141] J. Davidovits, L. Huaman, R. Davidovits, Ancient organo-mineral geopolymer in South-American Monuments: Organic matter in andesite stone. SEM and petrographic evidence, *Ceram. Int.* 45 (2019) 7385–7389. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.01.024>.
- [142] R. Singla, M. Senna, T. Mishra, T.C. Alex, S. Kumar, High strength metakaolin/epoxy hybrid geopolymers: Synthesis, characterization and mechanical properties, *Appl. Clay Sci.* 221 (2022) 106459. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2022.106459>.
- [143] A.M. Aguirre-Guerrero, R.A. Robayo-Salazar, R.M. de Gutiérrez, A novel geopolymer application: Coatings to protect reinforced concrete against corrosion, *Appl. Clay Sci.* 135 (2017) 437–446. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.029>.
- [144] S. Lee, W. E.; de Sá, R. G., Zhang, Challenges and opportunities for the refractory industry - an academic perspective, in: *Proc. India Int. Congr.*, Kolkata, 2010: pp. 7–17.
- [145] M.H. Raza, R.Y. Zhong, M. Khan, Recent advances and productivity analysis of 3D printed geopolymers, *Addit. Manuf.* 52 (2022) 102685. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2022.102685>.
- [146] P. Youssef, M.S. El-Feky, A.M. Ragab, M.I. Serag, Characterization of geopolymer composites for 3D printing: a microstructure approach, *Innov. Infrastruct. Solut.* 9 (2024) 1–8. <https://doi.org/10.1007/S41062-024-01469-7/FIGURES/9>.

- [147] M.W. Barsoum, A. Ganguly, G. Hug, Microstructural Evidence of Reconstituted Limestone Blocks in the Great Pyramids of Egypt, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3788–3796. <https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2006.01308.X>.
- [148] J. Davidovits, Geopolymers: man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement, *J. Mater. Educ.* 16 (1994) 91–139.
- [149] P. Cong, Y. Cheng, Advances in geopolymer materials: A comprehensive review, *J. Traffic Transp. Eng. (English Ed.)* 8 (2021) 283–314. <https://doi.org/10.1016/j.jtte.2021.03.004>.
- [150] J. Davidovits, Introduction, in: J. Davidovits (Ed.), *Geopolymer Chem. Appl.*, 5th ed., Institut Géopolymère, Saint-Quentin, France, 2020: pp. 3–22.
- [151] N.B. Singh, S.K. Saxena, M. Kumar, S. Rai, Geopolymer cement: Synthesis, characterization, properties and applications, *Mater. Today Proc.* 15 (2019) 364–370. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.095>.
- [152] R.M. Novais, R.C. Pullar, J.A. Labrincha, Geopolymer foams: An overview of recent advancements, *Prog. Mater. Sci.* 109 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100621>.
- [153] Y.G. Adewuyi, Recent Advances in Fly-Ash-Based Geopolymers: Potential on the Utilization for Sustainable Environmental Remediation, *ACS Omega* 6 (2021) 15532–15542. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00662>.
- [154] Z. Ji, Y. Pei, Bibliographic and visualized analysis of geopolymer research and its application in heavy metal immobilization: A review, *J. Environ. Manage.* 231 (2019) 256–267. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.041>.
- [155] K. Taki, S. Mukherjee, A.K. Patel, M. Kumar, Reappraisal review on geopolymer: A new era of aluminosilicate binder for metal immobilization, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 14 (2020) 100345. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100345>.
- [156] L. Li, Z. Xu, H. Li, J. Li, D. Hu, Y. Xiang, L. Han, X. Peng, Immobilization of strontium and cesium by aluminosilicate ceramics derived from metakaolin geopolymer-zeolite A composites via 1100 °C heating treatment, *Ceram. Int.* 48 (2022) 15236–15242. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.02.054>.
- [157] X. Kang, H. Ye, Structural composition of antibacterial zinc-doped geopolymers,

- Dalt. Trans. 52 (2023) 8065–8076. <https://doi.org/10.1039/d3dt01235b>.
- [158] J. Lennin Sánchez-Chicas, H. Jiménez-Islas, P. Alberto Quintana-Hernández, M. Caudillo-Ramírez, G. María Martínez-González, Obtaining a Refractory Geopolymer Based on Clays and Seashells, *ChemistrySelect* 7 (2022) e202202849. <https://doi.org/10.1002/slct.202202849>.
- [159] C. Sotelo-Piña, E.N. Aguilera-González, A. Martínez-Luévanos, Geopolymers: Past, present, and future of low carbon footprint eco-materials, *Handb. Ecomater.* 4 (2019) 2765–2785. https://doi.org/10.1007/978-3-319-68255-6_54.
- [160] J. Davidovits, Geopolymer chemistry and sustainable development. The poly(sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry., in: *Conf. Pap.*, 2019.
- [161] J. Davidovits, Geopolymers, *J. Therm. Anal.* 37 (1991) 1633–1656. <https://doi.org/10.1007/bf01912193>.
- [162] C. Shi, A.F. Jiménez, A. Palomo, New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 750–763. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.016>.
- [163] P. Krivenko, Why alkaline activation - 60 years of the theory and practice of alkali-activated materials, *J. Ceram. Sci. Technol.* 8 (2017) 323–333. <https://doi.org/10.4416/JCST2017-00042>.
- [164] J.L. Provis, Alkali-activated materials, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 40–48. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2017.02.009>.
- [165] E. Adesanya, P. Perumal, T. Luukkonen, J. Yliniemi, K. Ohenoja, P. Kinnunen, M. Illikainen, Opportunities to improve sustainability of alkali-activated materials: A review of side-stream based activators, *J. Clean. Prod.* 286 (2021) 125558. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125558>.
- [166] J. Šesták, B. Foller, Some aspects of composite inorganic polysialates, *J. Therm. Anal. Calorim.* 108 (2012) 511–517. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2037-0>.
- [167] J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, Introduction to geopolymers, in: J.L. Provis, J.S.J.B.T.-G. van Deventer (Eds.), *Geopolymers Struct. Process. Prop. Ind. Appl.*, Woodhead Publishing, 2009: pp. 1–11. <https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9781845696382.1>.
- [168] M.M. Madirisha, O.R. Dada, B.D. Ikotun, Chemical fundamentals of geopolymers

