

Influência das Características de Metacaulins no Desempenho de Geopolímeros

Ana Virgínia Lot^a, Fábio Gomes Melchiadès^{ab}, Anselmo Ortega Boschi^{*a}

^a Laboratório de Revestimentos Cerâmicos – LaRC, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, SP, Brasil

^b Centro de Revestimentos Cerâmicos – CRC, Parque Eco Tecnológico Damha I, São Carlos, SP, Brasil

*e-mail: daob@ufscar.br

Resumo

Os geopolímeros são polímeros inorgânicos com potencial para substituir materiais cerâmicos em algumas aplicações. Eles são obtidos pela cura de aluminossilicatos ativados por soluções alcalinas a temperatura ambiente, sem a necessidade de queima. Com essa vantagem, o interesse pelo material cresce e o caulim calcinado tem sido uma das matérias primas mais citadas para sua produção. O trabalho avaliou a influência da temperatura de calcinação nas características físicas de diversos caulins e a forma com que estas características afetaram o desempenho de geopolímeros. Apesar do maior consumo energético, o uso de temperaturas mais altas de calcinação promove um aumento de área superficial do metacaulim, e isso tem um impacto bastante positivo na qualidade do produto final. Além disso, a cristalinidade dos caulins utilizados, denotada por sua área superficial específica antes da calcinação também evidenciou influência significativa no comportamento mecânico dos geopolímeros obtidos. Outras características físicas como o tamanho de partículas e a presença de outros minerais, foram menos relevantes na determinação da resistência mecânica dos geopolímeros.

Palavras-chave: geopolímero, metacaulim, caulim calcinado.

1. Introdução

O geopolímero - polímero mineral obtido por geossíntese - foi desenvolvido em 1978 por Davidovits a partir de reações similares à síntese das zeólitas¹. Produzido pela ativação alcalina de um aluminossilicato em temperaturas relativamente baixas, o produto é não cristalino² e apresenta resistência química, ao fogo, à compressão, durabilidade e baixa contração no processo de síntese³. Na indústria da construção, em componentes resistentes ao fogo, na imobilização de resíduos nucleares⁴ e em outras aplicações, o geopolímero pode substituir materiais cerâmicos tradicionais, mas em seu processamento, ao invés de serem queimados a mais de 1000°C, são curados à temperatura ambiente, resultando em economias de energia e em reduções nas emissões atmosféricas de CO₂⁵.

O material também é chamado de polissialato⁶ por consistir de uma grande cadeia de tetraedros de SiO₄⁺ e AlO₄⁺ unidos por um oxigênio compartilhado⁷. Cada tetraedro pode se ligar a outros quatro, formando uma rede tridimensional desordenada. A razão SiO₂/Al₂O₃ da matéria prima define a ordem dos tetraedros na cadeia e o tipo do geopolímero⁸, como ilustra a Figura 1.

O átomo de alumínio assume coordenação IV no arranjo tetraédrico resultando em uma carga negativa no sistema que é balanceada por íons positivos alocados nas cavidades da rede^{8,9}, fornecidos pelo líquido ativador contendo silicatos e hidróxidos de sódio e/ou potássio¹⁰. A geopolimerização se estende enquanto houver cátions disponíveis para neutralizar o produto se formando, o que depende da razão M₂O/Al₂O₃ do sistema. M indica o íon

(Na⁺ ou K⁺) fornecido pelo ativador, e assim, conforme a solução utilizada, o geopolímero é nomeado M-PS, M-PSS ou M-PSDS⁸. A Figura 2 esquematiza a rede de um Na-PSS neutralizada por cátions Na⁺.

A razão molar H₂O/Na₂O também deve ser considerada para a determinação das proporções de mistura. Ao mesmo tempo em que a solução deve ser fortemente alcalina para dissolver a superfície do aluminossilicato, liberando de espécies solúveis (SiO₄⁺ e AlO₄⁺) para a reação, esse líquido deve ser o meio de mobilidade dos tetraedros e fornecer fluidez para a moldagem do produto^{9,10}.

Nota-se também na Figura 2 que a água compõe a estrutura molecular do material, o que implica que o molde seja coberto durante a geopolimerização para evitar sua evaporação¹¹. O silicato presente na solução catalisa a cura, fornecendo espécies auto-polimerizantes¹² para a policondensação com os tetraedros reativos, formando um produto rígido.

