

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA

MARCELLE HERESCU

Desenvolvimento e avaliação de materiais cerâmicos obtidos a partir de  
metacaulim e sódio para aplicação como propantes sintéticos

São Paulo  
2016

MARCELLE HERESCU

Desenvolvimento e avaliação de materiais cerâmicos obtidos a partir de metacaulim e sódio para aplicação como propantes sintéticos

São Paulo  
2016

MARCELLE HERESCU

**Desenvolvimento e avaliação de materiais cerâmicos obtidos a partir de metacaulim e sódio para aplicação como propantes sintéticos**

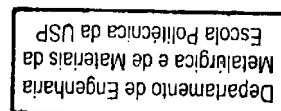
Trabalho de formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de São  
Paulo

Departamento de Engenharia Metalúrgica  
e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Frederico  
Bernardo Lenz e Silva

São Paulo

2016



## DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho ao meu namorado Vinícius que por todo esse tempo sempre me incentivou, torceu por mim e esteve ao meu lado nos momentos de alegria e desespero, compreendendo todas as tensões e cobranças provindas do nosso curso e de minhas próprias cobranças pessoais.

Dedico à minha família sem a qual eu não teria tido a oportunidade de estar na Escola Politécnica que sempre foi um sonho, especialmente minha mãe Suzana e irmã Monique, que sempre torceram por mim e ficaram orgulhosas de minhas conquistas.

Dedico também à minha falecida cachorra Molly, que apesar de não conversar, sempre me animou com seus carinhos, doçura e companhia em todas as horas, dando-me vontade de não desistir nunca.

Dedico ainda a todos os professores que me deram aula durante a minha graduação, pois sem eles eu não teria o conhecimento necessário para ser a profissional que desejo ser nem a inspiração que me passaram.

Por fim, dedico ao Prof. Dr. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva por ter me orientado durante todo o processo, tirado dúvidas, aconselhado e pela amizade de sempre.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Prof. Dr. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva por ter me orientado, ajudado e guiado durante todo esse trabalho de forma que sem ele, nada teria sido possível e aos professores que aceitaram participar de minha banca e me prestigiarem nesse trabalho, Prof. Dr. Samuel Marcio Toffoli e Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz.

Agradeço também aos amigos e colegas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP por me incentivarem e ajudarem em muitos momentos, em especial Gisele Amaral, Vitor Polezi Pesce de Campos, Marcelli Susaki Dias e Leidy Hernandez.

Agradeço também aos funcionários do departamento por terem ajudado na parte prática do trabalho, José Rubens Beserra de Carvalho, José Veríssimo S. dos Santos e Rafael Rocha Maia.

Agradeço ainda à Agência Nacional de Petróleo (ANP) pela bolsa concedida para a realização desse trabalho.

"Onde não falta vontade existe sempre um caminho"

"Tudo o que temos de decidir é o que fazer com o tempo que nos é dado"

(John Ronald Reuel Tolkien)

## RESUMO

**HERESCU, M. Desenvolvimento e avaliação de materiais cerâmicos obtidos a partir de metacaulim e sódio para aplicação como propantes sintéticos. 2016. 150f. Trabalho de formatura – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.**

A produção de materiais cerâmicos para uso em propantes a partir de metacaulim e soda cáustica (para adição do sódio) envolvem a mistura dos componentes, sua cura em estufa para formação da cadeia geopolimérica e, por fim, sua sinterização para obter finalmente o material cerâmico. O produto final foi testado em relação à sua resistência mecânica à compressão, porosidade e composição química para garantir as propriedades necessárias para seu uso como propante. A resistência mecânica deve ser elevada, a porosidade deve ser baixa e, de preferência de poros fechados e sua composição química controlada para formar as fases necessárias que garantem os dois tópicos anteriores. As amostras produzidas neste trabalho alcançaram tais requisitos após serem testadas.

**Palavras-chave:** Propantes. Cerâmica. Metacaulim. Sódio. Geopolímeros.

## ABSTRACT

**HERESCU, M. Development and evaluation of ceramic materials obtained from metakaolin and sodium for application as synthetic proppants.** 2016. 150f. Trabalho de formatura – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

The production of ceramic materials for use in proppants from metakaolin and sodium involves the mixing of the components, their cure in the greenhouse for the formation of the geopolymeric chain and, finally, their sintering to obtain the ceramic material. The final product was tested to measure its mechanical resistance to compression, porosity and chemical composition in order to guarantee the required properties for its use as proppants. The mechanical strength must be high, the porosity must be low and, preferably, of closed pores and their chemical composition controlled to form the phases that assure the two previous topics. The samples produced in this work reached these requirements after being tested.