- in sustainable construction, *Mater. Today Sustain.* 27 (2024) 100842. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100842>.
- [169] V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo, Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers, *Int. J. Inorg. Mater.* 2 (2000) 309–317. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00041-6](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00041-6).
- [170] D. Cao, D. Su, B. Lu, Y. Yang, Synthesis and structure characterization of geopolymeric material based on metakaolinite and phosphoric acid, *Kuei Suan Jen Hsueh Pao/ J. Chinese Ceram. Soc.* 33 (2005) 1385–1389.
- [171] H. Guo, B. Zhang, L. Deng, P. Yuan, M. Li, Q. Wang, Preparation of high-performance silico-aluminophosphate geopolymers using fly ash and metakaolin as raw materials, *Appl. Clay Sci.* 204 (2021) 106019. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106019>.
- [172] H. Lin, H. Liu, Y. Li, X. Kong, Properties and reaction mechanism of phosphoric acid activated metakaolin geopolymer at varied curing temperatures, *Cem. Concr. Res.* 144 (2021) 106425. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106425>.
- [173] S. Louati, S. Baklouti, B. Samet, Acid based geopolymerization kinetics: Effect of clay particle size, *Appl. Clay Sci.* 132–133 (2016) 571–578. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.007>.
- [174] C.N. Bewa, H.K. Tchakouté, C.H. Rüschler, E. Kamseu, C. Leonelli, Influence of the curing temperature on the properties of poly(phospho-ferro-siloxo) networks from laterite, *SN Appl. Sci.* 1 (2019) 1–12. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0975-5>.
- [175] A.S. Wagh, Chemically bonded phosphate ceramics - A novel class of geopolymers, *Ceram. Trans.* 165 (2005) 107–116. <https://doi.org/10.1002/9781118408353.CH10>.
- [176] J.L. Provis, S.L. Yong, P. Duxson, Nanostructure/microstructure of metakaolin geopolymers, in: J.L. Provis, J.S.J.B.T.-G. van Deventer (Eds.), *Geopolymers Struct. Process. Prop. Ind. Appl.*, Woodhead Publishing, 2009: pp. 72–88. <https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9781845696382.1.72>.
- [177] M. Ghanbari, A.M. Hadian, A.A. Nourbakhsh, K.J.D. MacKenzie, Modeling and optimization of compressive strength and bulk density of metakaolin-based

- geopolymer using central composite design: A numerical and experimental study, *Ceram. Int.* 43 (2017) 324–335. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.159>.
- [178] J.L. Provis, P. Duxson, J.S.J. van Deventer, G.C. Lukey, The role of mathematical modelling and gel chemistry in advancing geopolymer technology, *Chem. Eng. Res. Des.* 83 (2005) 853–860. <https://doi.org/10.1205/cherd.04329>.
- [179] M. Król, P. Rožek, D. Chlebda, W. Mozgawa, ATR/FT-IR studies of zeolite formation during alkali-activation of metakaolin, *Solid State Sci.* 94 (2019) 114–119. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.06.004>.
- [180] A. Hajimohammadi, J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, Effect of alumina release rate on the mechanism of geopolymer gel formation, *Chem. Mater.* 22 (2010) 5199–5208. <https://doi.org/10.1021/cm101151n>.
- [181] J.L. Provis, A. Hajimohammadi, C.E. White, S.A. Bernal, R.J. Myers, R.P. Winarski, V. Rose, T.E. Proffen, A. Llobet, J.S.J. Van Deventer, Nanostructural characterization of geopolymers by advanced beamline techniques, *Cem. Concr. Compos.* 36 (2013) 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.07.003>.
- [182] A. Peys, H. Rahier, Y. Pontikes, Potassium-rich biomass ashes as activators in metakaolin-based inorganic polymers, *Appl. Clay Sci.* 119 (2016) 401–409. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.11.003>.
- [183] J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 2318–2329. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.028>.
- [184] J.L. Provis, Modelling the formation of geopolymers, PhD thesis, Chemical & Biomolecular Engineering, University of Melbourne, 2006. <http://hdl.handle.net/11343/39075>.
- [185] J. Faimon, Oscillatory silicon and aluminum aqueous concentrations during experimental aluminosilicate weathering, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (1996) 2901–2907. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00130-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00130-5).
- [186] J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3075–3085. <https://doi.org/10.1021/cm050230i>.
- [187] P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of