O sistema deve ser mantido por um tempo determinado à temperatura ideal para a cura. Em temperaturas mais altas que a ambiente, a geopolimerização é acelerada e o produto, mais resistente^{3,13}. O geopolímero curado é desmoldado para secar e, mesmo depois de seco, em muitos estudos observa-se o ganho de resistência do material com o tempo¹⁰.

As propriedades da fonte de Si e Al afetam a geopolimerização e a qualidade do geopolímero¹⁴. Para minimizar a quantidade de material não reagido no produto final, o aluminossilicato deve ser altamente

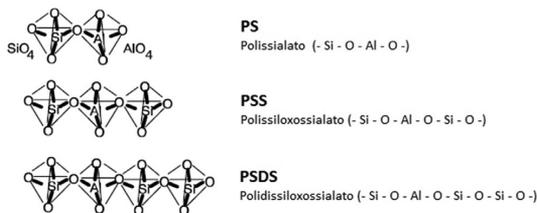


Figura 1. Representação dos três possíveis tipos de polissialato⁸.

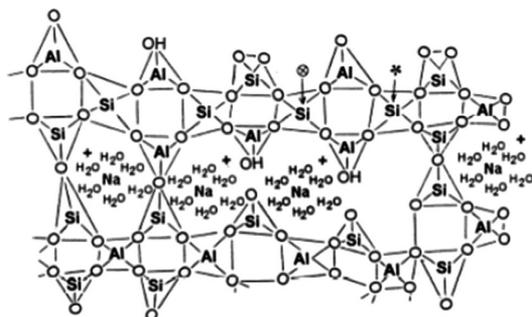


Figura 2. Estrutura proposta para um geopolímero do tipo Na-PS¹¹.

reativo à soluções alcalinas. Uma das matérias-primas mais citadas pela literatura é o caulim calcinado¹⁰.

Um tratamento a cerca de 700°C remove quase totalmente os grupos hidroxilas da caulinita presente no caulim, destruindo sua estrutura¹⁵ formada pelo empilhamento de camadas alternadas de tetraedros SiO₂ e octaedros Al₂(OH)₆¹⁶. Com isso, há uma mudança do número de coordenação do alumínio de VI para IV, o que reduz a estabilidade do caulim e o torna mais reativo em meios alcalinos¹⁷. Esse material metaestável e mais reativo, conhecido como metacaulim, permite maior taxa de dissolução e liberação de SiO₄⁺ e AlO₄⁺ para o meio reacional, produzindo um geopolímero com estrutura mais resistente e de melhor qualidade¹⁸.

Atualmente, nos processos industriais, por motivos econômicos e ambientais, busca-se reduzir o consumo energético utilizando-se as menores temperaturas de calcinação possíveis. A desidroxilação do caulim ocorre em uma faixa de temperaturas, e é difícil determinar qual a temperatura de calcinação ideal para fornecer um metacaulim com características adequadas para a produção de geopolímeros de qualidade.

2. Objetivos

No contexto apresentado, esse trabalho objetiva estudar a influência da calcinação em duas temperaturas distintas nas características físicas de diversos caulins que possam afetar sua reatividade em meios alcalinos. O trabalho ainda objetiva relacionar essas características com o desempenho de geopolímeros produzidos com os diferentes metacaulins obtidos.

3. Material e Métodos

3.1. Caracterização dos caulins

Quatro caulins foram selecionados e enumerados de 1 a 4. A composição química dos mesmos foi analisada por fluorescência de raios-X com as amostras em forma de pérolas fundidas e a perda ao fogo foi determinada por calcinação a 1000°C. A composição mineralógica das amostras em pó foi analisada pela difração de raios-X e a quantificação das fases foi determinada por análise racional.

As transformações térmicas no aquecimento dos caulins foram estudadas pela análise térmica diferencial das amostras em pó com granulometria inferior a 74 µm, de 25°C a 1000°C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

A área superficial das amostras foi determinada por adsorção de nitrogênio, através do método B.E.T., com amostras em pó previamente secas a 200°C por 2 horas sob vácuo.