**Keywords:** Proppants. Ceramics. Metakaolin. Sodium. Geopolymers.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Evolução da tecnologia desenvolvida pela Petrobras para exploração em alto-mar de petróleo .....	26
Figura 2: Representação da economia energética da produção de geopolímeros se comparado aos custos de uma indústria cerâmica contabilizado em Kcal por kg de azulejos [2] .....	27
Figura 3: Propantes nas trincas causadas por fraturamento hidráulico [1] .....	29
Figura 4: Especificações dos propantes de acordo com circularidade e esfericidade [3] .....	31
Figura 5: Perfuratriz iniciando o processo de perfuração do poço [5] .....	32
Figura 6: Broca perfurando o poço com os aditivos [5] .....	32
Figura 7: Passagem pela profundidade das reservas aquíferas [5] .....	33
Figura 8: Inserção do revestimento de superfície [5] .....	33
Figura 9: Esquema do sistema preventivo de explosões [5] .....	34
Figura 10: Cimento sendo bombeado ao longo do revestimento [5] .....	34
Figura 11: Cimento preenche a cavidade entre o revestimento e a rocha [5] .....	35
Figura 12: Detalhe da parede formada entre o poço e a rocha [5] .....	35
Figura 13: Motor MWD realizando a perfuração curva [5] .....	36
Figura 14: Perfuração horizontal do poço [5] .....	37
Figura 15: MWD sendo retirado do poço [5] .....	37
Figura 16: Inserção do revestimento em aço [5] .....	38
Figura 17: Cimento é bombeado pelo revestimento de aço [5] .....	38
Figura 18: Cimento passando por fora do revestimento [5] .....	38
Figura 19: Detalhe da parede formada entre a rocha e o revestimento [5] .....	39
Figura 20: Modelo de arma de perfuração [5] .....	40
Figura 21: Arma de perfuração inserida no revestimento [5] .....	40
Figura 22: Disparo da arma [5] .....	41
Figura 23: Furos provocados pelo disparo da arma [5] .....	41
Figura 24: Bombeamento sob alta pressão de água, areia e aditivos [5] .....	41
Figura 25: Fraturas causadas pelo fraturamento hidráulico [5] .....	42
Figura 26: Fluxo gerado pelas trincas [5] .....	42
Figura 27: Classes de geopolímeros e suas estruturas, mostrando a proporção de silício e alumínio para cada classe [2] .....	44

Figura 28: Policondensação da caulinita $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$ [10] .....	45
Figura 29: Representação esquemática do ataque químico nas partículas de metacaulim [10] .....	45
Figura 30: Estruturas formadas por diferentes proporções de Si:Al [2] .....	46
Figura 31: Estrutura teórica do Na-poli(sialato-siloxo) mostrando os 3 arranjos de silício e o arranjo de alumínio [2] .....	47
Figura 32: Análise EDS para Na-PSS depois de tratamento térmico a 750°C [12] .....	47
Figura 33: Geopolimerização da estrutura Al-O-Al contrariando o princípio de Loewenstein [10] .....	48
Figura 34: Espectro MAS-NMR de geopolímero sódico com Si:Al=1,15 mostrando a existência de ligações do tipo Al-O-Al [13] .....	49
Figura 35: Superfície <i>liquidus</i> e relações de compatibilidade no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$ de Muan Osborn de acordo com resultados experimentais de Schairer Bowen, Foster De Pablo-Galan e Galakhov [10] .....	52
Figura 36: Primeira etapa de análise das amostras feitas com solução 5M, mostrando as retas de composição percentual de cada componente e o ponto em comum entre eles .....	57
Figura 37: Segunda etapa de análise para as amostras feitas com solução 5M que mostra o triângulo de Alkemade (em azul) e determina o ponto triplo final (composição final) (em verde) .....	58
Figura 38: Etapa final de análise para as amostras feitas com solução 5M mostrando as fases finais que serão obtidas ao final do processo de produção .....	59
Figura 39: Primeira etapa de análise das amostras feitas com solução 7,5M, mostrando as retas de composição percentual de cada componente e o ponto em comum entre eles .....	60
Figura 40: Segunda etapa de análise para as amostras feitas com solução 7,5M que mostra o triângulo de Alkemade (em azul) e determina o ponto triplo final (composição final) (em verde) .....	61
Figura 41: Etapa final de análise para as amostras feitas com solução 7,5M mostrando as fases finais que serão obtidas ao final do processo de produção .....	62
Figura 42: Primeira etapa de análise das amostras feitas com solução 10M, mostrando as retas de composição percentual de cada componente e o ponto em comum entre eles .....	63