- metakaolin-based geopolymers, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 292 (2007) 8–20. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.05.044>.
- [188] W.M. Kriven, J.L. Bell, M. Gordon, Microstructure and Nanoporosity of as-Set Geopolymers, in: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008: pp. 491–503. <https://doi.org/10.1002/9780470291313.ch47>.
- [189] W.M. Kriven, J.L. Bell, M. Gordon, Microstructure and Microchemistry of Fully-Reacted Geopolymers and Geopolymer Matrix Composites, *Ceram. Trans.* 153 (2004) 227–250. <https://doi.org/10.1002/9781118406892.CH15>.
- [190] P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil, Medium-term phase stability of Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O geopolymer systems, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 870–876. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.10.003>.
- [191] R.A. Fletcher, K.J.D. MacKenzie, C.L. Nicholson, S. Shimada, The composition range of aluminosilicate geopolymers, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1471–1477. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.001>.
- [192] J.W. Phair, J.S.J. Van Deventer, Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers, *Miner. Eng.* 14 (2001) 289–304. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(01\)00002-4](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(01)00002-4).
- [193] C.Y. Heah, H. Kamarudin, A.M. Mustafa Al Bakri, M. Bnhussain, M. Luqman, I. Khairul Nizar, C.M. Ruzaidi, Y.M. Liew, Kaolin-based geopolymers with various NaOH concentrations, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 20 (2013) 313–322. <https://doi.org/10.1007/s12613-013-0729-0>.
- [194] J.L. Provis, C.A. Rees, Geopolymer synthesis kinetics, in: J.L. Provis, J.S.J.B.T.-G. van Deventer (Eds.), *Geopolymers Struct. Process. Prop. Ind. Appl.*, Woodhead Publishing, 2009: pp. 118–136. <https://doi.org/10.1533/9781845696382.1.118>.
- [195] C. Kuenzel, N. Ranjbar, Dissolution mechanism of fly ash to quantify the reactive aluminosilicates in geopolymerisation, *Resour. Conserv. Recycl.* 150 (2019) 104421. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104421>.
- [196] D. Khale, R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 729–746. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0401-4>.
- [197] M. Steveson, K. Sagoe-Crensil, Relationships between composition, structure and

- strength of inorganic polymers : PPPart 2 Fly ash-derived inorganic polymers, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 4247–4259. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-2794-x>.
- [198] Y. Zhang, R. Xiao, X. Jiang, W. Li, X. Zhu, B. Huang, Effect of particle size and curing temperature on mechanical and microstructural properties of waste glass-slag-based and waste glass-fly ash-based geopolymers, *J. Clean. Prod.* 273 (2020) 122970. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122970>.
- [199] P. Duxson, Geopolymer precursor design, in: J.L. Provis, J.S.J.B.T.-G. van Deventer (Eds.), *Geopolymers Struct. Process. Prop. Ind. Appl.*, Woodhead Publishing, 2009: pp. 37–49. <https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9781845696382.1.37>.
- [200] P. Duxson, J.L. Provis, Designing precursors for geopolymer cements, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 3864–3869. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02787.x>.
- [201] A.D. Hounsi, G. Lecomte-Nana, G. Djétéli, P. Blanchart, D. Alowanou, P. Kpelou, K. Napo, G. Tchangbédji, M. Praisler, How does Na, K alkali metal concentration change the early age structural characteristic of kaolin-based geopolymers, *Ceram. Int.* 40 (2014) 8953–8962. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.052>.
- [202] P.N. Lemougna, K. tuo Wang, Q. Tang, E. Kamseu, N. Billong, U. Chinje Melo, X. min Cui, Effect of slag and calcium carbonate addition on the development of geopolymer from indurated laterite, *Appl. Clay Sci.* 148 (2017) 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.08.015>.
- [203] G. Roviello, C. Menna, O. Tarallo, L. Ricciotti, C. Ferone, F. Colangelo, D. Asprone, R. di Maggio, E. Cappelletto, A. Prota, R. Cioffi, Preparation, structure and properties of hybrid materials based on geopolymers and polysiloxanes, *Mater. Des.* 87 (2015) 82–94. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.006>.
- [204] J.L. Provis, Activating solution chemistry for geopolymers, in: J.L. Provis, J.S.J.B.T.-G. van Deventer (Eds.), *Geopolymers Struct. Process. Prop. Ind. Appl.*, Woodhead Publishing, 2009: pp. 50–71. <https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9781845696382.1.50>.
- [205] N. Werling, F. Dehn, F. Krause, A. Steudel, R. Schuhmann, K. Emmerich, Solubility of Precursors and Carbonation of Waterglass-Free Geopolymers, *Clays Clay Miner.* 68 (2020) 524–531. <https://doi.org/10.1007/s42860-020-00096-4>.