Amostras dos quatro caulins foram calcinadas a 670°C e posteriormente a 730°C, temperaturas escolhidas com base no pico de desidroxilação obtido na análise térmica diferencial. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/minuto e o patamar de calcinação foi de 6 horas.

A análise mineralógica e a medida da área superficial foram repetidas para todos os metacaulins produzidos após calcinação nas condições descritas. A distribuição do tamanho de partículas dos caulins antes de calcinados e calcinados a 730°C foi determinada por sedimentometria de Raios X, com as amostras em forma de suspensões estabilizadas.

3.2. Produção dos geopolímeros

O líquido ativador foi produzido pela mistura de uma solução aquosa de KOH de concentração 8mol/L com silicato de sódio na proporção mássica de 1:1. Os metacaulins produzidos foram misturados com a solução alcalina na proporção de 70% em peso de sólido em relação a quantidade de líquido utilizada, resultando em uma massa viscosa.

A mistura foi transferida para moldes cilíndricos de PVC de diâmetro = 2,7cm e altura = 3,5cm, preenchendo-os até a altura de 2,5cm. Esses moldes foram levados a uma mesa vibracional por um minuto, foram cobertos e deixados em uma estufa por 12 horas para curar a 40°C. Posteriormente os corpos de prova foram desmoldados e deixados para secar a temperatura ambiente. Para cada caulim e para cada uma das duas temperaturas de calcinação foi produzido um lote de 6 corpos de prova de geopolímero.

3.3. Ensaios dos corpos de prova

A porosidade aparente e o índice de absorção de água dos corpos de prova foram calculados com base nas medidas de peso seco das amostras, peso úmido, e peso imerso em água.

A resistência mecânica dos corpos de prova foi avaliada por ensaio de compressão em uma máquina universal de ensaios Instron, modelo 5500R, com auxílio do software Bluehill. Foi utilizada uma célula de carga de 25000 Kg

e a velocidade de aplicação de carga durante o ensaio foi de 1,3 mm/minuto.

4. Resultados

A Tabela 1 apresenta a composição química dos caulins.

Os caulins apresentam composições próximas da composição teórica da caulinita (39,8% de Al_2O_3 , 46,3% de SiO_2 e 13,9% de H_2O^{18}), especialmente o caulim 4.

A semelhança dos teores de Al_2O_3 e SiO_2 na composição dos caulins é interessante pois isso controla a razão molar SiO_2/Al_2O_3 dos geopolímeros produzidos, e, portanto, seu tipo (PS, PSS ou PSDS). Produzir geopolímeros do mesmo tipo é essencial para a comparação pertinente de suas características.

A Tabela 2 apresenta as porcentagens das fases cristalinas detectadas nos quatro caulins antes da calcinação.

Nota-se que o caulim 4 é constituído praticamente apenas de caulinita, o que era esperado devido a sua composição química muito próxima da teórica desta fase. Os demais caulins apresentam maiores porcentagens de outros minerais, sendo a muscovita o mais significativo. É importante destacar que o caulim 2, além de apresentar quase 10% de mica muscovita, possui a maior porcentagem de outros minerais não detectados pela técnica de análise.

Considerando que a fase que se torna amorfa com a calcinação e é dissolvida pela solução alcalina na geopolimerização é a caulinita, pode-se imaginar que, nos caulins 1, 2 e 3, a muscovita permaneça após a calcinação e esteja presente no produto final na forma de fase não reagida, podendo afetar seu desempenho.

A Figura 3 apresenta as curvas obtidas com a análise térmica diferencial dos caulins.

Os quatro caulins apresentam o comportamento típico da caulinita - um pico endotérmico correspondente à desidroxilação entre 500°C e 700°C e um pico exotérmico acima de 900°C, correspondente à formação da mulita.

Tabela 1. Composição Química dos Caulins 1, 2, 3 e 4.

Caulim	1	2	3	4
P.F. (%):	13,11	12,53	13,23	13,97
SiO_2 (%):	47,52	47,71	47,25	46,00
Al_2O_3 (%):	37,81	37,19	38,14	39,01
Fe_2O_3 (%):	0,38	0,83	0,3	0,55
TiO_2 (%):	0,12	0,18	0,02	0,22
CaO (%):	0,02	0,03	0,02	-
MgO (%):	0,04	0,12	0,03	0,02
K_2O (%):	0,64	1,14	0,69	0,05
Na_2O (%):	0,02	0,02	0,02	0,02

Tabela 2. Quantidades dos minerais presentes em cada Caulim em porcentagem mássica.