Figura 43: Segunda etapa de análise para as amostras feitas com solução 10M que mostra o triângulo de Alkemade (em azul) e determina o ponto triplo final (composição final) (em verde) .....	64
Figura 44: Etapa final de análise para as amostras feitas com solução 10M mostrando as fases finais que serão obtidas ao final do processo de produção.....	65
Figura 45: Primeira etapa de análise das amostras feitas com solução 12,5M, mostrando as retas de composição percentual de cada componente e o ponto em comum entre eles .....	66
Figura 46: Segunda etapa de análise para as amostras feitas com solução 12,5M que mostra o triângulo de Alkemade (em azul) e determina o ponto triplo final (composição final) (em verde) .....	67
Figura 47: Etapa final de análise para as amostras feitas com solução 12,5M mostrando as fases finais que serão obtidas ao final do processo de produção.....	68
Figura 48: Primeira etapa de análise das amostras feitas com solução 15M, mostrando as retas de composição percentual de cada componente e o ponto em comum entre eles .....	69
Figura 49: Segunda etapa de análise para as amostras feitas com solução 15M que mostra o triângulo de Alkemade (em azul) e determina o ponto triplo final (composição final) (em verde) .....	70
Figura 50: Etapa final de análise para as amostras feitas com solução 15M mostrando as fases finais que serão obtidas ao final do processo de produção.....	71
Figura 51: Soluções preparadas e identificadas .....	72
Figura 52: Aparência do metacaulim em pó pós-secagem .....	74
Figura 53: Amostras preparadas e colocadas em forma para secagem e cura .....	74
Figura 54: Amostra moída no almofariz e pistilo .....	75
Figura 55: Amostras armazenadas em sacos individuais identificados .....	75
Figura 56: Processo de briquetagem das amostras na EMIC.....	76
Figura 57: Briquetes cilíndricos produzidos pós-extração da matriz metálica.	76
Figura 58: Forno F1700 da EDG Equipamentos.....	80
Figura 59: Briquetes colocados no cadinho de alumina para queima em forno .....	80
Figura 60: Comparação visual de tamanho entre um briquete não-sinterizado e um sinterizado. Amostra 5M–15 (à esquerda) e 5M–1 (à direita).....	82

Figura 61: Briquete queimado a 1200°C apresentando sinais de temperatura excessiva.....	84
Figura 62: Amostra queimada a 1250°C mostrando sinais de que a temperatura foi decididamente excessiva.....	84
Figura 63: Montagem do ensaio na Kratos. A amostra é comprimida pela célula de carga até o colapso total .....	87
Figura 64: Micrografia da amostra 5M sinterizada a 1100°C com magnificação de 150x .....	90
Figura 65: Micrografia da amostra 5M sinterizada a 1100°C com magnificação de 500x .....	91
Figura 66: Micrografia da amostra 5M sinterizada a 1100°C mostrando uma inclusão com áreas selecionadas para análise quantitativa .....	91
Figura 67: Espectro obtido para a área selecionada 1 (inclusão) da Figura 66 .....	92
Figura 68: Espectro obtido para a área selecionada 2 da Figura 66 .....	92
Figura 69: Micrografia de uma grande área da amostra 5M sinterizada a 1100°C para análise da composição química do material como um todo .....	93
Figura 70: Espectro obtido via EDS para a área 1 da Figura 69 mostrando a composição química da amostra 5M sinterizada a 1100°C como um todo .....	93
Figura 71: Micrografia da amostra 5M sinterizada a 1100°C mostrando duas inclusões com áreas selecionadas para análise quantitativa .....	94
Figura 72: Espectro obtido para a área selecionada 1 da Figura 71 .....	94
Figura 73: Espectro obtido para a área selecionada 2 da Figura 71 .....	95
Figura 74: Espectro obtido para a área selecionada 3 da Figura 71 .....	96
Figura 75: Micrografia da amostra 10M sinterizada a 1100°C com magnificação de 250x .....	96
Figura 76: Micrografia da amostra 10M sinterizada a 1100°C com magnificação de 1000x .....	97
Figura 77: Micrografia de uma grande área da amostra 10M sinterizada a 1100°C para análise da composição química do material como um todo .....	97
Figura 78: Espectro obtido via EDS para a área 1 da Figura 77 mostrando a composição química da amostra 10M sinterizada a 1100°C como um todo .....	98