- [206] T. da S. Rocha, D.P. Dias, F.C.C. França, R.R. de S. Guerra, L.R. da C. de O. Marques, Metakaolin-based geopolymer mortars with different alkaline activators (Na⁺ and K⁺), *Constr. Build. Mater.* 178 (2018) 453–461. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.172>.
- [207] B. Zhang, K.J.D. MacKenzie, I.W.M. Brown, Crystalline phase formation in metakaolinite geopolymers activated with NaOH and sodium silicate, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 4668–4676. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3715-1>.
- [208] F. Zhang, L. Zhang, M. Liu, C. Mu, Y.N. Liang, X. Hu, Role of alkali cation in compressive strength of metakaolin based geopolymers, *Ceram. Int.* 43 (2017) 3811–3817. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2016.12.034>.
- [209] T. Jiang, Z. Liu, X. Tian, J. Wu, L. Wang, Review on the impact of metakaolin-based geopolymer's reaction chemistry, nanostructure and factors on its properties, *Constr. Build. Mater.* 412 (2024) 134760. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.134760>.
- [210] S. Gomes, E. Petit, L. Frezet, R. Thirouard, C. Taviot-Gueho, A. Gharzouni, S. Rossignol, G. Renaudin, Temperature stability of a pure metakaolin based K-geopolymer: Part 1. Variations in the amorphous mineral network, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 5914–5926. <https://doi.org/10.1111/JACE.17283>.
- [211] Y. Zhang, D. Yan, N. Han, Y. Ao, S. Chen, H. Ye, H. Fazli, T.-N. Ye, Effects of Activator Types on Degradation Mechanisms of Metakaolin Geopolymer Mortars Exposed to High Temperature, *J. Mater. Civ. Eng.* 32 (2020). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0003457](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003457).
- [212] N.B. Mustapa, R. Ahmad, W.M.W. Ibrahim, M.M.A.B. Abdullah, N. Wattanasakulpong, O. Nemeş, A.V. Sandu, P. Vizureanu, I.G. Sandu, C.W. Kartikowati, P. Risdanareni, Effect of Sintering Mechanism towards Crystallization of Geopolymer Ceramic—A Review, *Materials (Basel)*. 16 (2023) 4103. <https://doi.org/10.3390/ma16114103>.
- [213] J. Davidovits, Mineral polymers and methods of making them., U.S. Pat. (1982) 1–6. <https://patents.google.com/patent/US4349386A/en?q=mineral+polymer+davidovits&inventor=Joseph+Davidovits> (accessed August 31, 2021).
- [214] J.A.F. Gamelas, E. Ferraz, F. Rocha, An insight into the surface properties of

- calcined kaolinitic clays: The grinding effect, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 455 (2014) 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.04.038>.
- [215] M.L. Granizo, M.T. Blanco-Varela, S. Martínez-Ramírez, Alkali activation of metakaolins: Parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2934–2943. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0565-y>.
- [216] P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution, *J. Non. Cryst. Solids* 352 (2006) 5541–5555. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.019>.
- [217] P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 2 – Phase stability and structural development, *J. Non. Cryst. Solids* 353 (2007) 2186–2200. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2007.02.050>.
- [218] M. Granizo, M.T. Blanco, Alkaline Activation of Metakaolin, *J. Therm. Anal.* 52 (1998) 957–965.
- [219] M. Steveson, K. Sagoe-Crentsil, Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers: Part I - Metakaolin-derived inorganic polymers, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 2023–2036. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1226-2>.
- [220] M. Lizcano, H.S. Kim, S. Basu, M. Radovic, Mechanical properties of sodium and potassium activated metakaolin-based geopolymers, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 2607–2616. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6085-4>.
- [221] D.L.Y. Kong, J.G. Sanjayan, K. Sagoe-Crentsil, Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 824–831. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2205-6>.
- [222] Z. Yunsheng, S. Wei, L. Zongjin, Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement, *Appl. Clay Sci.* 47 (2010) 271–275. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.002>.
- [223] Subaer, A. Van Riessen, Thermo-mechanical and microstructural characterisation of sodium-poly(sialate-siloxo) (Na-PSS) geopolymers, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 3117–3123. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0522-9>.
- [224] M. Rowles, B. O'Connor, Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of

- metakaolinite, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1161–1165.
<https://doi.org/10.1039/b212629j>.
- [225] M.R. Rowles, J. V. Hanna, K.J. Pike, M.E. Smith, B.H. O'Connor, ²⁹Si, ²⁷Al, ¹H and ²³Na MAS NMR study of the bonding character in aluminosilicate inorganic polymers, *Appl. Magn. Reson.* 32 (2007) 663–689.
<https://doi.org/10.1007/s00723-007-0043-y>.
- [226] A. Kamaloo, Y. Ganjkhanlou, S.H. Aboutalebi, H. Nouranian, Modeling of compressive strength of metakaolin based geopolymers by the use of artificial neural network, *Int. J. Eng. Trans. A Basics* 23 (2010) 145–152.
- [227] J. Davidovits, J.L. Sawyer, Early High-Strength Mineral Polymer. U.S. Patent 4.509.985., US4509985A, 1985.
<https://patents.google.com/patent/US4509985A/en> (accessed August 31, 2021).
- [228] A.M. Rashad, Performance of autoclaved alkali-activated metakaolin pastes blended with micro-size particles derivative from dehydroxylation of kaolinite, *Constr. Build. Mater.* 248 (2020) 118671.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118671>.
- [229] M. Lahoti, K.H. Tan, E.-H. Yang, A critical review of geopolymer properties for structural fire-resistance applications, *Constr. Build. Mater.* 221 (2019) 514–526.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.076>.
- [230] M. Amran, S.-S. Huang, S. Debbarma, R.S.M. Rashid, Fire resistance of geopolymer concrete: A critical review, *Constr. Build. Mater.* 324 (2022) 126722.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126722>.
- [231] M.B. Mohd Salahuddin, M. Norkhairunnisa, F. Mustapha, A review on thermophysical evaluation of alkali-activated geopolymers, *Ceram. Int.* 41 (2015) 4273–4281. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.119>.
- [232] M. Lahoti, K.K. Wong, E.H. Yang, K.H. Tan, Effects of Si/Al molar ratio on strength endurance and volume stability of metakaolin geopolymers subject to elevated temperature, *Ceram. Int.* 44 (2018) 5726–5734.
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2017.12.226>.
- [233] G. Kovalchuk, P. V. Krivenko, Producing fire- and heat-resistant geopolymers, *Geopolymers Struct. Process. Prop. Ind. Appl.* (2009) 227–266.
<https://doi.org/10.1533/9781845696382.2.227>.