Caulim	1	2	3	4
Caulinita(%):	91,3	84,8	90,9	98,8
Mica muscovita(%):	5,4	9,6	5,8	-
Outros(%):	3,7	5,6	3,3	1,2

As duas temperaturas escolhidas para a calcinação dos caulins foram 670°C e 730°C. Na primeira temperatura, para todos os materiais, as curvas sugerem que ainda ocorre a desidroxilação, pois o pico referente a essa transformação ainda não terminou. Para a temperatura mais alta, as curvas já indicam o fim da desidroxilação dos caulins.

As diferenças na amplitude e largura dos picos podem ser atribuídas às diferenças nas características físicas dos caulins. Por exemplo, um pico mais raso, como no caso do caulim 4, pode sugerir menor cristalinidade deste caulim em relação aos outros.

Para a geopolimerização, é desejável que o sólido sílico-aluminoso tenha um caráter amorfo para aumentar sua reatividade com a solução alcalina. Por isso é interessante estudar os difratogramas dos caulins após as calcinações nas temperaturas escolhidas e verificar a destruição da estrutura cristalina da caulinita.

A Figura 4 ilustra os espectrogramas da difração de raios-X dos 4 caulins calcinados a 670°C e a 730°C.

Não há diferenças significativas entre os difratogramas dos caulins calcinados a 670°C e 730°C, o que indica que na temperatura do início dos picos de desidroxilação, a 670°C, a caulinita já sofre uma perda de cristalinidade que pode ser suficiente para fornecer boa taxa de geopolimerização.

Não são detectados picos referentes à caulinita, e o espectro se apresenta como uma “banda” característica de materiais de baixa cristalinidade, o que comprova a ocorrência da desidroxilação nos tratamentos térmicos e a destruição parcial da estrutura da caulinita.

O caulim 4 calcinado resultou num produto totalmente amorfo, enquanto que nos difratogramas dos caulins 1, 2 e 3, notam-se picos correspondentes à muscovita, fase

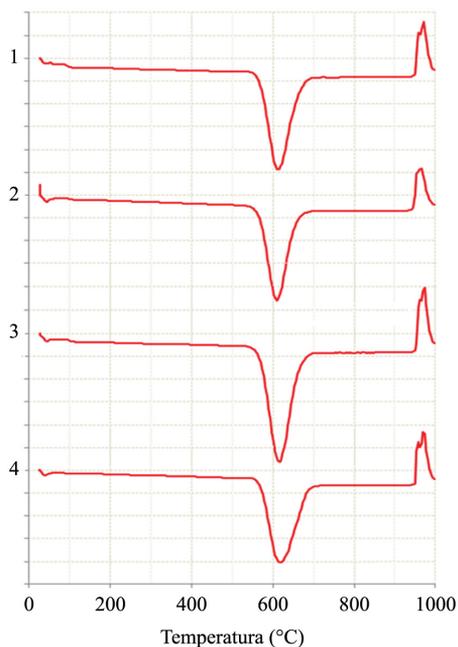


Figura 3. Análise Térmica Diferencial dos caulins 1, 2, 3, e 4.