- [234] A. Fernández-Jiménez, J.Y. Pastor, A. Martín, A. Palomo, High-Temperature Resistance in Alkali-Activated Cement, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3411–3417. <https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2010.03887.X>.
- [235] P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 3044–3054. <https://doi.org/10.1007/S10853-006-0535-4/FIGURES/12>.
- [236] S.A. Bernal, J. Bejarano, C. Garzón, R. Mejía De Gutiérrez, S. Delvasto, E.D. Rodríguez, Performance of refractory aluminosilicate particle/fiber-reinforced geopolymer composites, *Compos. Part B Eng.* 43 (2012) 1919–1928. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.02.027>.
- [237] G. Masi, W.D.A. Rickard, M.C. Bignozzi, A. Van Riessen, The effect of organic and inorganic fibres on the mechanical and thermal properties of aluminate activated geopolymers, *Compos. Part B Eng.* 76 (2015) 218–228. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2015.02.023>.
- [238] R.A. Sá Ribeiro, M.G. Sá Ribeiro, W.M. Kriven, Review of particle- and fiber-reinforced metakaolin-based geopolymer composites, *J. Ceram. Sci. Technol.* 8 (2017) 307–321. <https://doi.org/10.4416/JCST2017-00048>.
- [239] J. Zhao, A.C.C. Trindade, M. Liebscher, F. de A. Silva, V. Mechtcherine, A review of the role of elevated temperatures on the mechanical properties of fiber-reinforced geopolymer (FRG) composites, *Cem. Concr. Compos.* 137 (2023) 104885. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104885>.
- [240] W.M. Kriven, Geopolymer-Based Composites, in: *Compr. Compos. Mater. II*, Elsevier, 2018: pp. 269–280. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09995-1>.
- [241] W. Chen, A.C. Garofalo, H. Geng, Y. Liu, D. Wang, Q. Li, Effect of high temperature heating on the microstructure and performance of cesium-based geopolymer reinforced by cordierite, *Cem. Concr. Compos.* 129 (2022) 104474. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104474>.
- [242] B.P. Bezerra, G.A. Soares, M.R. Morelli, A.P. Luz, Recycling of roof tile waste in the manufacturing of high-temperature metakaolin-based geopolymer composites, *Cerâmica* 69 (2023) 242–247. <https://doi.org/10.1590/0366-69132023693913528>.
- [243] J. Shao, C. Bai, X. Li, K. Yang, T. Zheng, Y. Qiao, L. Zhang, H. Li, P. Colombo,

- Open-cell mullite ceramic foams derived from porous geopolymer precursors with tailored porosity, *J. Adv. Ceram.* 12 (2023) 279–295. <https://doi.org/10.26599/JAC.2023.9220682>.
- [244] R.B.E. Boum, C.R. Kaze, J.G.D. Nemaleu, V.B. Djaoyang, N.Y. Rachel, P.L. Ninla, F.M. Owono, E. Kamseu, Thermal behaviour of metakaolin–bauxite blends geopolymer: microstructure and mechanical properties, *SN Appl. Sci.* 2 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.1007/S42452-020-3138-9/FIGURES/11>.
- [245] K. Hemra, P. Aungkavattana, Effect of cordierite addition on compressive strength and thermal stability of metakaolin based geopolymer, *Adv. Powder Technol.* 27 (2016) 1021–1026. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.04.019>.
- [246] J.G. Nemaleu Deutou, R.C. Kaze, E. Kamseu, V.M. Sglavo, Controlling the thermal stability of kyanite-based refractory geopolymers, *Materials (Basel)*. 14 (2021) 1–23. <https://doi.org/10.3390/ma14112903>.
- [247] J.G.D. Nemaleu, L.M.B. à MOUNGAM, V.E.L. Kamga Samen, N.N.M. Zenabou, P. Venyite, E. Kamseu, V.M. Sglavo, Low-temperature high-strength lightweight refractory composites: Pore structures and insulating properties, *Ceram. Int.* 49 (2023) 23510–23521. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2023.04.184>.
- [248] V. Medri, A. Ruffini, Alkali-bonded SiC based foams, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 1907–1913. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2011.10.030>.
- [249] W. Tu, M. Zhang, Behaviour of alkali-activated concrete at elevated temperatures: A critical review, *Cem. Concr. Compos.* 138 (2023) 104961. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.104961>.
- [250] E. Kamseu, A. Rizzuti, C. Leonelli, D. Perera, Enhanced thermal stability in K₂O-metakaolin-based geopolymer concretes by Al₂O₃ and SiO₂ fillers addition, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 1715–1724. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-4108-1>.
- [251] D.C. Comrie, W.M. Kriven, Composite cold ceramic geopolymer in a refractory application, in: *Adv. Ceram. Matrix Compos. IX*, Elsevier, 2003: pp. 211–225. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102166-8.00023-2>.
- [252] Y.M. Liew, H. Kamarudin, A.M. Mustafa Al Bakri, M. Binhussain, M. Luqman, I. Khairul Nizar, C.M. Ruzaidi, C.Y. Heah, Influence of solids-to-liquid and activator ratios on calcined kaolin cement powder, *Phys. Procedia* 22 (2011) 312–317. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.11.049>.

- [253] M. Lahoti, P. Narang, K.H. Tan, E.H. Yang, Mix design factors and strength prediction of metakaolin-based geopolymer, *Ceram. Int.* 43 (2017) 11433–11441. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2017.06.006>.
- [254] D.L.Y. Kong, J.G. Sanjayan, K. Sagoe-Crentsil, Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1583–1589. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.021>.
- [255] S. Ribeiro, J.A. Rodrigues, The influence of microstructure on the maximum load and fracture energy of refractory castables, *Ceram. Int.* 36 (2010) 263–274. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.07.033>.
- [256] J. Archez, A. Gharzouni, I. Sobrados, A. Piancastelli, J.F. Caron, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, Geopolymer local network evolution under time and temperature, *J. Non. Cryst. Solids* 566 (2021) 120870. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120870>.
- [257] M. Król, J. Minkiewicz, W. Mozgawa, IR spectroscopy studies of zeolites in geopolymeric materials derived from kaolinite, *J. Mol. Struct.* 1126 (2016) 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.02.027>.
- [258] V. Phavongkham, S. Wattanasiriwech, D. Wattanasiriwech, Tailored design of properties of Hongsa fly ash-based geopolymer paste via an adjustment of the alkali activator composition, *Ceram. Int.* 47 (2021) 13374–13380. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.01.194>.
- [259] A. Allahverdi, E.N. Kani, B. Shaverdi, Carbonation versus efflorescence in alkali-activated blast furnace slag in relation with chemical composition of activator, *Int. J. Civ. Eng.* 15 (2017) 565–573.
- [260] G. Beersaerts, A. Vananroye, D. Sakellariou, C. Clasen, Y. Pontikes, Rheology of an alkali-activated Fe-rich slag suspension: Identifying the impact of the activator chemistry and slag particle interactions, *J. Non. Cryst. Solids* 561 (2021) 120747. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120747>.
- [261] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: 29 Si MAS-NMR Survey, (2007). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.062>.
- [262] A. Elimbi, H.K. Tchakoute, M. Kondoh, J. Dika Manga, Thermal behavior and

- characteristics of fired geopolymers produced from local Cameroonian metakaolin, *Ceram. Int.* 40 (2014) 4515–4520. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2013.08.126>.
- [263] W.D.A. Rickard, A. Van Riessen, Performance of solid and cellular structured fly ash geopolymers exposed to a simulated fire, *Cem. Concr. Compos.* 48 (2014) 75–82. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2013.09.002>.
- [264] X. Liu, J. Jiang, H. Zhang, M. Li, Y. Wu, L. Guo, W. Wang, P. Duan, W. Zhang, Z. Zhang, Thermal stability and microstructure of metakaolin-based geopolymer blended with rice husk ash, *Appl. Clay Sci.* 196 (2020) 105769. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105769>.
- [265] D. Ballekere Kumarappa, S. Peethamparan, M. Ngami, Autogenous shrinkage of alkali activated slag mortars: Basic mechanisms and mitigation methods, *Cem. Concr. Res.* 109 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2018.04.004>.
- [266] A. Van Riessen, W. Rickard, J. Sanjayan, Thermal properties of geopolymers, *Geopolymers Struct. Process. Prop. Ind. Appl.* (2009) 315–342. <https://doi.org/10.1533/9781845696382.2.315>.
- [267] V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 319–331. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)01022-X](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)01022-X).
- [268] M. Schmücker, K.J.D. MacKenzie, Microstructure of sodium polysialate siloxo geopolymer, *Ceram. Int.* 31 (2005) 433–437. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2004.06.006>.
- [269] A. Gultekin, K. Ramyar, Effect of curing type on microstructure and compressive strength of geopolymer mortars, *Ceram. Int.* 48 (2022) 16156–16172. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.02.163>.
- [270] M. Catauro, F. Bollino, F. Papale, G. Lamanna, Investigation of the sample preparation and curing treatment effects on mechanical properties and bioactivity of silica rich metakaolin geopolymer, *Mater. Sci. Eng. C* 36 (2014) 20–24. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.11.026>.
- [271] F.G.M. Aredes, T.M.B. Campos, J.P.B. MacHado, K.K. Sakane, G.P. Thim, D.D. Brunelli, Effect of cure temperature on the formation of metakaolinite-based