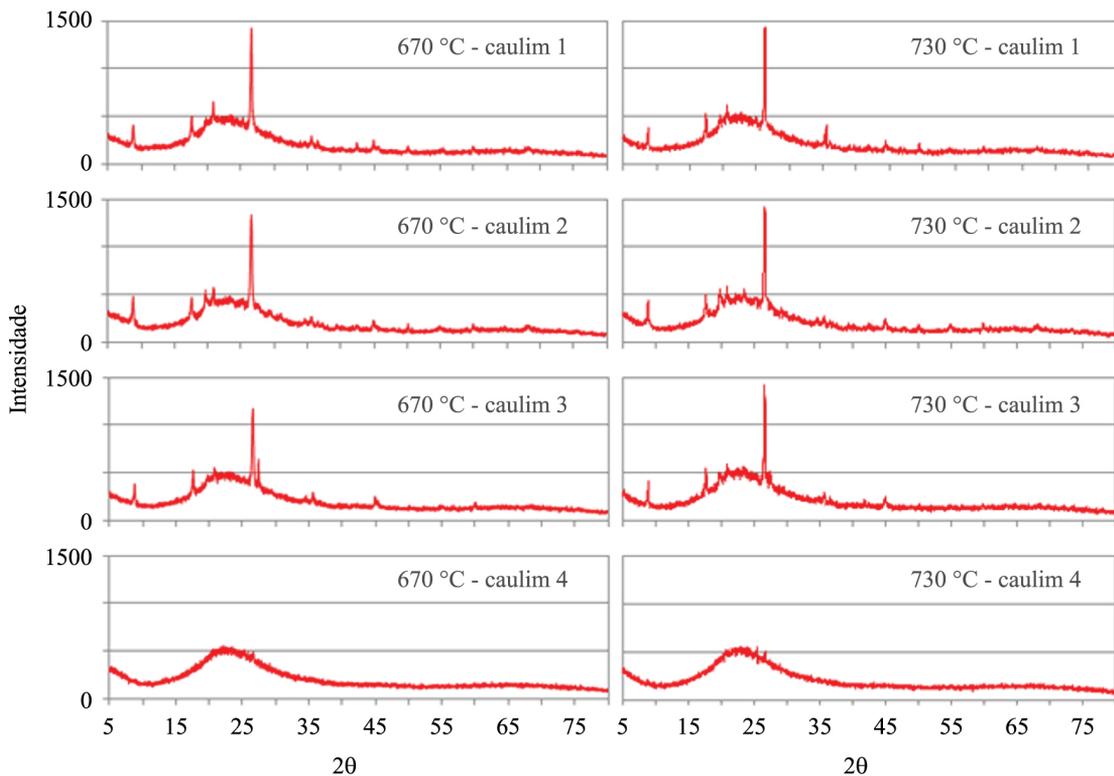


Figura 4. Difratogramas de raios-X dos caulins 1, 2, 3 e 4 após a calcinação a 670°C e 730°C.

presente no caulim original e que manteve sua estrutura cristalina durante a calcinação.

A Tabela 3 apresenta os valores de área superficial específica dos caulins antes de calcinados e calcinados a 670°C e 730°C.

Como era esperado, houve um aumento na área superficial na calcinação, o que é desejável em termos de reatividade do material na geopolimerização. Foi visto anteriormente que não houve mudanças significativas nos difratogramas obtidos para as duas temperaturas diferentes de calcinação. No entanto, a área superficial continuou aumentando no final do processo de desidroxilação, ou seja, ficou ainda maior para os caulins calcinados a 730°C. Pode-se esperar, então, melhor qualidade dos geopolímeros obtidos com os metacaulins produzidos a 730°C do que a 630°C

O caulim 2 apresentou os maiores valores de área superficial, antes e depois da calcinação, e assim, espera-se uma maior taxa de reação na produção dos geopolímeros, resultando produtos com melhor resistência mecânica que os outros.

A Figura 5 e a Tabela 4 apresentam o gráfico da distribuição de tamanhos de partícula para os caulins antes da calcinação.

A Figura 6 e a Tabela 5 apresentam o gráfico da distribuição de tamanhos de partícula para os caulins calcinados a 730°C.

Nota-se um leve aumento do diâmetro médio de partículas com o tratamento térmico, sendo que esse

Tabela 3. Área Superficial Específica para os Caulins 1, 2, 3 e 4.

Área superficial específica (m ² /g)				
Caulim	1	2	3	4
antes da calcinação	7,37	11,03	9,19	5,75
após calcinação à 670°C	8,04	11,3	10,21	6,11
após calcinação à 730°C	8,49	11,36	10,51	6,32

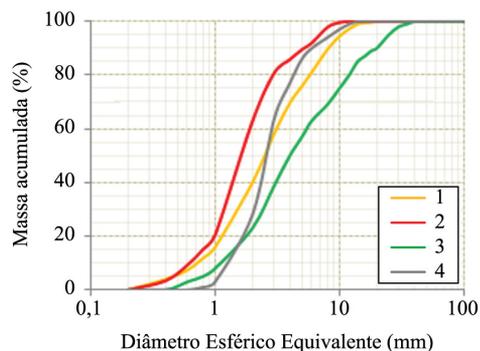


Figura 5. Distribuição do tamanho de partícula dos caulins.

aumento foi maior para os caulins mais finos, o que acabou por levar a uma aproximação do comportamento das curvas. Esse aumento de tamanho pode ser explicado pela aglomeração de partículas, pois na técnica de sedimentometria, fundamentada na Lei de Stokes, duas

partículas individuais que se aglomeram, sedimentam mais rapidamente e são percebidas como se fossem uma partícula única de massa maior.

Na geopolimerização, o ativador dissolve a superfície do sólido, e para pós mais finos, espera-se maior superfície de contato sólido/líquido e melhor qualidade do produto obtido. Apesar da semelhança das distribuições de tamanho de partícula, de forma geral, o caulim 2 antes e depois de calcinado mostrou-se mais fino, com menor diâmetro médio e maior porcentagem de massa acumulada abaixo de 10 μ m. Isso é condizente com sua maior área superficial observada anteriormente em relação aos outros caulins/metacaulins.

As Tabela 6 e 7 apresentam o resultado da caracterização da porosidade aparente e absorção de água dos geopolímeros produzidos com os caulins calcinados.

Os valores de porosidade aparente e absorção de água são semelhantes para as amostras e são consideravelmente elevados. Com porosidade semelhante, a resistência mecânica dependerá muito das propriedades da rede contínua geopolimérica.

A Tabela 8 apresenta os valores do teste de resistência mecânica dos geopolímeros.

Para um mesmo caulim, a tensão de fratura é maior para os geopolímeros originados dos caulins calcinados à 730°C.

Os difratogramas da Figura 4 indicaram que a calcinação a 670°C foi tão eficiente quanto a calcinação a 730°C em se tratando da redução da cristalinidade dos caulins. Isso sugeriu que o uso de uma temperatura de calcinação um pouco abaixo da temperatura do término da desidroxilação, permitiria uma redução no consumo de energia sem prejudicar a qualidade do geopolímero produzido.

A alta resistência mecânica dos geopolímeros produzidos com os caulins calcinados a 730°C mostra que isso não é verdade. Não basta que a estrutura cristalina do caulim seja destruída para que a reatividade do mesmo com a solução alcalina seja elevada. O principal fator que contribuiu para o aumento da reatividade foi a área superficial obtida após a calcinação.

A área superficial, de acordo com a Tabela 3, aumentou para os metacaulins produzidos a 730°C em relação aos calcinados a 670°C. Esse aumento promoveu maior ganho na reatividade do material e permitiu uma maior taxa de dissolução do mesmo pela solução alcalina, resultando na produção de geopolímeros com redes mais rígidas e, portanto, mais resistentes.

Comparando diferentes metacaulins, também observa-se uma relação direta entre a área superficial desses pós e o desempenho dos geopolímeros correspondentes. O metacaulim 2 apresentou a maior área superficial, seguido pelos metacaulins 3, 1 e 4 respectivamente. O mesmo comportamento foi notado na resistência à compressão dos geopolímeros: o metacaulim 2 forneceu geopolímeros com resistência mecânica superior, seguido pelo metacaulim 3, 1 e por fim, o metacaulim 4, com o pior resultado. Tais resultados estão diretamente relacionados com as áreas superficiais dos caulins antes da calcinação.

Tabela 4. Diâmetro Médio e Porcentagem de Massa Acumulada Abaixo de 10 μ m e 1 μ m para os Caulins 1, 2, 3 e 4.

Caulim	1	2	3	4
D ₅₀ (μ m)	2,4	1,4	3,8	2,6
% < 10 μ m	94,4	99,6	74,8	97,4
% < 1 μ m	15,9	20,4	7,4	2,4

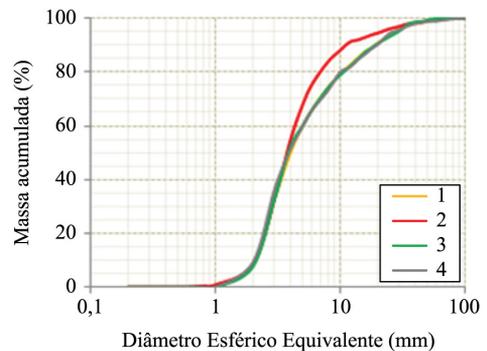


Figura 6. Distribuição do tamanho de partícula dos caulins calcinados a 730°C.