- geopolymer, *Ceram. Int.* 41 (2015) 7302–7311. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.022>.
- [272] J. Roy, N. Bandyopadhyay, S. Das, S. Maitra, Studies on the Formation of Mullite from Diphasic Al₂O₃-SiO₂ Gel by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *J. Chem. Chem. Eng.* 30 (2011).
- [273] E. Prud'Homme, P. Michaud, E. Joussein, J.M. Clacens, S. Rossignol, Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams: Monitoring during formation, *J. Non. Cryst. Solids* 357 (2011) 1270–1278. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2010.12.030>.
- [274] P. Duxson, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer, Effect of Alkali Cations on Aluminum Incorporation in Geopolymeric Gels, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 832–839. <https://doi.org/10.1021/ie0494216>.
- [275] J.C.J. van der Donck, H.N. Stein, Viscosity of Silicate Solutions, *Langmuir* 9 (1993) 2276–2280. <https://doi.org/10.1021/la00033a006>.
- [276] S.D. Kinrade, D.L. Pole, Effect of Alkali-Metal Cations on the Chemistry of Aqueous Silicate Solutions, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 4558–4563. <https://doi.org/10.1021/ic00048a023>.
- [277] M.T. Tognonvi, A. Lecomte, S. Rossignol, J.P. Bonnet, Ripening of Na-silicate gels in basic media: Identification of involved chemical species, *J. Non. Cryst. Solids* 522 (2019) 119482. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2019.119482>.
- [278] A. Fernández-Jiménez, F. Zibouche, N. Boudissa, I. García-Lodeiro, M.T. Abadía, A. Palomo, “Metakaolin-slag-clinker blends.” the role of Na⁺ or K⁺ as alkaline activators of these ternary blends, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1991–1998. <https://doi.org/10.1111/jace.12272>.
- [279] X. Chen, A. Sutrisno, L. Zhu, L.J. Struble, Setting and nanostructural evolution of metakaolin geopolymer, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 2285–2295. <https://doi.org/10.1111/JACE.14641>.
- [280] P.N. Lemougna, K.J.D. MacKenzie, U.F.C. Melo, Synthesis and thermal properties of inorganic polymers (geopolymers) for structural and refractory applications from volcanic ash, *Ceram. Int.* 37 (2011) 3011–3018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.002>.

- [281] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, J.Y. Pastor, A. Martín, New cementitious materials based on alkali-activated fly ash: Performance at high temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 3308–3314. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02625.x>.
- [282] C. Fu, H. Ye, K. Zhu, D. Fang, J. Zhou, Alkali cation effects on chloride binding of alkali-activated fly ash and metakaolin geopolymers, *Cem. Concr. Compos.* 114 (2020) 103721. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103721>.
- [283] D. Yan, S. Chen, Q. Zeng, S. Xu, H. Li, Correlating the elastic properties of metakaolin-based geopolymer with its composition, *Mater. Des.* 95 (2016) 306–318. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.107>.
- [284] V.K. Leko, O. V. Mazurin, Analysis of Regularities in Composition Dependence of the Viscosity for Glass-Forming Oxide Melts: II. Viscosity of Ternary Alkali Aluminosilicate Melts, *Glas. Phys. Chem.* 2003 291 29 (2003) 16–27. <https://doi.org/10.1023/A:1022301608310>.
- [285] E. Tiffo, J.B. Bike Mbah, P.D. Belibi Belibi, J.N. Yankwa Djobo, A. Elimbi, Physical and mechanical properties of unheated and heated kaolin based-geopolymers with partial replacement of aluminium hydroxide, *Mater. Chem. Phys.* 239 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122103>.
- [286] L.M. Kljajević, S.S. Nenadović, M.T. Nenadović, N.K. Bundaleski, B. Todorović, V.B. Pavlović, Z.L. Rakočević, Structural and chemical properties of thermally treated geopolymer samples, *Ceram. Int.* 43 (2017) 6700–6708. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.066>.
- [287] G. Lambotte, P. Chartrand, Thermodynamic modeling of the (Al₂O₃ + Na₂O), (Al₂O₃ + Na₂O + SiO₂), and (Al₂O₃ + Na₂O + AlF₃ + NaF) systems, *J. Chem. Thermodyn.* 57 (2013) 306–334. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.09.002>.
- [288] P. V Krivenko, G.Y. Kovalchuk, Directed synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2944–2952. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0528-3>.
- [289] C.E. White, J.L. Provis, T. Proffen, J.S.J. Van Deventerz, The effects of temperature on the local structure of metakaolin-based geopolymer binder: A neutron pair distribution function investigation, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3486–3492. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03906.x>.

- [290] A.K. Singh, R. Sarkar, Nano mullite bonded refractory castable composition for high temperature applications, *Ceram. Int.* 42 (2016) 12937–12945. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2016.05.066>.
- [291] SGTE, Collection of Phase Diagrams, Ag-Al Alloy Database (2017). https://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Al-Na-Si-O_NaAlSi3O8-Al2O3.jpg&dir=FToxid (accessed January 11, 2023).
- [292] J.F. Schairer, N.L. Bowen, The system Na₂O-Al₂O₃-SiO₂, *Am. J. Sci.* 254 (1956) 129–195. <https://doi.org/10.2475/AJS.254.3.129>.
- [293] C. Kuenzel, L.J. Vandeperre, S. Donatello, A.R. Boccaccini, C. Cheeseman, Ambient temperature drying shrinkage and cracking in metakaolin-based geopolymers, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 3270–3277. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05380.x>.
- [294] P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, Evolution of gel structure during thermal processing of Na-geopolymer gels, *Langmuir* 22 (2006) 8750–8757. <https://doi.org/10.1021/LA0604026/ASSET/IMAGES/LARGE/LA0604026F00007.JPEG>.
- [295] D.L.Y. Kong, J.G. Sanjayan, Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 334–339. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.10.017>.
- [296] P.N. Lemouagna, K.J.D. MacKenzie, U.F.C. Melo, Synthesis and thermal properties of inorganic polymers (geopolymers) for structural and refractory applications from volcanic ash, *Ceram. Int.* 37 (2011) 3011–3018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.002>.
- [297] W.D.A. Rickard, C.S. Kealley, A. Van Riessen, Thermally induced microstructural changes in fly ash geopolymers: Experimental results and proposed model, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 929–939. <https://doi.org/10.1111/JACE.13370>.
- [298] P. Duxson, The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers, (2006) 389.
- [299] L. Pan, Z. He, Y. Li, T. Zhu, Q. Wang, B. Li, Effects of cement content on the microstructural evolution and mechanical properties of cement-bonded corundum castables, *Ceram. Int.* 46 (2020) 4634–4642. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.10.193>.

- [300] L. Reig, L. Soriano, M. V. Borrachero, J. Monzó, J. Payá, Influence of calcium aluminate cement (CAC) on alkaline activation of red clay brick waste (RCBW), *Cem. Concr. Compos.* 65 (2016) 177–185. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.10.021>.
- [301] M. Vafaei, A. Allahverdi, Influence of calcium aluminate cement on geopolymerization of natural pozzolan, *Constr. Build. Mater.* 114 (2016) 290–296. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.204>.
- [302] M. Vafaei, A. Allahverdi, High strength geopolymer binder based on waste-glass powder, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.09.034>.
- [303] A.P. Luz, V.C. Pandolfelli, Halting the calcium aluminate cement hydration process, *Ceram. Int.* 37 (2011) 3789–3793. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.06.034>.
- [304] Y.F. Cao, Z. Tao, Z. Pan, R. Wuhner, Effect of calcium aluminate cement on geopolymer concrete cured at ambient temperature, *Constr. Build. Mater.* 191 (2018) 242–252. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.204>.
- [305] C.K. Yip, G.C. Lukey, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 554–564. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2007.11.001>.
- [306] Y.M. Liew, C.Y. Heah, L. yuan Li, N.A. Jaya, M.M.A.B. Abdullah, S.J. Tan, K. Hussin, Formation of one-part-mixing geopolymers and geopolymer ceramics from geopolymer powder, *Constr. Build. Mater.* 156 (2017) 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.110>.
- [307] H.Y. Leong, D.E.L. Ong, J.G. Sanjayan, A. Nazari, The effect of different Na₂O and K₂O ratios of alkali activator on compressive strength of fly ash based-geopolymer, *Constr. Build. Mater.* 106 (2016) 500–511. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.141>.
- [308] L.B. Consonni, A.P. Da Luz, V.C. Pandolfelli, Evaluation of the combined addition of aluminum lactate and calcium carbonate to alumina-based castables, *Ceramica* 67 (2021) 196–202. <https://doi.org/10.1590/0366-69132021673823104>.
- [309] S.S. Musil, W.M. Kriven, In situ mechanical properties of chamotte particulate reinforced, potassium geopolymer, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 907–915.

- <https://doi.org/10.1111/JACE.12736>.
- [310] P. Keane, R. Jacob, M. Belusko, W.M. Kriven, N. Stanford, F. Bruno, Microstructural evolution of amorphous self-healing geopolymer composites containing alumina and glass frit, *Int. J. Ceram. Eng. Sci.* 4 (2022) 327–339. <https://doi.org/10.1002/ces2.10154>.
- [311] A.P. Luz, D.T. Gomes, V.C. Pandolfelli, Maximum working temperature of refractory castables: do we really know how to evaluate it?, *Ceram. Int.* 43 (2017) 9077–9083. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2017.04.053>.
- [312] G. Xiao, S. Yang, D. Ding, Y. Ren, L. Lv, P. Yang, X. Hou, J. Gao, One-step synthesis of in-situ carbon-containing calcium aluminate cement as binders for refractory castables, *Ceram. Int.* 44 (2018) 15378–15384. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.05.189>.
- [313] W. Liu, N. Liao, M. Nath, Z. Ji, Y. Dai, L. Pan, Y. Li, I. Jastrzębska, J. Szczerba, Effects of curing time on the pore structure evolution and fracture behavior of CAC bonded alumina-spinel castables, *Ceram. Int.* 48 (2022) 25000–25010. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.05.153>.
- [314] E.Y. Sako, M.A.L. Braulio, P.O. Brant, V.C. Pandolfelli, The impact of pre-formed and in situ spinel formation on the physical properties of cement-bonded high alumina refractory castables, *Ceram. Int.* 36 (2010) 2079–2085. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2010.04.005>.
- [315] A.P. Luz, L.B. Consoni, C. Pagliosa, C.G. Aneziris, V.C. Pandolfelli, Sintering effect of calcium carbonate in high-alumina refractory castables, *Ceram. Int.* 44 (2018) 10486–10497. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.03.066>.
- [316] D.M. Samuel, N. Inumberable, A. Stumpf, W.M. Kriven, Thermal conductivity of several geopolymer composites and discussion of their formulation, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 20 (2023) 475–486. <https://doi.org/10.1111/ijac.14200>.
- [317] D.P.H. HASSELMAN, Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1969) 600–604. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1969.TB15848.X>.
- [318] J.A. Rodrigues, V.C. Pandolfelli, Thermal treatment temperature and its influence on the thermal shock parameters of refractory castables, *InterCeram Int. Ceram. Rev.* 51 (2002) 186–189.

- [319] G.C. Ribeiro, W.S. Resende, J.A. Rodrigues, S. Ribeiro, Thermal shock resistance of a refractory castable containing andalusite aggregate, *Ceram. Int.* 42 (2016) 19167–19171. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2016.09.079>.
- [320] M.A.L. Braulio, L.R.M. Bittencourt, V.C. Pandolfelli, Selection of binders for in situ spinel refractory castables, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 2727–2735. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2009.03.024>.