Tabela 5. Diâmetro Médio e Porcentagem de Massa Acumulada Abaixo de 10 μ m e 1 μ m para os Metacaulim 1, 2, 3 e 4 produzidos a 730°C.

Metacaulim	1	2	3	4
D ₅₀ (μ m)	4,0	3,6	3,8	3,9
% < 10 μ m	79,2	88,0	78,8	79,9
% < 1 μ m	0,0	0,8	0,0	0,0

Tabela 6. Porosidade aparente (%) dos geopolímeros produzidos com os caulins 1, 2, 3 e 4 calcinados a 670°C e 730°C.

Caulim	Porosidade aparente (%)			
	1	2	3	4
670°C	28,4	28,3	28,7	28,5
730°C	28,4	28,5	28,9	28,5

Tabela 7. Absorção de Água (%) dos geopolímeros produzidos com os caulins 1, 2, 3 e 4 calcinados a 670°C e 730°C.

Caulim	Absorção de água (%)			
	1	2	3	4
670°C	20,9	20,9	21,2	20,9
730°C	21,0	20,8	21,4	21,0

Tabela 8. Tensão de Fratura em Compressão (MPa) dos geopolímeros produzidos com os caulins 1, 2, 3 e 4 calcinados a 670°C e 730°C.

Caulim	Tensão de fratura (MPa)			
	1	2	3	4
670°C	14,8	16,9	16,2	11,3
730°C	16,4	19,4	18,3	12,9

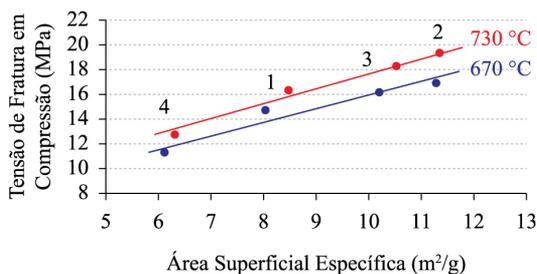


Figura 7. Tensão de fratura em compressão dos geopolímeros em função da área superficial dos metacaulins 1, 2, 3 e 4 utilizados em sua produção, calcinados a 670°C e 730°C.

Como as diferenças de tamanhos de partículas entre eles não são expressivas, presume-se que estejam associadas com os diferentes graus de cristalinidade que apresentam em sua forma natural.

A Figura 7 ilustra a dependência da tensão de fratura dos geopolímeros em relação à área superficial dos metacaulins calcinados - a 670°C e 730°C - utilizados em sua fabricação.

Observa-se no gráfico que quanto mais elevada a área superficial do metacaulim obtido com a calcinação, maior a tensão de fratura do geopolímero produzido com este.

5. Conclusão

As curvas térmicas dos caulins são típicas da caulinita e o pico correspondente à desidroxilação permitiu a escolha das temperaturas de calcinação: 670°C, na qual a desidroxilação ainda está por terminar, e 730°C, após o término da mesma. Os difratogramas dos metacaulins mostraram que a calcinação causou a perda de cristalinidade da caulinita, fase predominante nos caulins estudados. Para os metacaulins 1, 2 e 3, foram identificados apenas picos referentes à mica muscovita, fase já detectada nestes caulins antes de calcinados, e que permaneceu no material após o tratamento.

Notou-se um aumento no tamanho de partículas dos caulins com a calcinação, mas apesar disso, a área superficial aumentou. O acréscimo de 60°C na temperatura de calcinação permitiu a extensão máxima da desidroxilação da caulinita. Isso aumentou sua área superficial, elevando a reatividade do pó às soluções alcalinas e permitindo a produção de geopolímeros mais resistentes. A baixa cristalinidade atingida pelos metacaulins calcinados a 670°C foi relevante para a promoção da ativação alcalina, mas o ganho em área superficial específica com a calcinação a 730°C se tornou um fator diferencial para a reatividade do material.

Comparando os diferentes materiais, nota-se que o metacaulim com valores mais altos de área superficial originou os geopolímeros com o melhor comportamento mecânico em compressão. Seu alto teor de mica muscovita (fase que permanece como material não reagido no produto final) não influenciou negativamente em sua resistência mecânica.

Um desempenho melhor era esperado para o caulim que apresentou apenas caulinita em sua composição, pois ao contrário dos outros geopolímeros, este não possui muscovita não reagida. No entanto, a influência da baixa área superficial do metacaulim parece ter prevalecido, o que levou aos piores resultados de resistência a compressão.

Enquanto a distribuição de tamanho de partículas e a composição mineralógica foram menos determinantes na qualidade do produto final, a área superficial específica apresentou uma relação direta com a resistência mecânica do produto. Apesar do maior consumo energético, o uso de temperaturas mais altas de calcinação propicia o aumento de área superficial do metacaulim, o que gera um impacto positivo no desempenho dos geopolímeros. Todavia, dentre todos os parâmetros estudados, a cristalinidade do caulim selecionado, denotada pela área superficial específica do caulim em seu estado natural antes da calcinação, parece ser a característica mais determinante para a obtenção de geopolímeros de bom desempenho mecânico. Nesse sentido, a seleção do caulim a ser utilizado para a produção de metacaulins deve ser encarada como uma atividade fundamental para a produção de geopolímeros.

Agradecimentos

À FAPESP, pela concessão da bolsa de iniciação científica (Processo nº10/19815-6) ao primeiro autor.

Referências

1. DAVIDOVITS, J.; ORLISKI, J. (Eds.). Geopolymer '88. In: EUROPEAN CONFERENCE ON SOFT MINERALURGY. *Proceedings...* Compiègne: Université de Technologie. v. 1-2. 1988.
2. KORG, G. et al. **Geopolyte: eco-desarrollo de baldosas cerâmicas obtenidas por geopolimerización.** p. 1-12, 2010.
3. DUXSON, P. et al. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, v. 42, p. 2917-2933, 2007.
4. PERERA, D. S. In: COOK, R et al. (Eds.). **Global roadmap for ceramics and glass technology.** New York: Wiley-Interscience, 2007. p. 623-634.
5. VICENT, M. et al. Obtención de Baldosas Cerâmicas por Activación Alcalina. In: CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERÁMICO, 12., Castellón, *Anais...* Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 2012. Qualicer 2012.
6. DUXSON, P. et al. 29Si NMR study of structural ordering in aluminosilicates geopolymer gels. *Langmuir*, v. 21, n. 7, p. 3028-3036, 2005. PMID:15779981.
7. DAVIDOVITS, J. Geopolymers and geopolymer new materials. *Journal of Thermal Analysis*, v. 35, n. 2, p. 429-444, 1989.
8. DAVIDOVITS, J. Geopolymers: man-made rocks geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement. *The Journal of Materials Education*, v. 16, p. 91-139, 1994.
9. YUNSHENG, et al. Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement. *Applied Clay Science*, v. 47, p. 271-275, 2010.

10. WANG, H. et al. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 268, n. 1-3, p. 1-6, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.01.016>
11. BARBOSA, V. F. F., MACKENZIE, K. J. D.; THAUMATURGO, C. Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 2 n. 4, p. 309-317, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00041-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00041-6)
12. XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 216, n. 1-3, p. 27-44, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00499-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00499-5).
13. PALOMO, A., GRUTZECK, M. W., BLANCO, M. T. Alkali-activated fly ashes: a cement for the future. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1323-1329, 1999.
14. VAN JAARSVELD, J. G. S., VAN DEVENTER, J. S. J., LUKEY, G. C. The characterization of source materials in fly ash-based geopolymers. **Materials Letters**, v. 57, p. 1272-1280, 2003.
15. BARBA, A. et al. **Matérias primas para la fabricación de baldosas cerâmicas**. 2. ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 2002. p. 58-69.
16. SOUSA SANTOS, P. **Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1975. v. 1. 340 p.
17. GRANIZO, M. L. et al. Influence of the starting kaolin on alkali-activated materials based on metakaolin. Study of the reaction parameters by isothermal conduction calorimetry. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 6309-6315, 2000.
18. NORTON, F. H. **Cerâmica fina**. Barcelona: Ediciones Omega, 1975. cap. 4. p. 27-49.