Figura 79: Micrografia da amostra 10M sinterizada a 1100°C mostrando duas inclusões com áreas selecionadas para análise quantitativa. A estrutura dendrítica evidencia a cristalização em fase líquida. ....	98
Figura 80: Espectro obtido para a área selecionada 1 da Figura 79 .....	99
Figura 81: Espectro obtido para a área selecionada 2 da Figura 79 .....	99
Figura 82: Micrografia da amostra 10M sinterizada a 1100°C mostrando uma inclusão com áreas selecionadas para análise quantitativa .....	100
Figura 83: Espectro obtido para a área selecionada 1 da Figura 82 .....	100
Figura 84: Micrografia da amostra 10M sinterizada a 1100°C mostrando uma inclusão com áreas selecionadas para análise quantitativa .....	101
Figura 85: Espectro obtido para a área selecionada 1 da Figura 84 .....	101
Figura 86: Micrografia da amostra 12,5M sinterizada a 1100°C com magnificação de 250x .....	102
Figura 87: Micrografia da amostra 12,5M sinterizada a 1100°C com magnificação de 500x .....	103
Figura 88: Micrografia de uma grande área da amostra 12,5M sinterizada a 1100°C para análise da composição química do material como um todo .....	103
Figura 89: Espectro obtido via EDS para a área 1 da Figura 88 mostrando a composição química da amostra 12,5M sinterizada a 1100°C como um todo .....	104
Figura 90: Micrografia da amostra 12,5M sinterizada a 1100°C mostrando inclusões com áreas selecionadas para análise quantitativa .....	104
Figura 91: Espectro obtido para a área selecionada 1 da Figura 90 .....	105
Figura 92: Espectro obtido para a área selecionada 2 da Figura 90 .....	105
Figura 93: Espectro obtido para a área selecionada 3 da Figura 90 .....	106
Figura 94: Micrografia da amostra 7,5M sinterizada a 1100°C com magnificação de 150x .....	107
Figura 95: Micrografia da amostra 7,5M sinterizada a 1100°C com magnificação de 250x .....	107
Figura 96: Micrografia da amostra 7,5M sinterizada a 1100°C com magnificação de 2500x onde se pode ver a presença de poros fechados .....	108
Figura 97: Micrografia de uma grande área da amostra 7,5M sinterizada a 1100°C para análise da composição química do material como um todo .....	108
Figura 98: Espectro obtido via EDS para a área 1 da Figura 97 mostrando a composição química da amostra 7,5M sinterizada a 1100°C como um todo .....	109

Figura 99: Micrografia da amostra 7,5M sinterizada a 1100°C mostrando inclusões com áreas selecionadas para análise quantitativa .....	109
Figura 100: Espectro obtido para o ponto 1 da Figura 99.....	110
Figura 101: Espectro obtido para a área selecionada 1 da Figura 99 .....	110
Figura 102: Espectro obtido para a área selecionada 2 da Figura 99 .....	111
Figura 103: Micrografia da amostra 7,5M sinterizada a 1200°C com magnificação de 150x .....	112
Figura 104: Micrografia da amostra 7,5M sinterizada a 1200°C com magnificação de 250x .....	112
Figura 105: Micrografia de uma grande área da amostra 7,5M sinterizada a 1200°C para análise da composição química do material como um todo .....	113
Figura 106: Espectro obtido via EDS para a área 1 da Figura 105Figura 97 mostrando a composição química da amostra 7,5M sinterizada a 1200°C como um todo .....	113
Figura 107: Micrografia da amostra 7,5M sinterizada a 1200°C mostrando inclusões com áreas selecionadas para análise quantitativa .....	114
Figura 108: Espectro obtido para a área selecionada 1 da Figura 107 .....	114
Figura 109: Espectro obtido para a área selecionada 2 da Figura 107 .....	115
Figura 110: Espectro obtido para o ponto 1 da Figura 107.....	115
Figura 111: Espectro obtido para a área selecionada 3 da Figura 107 .....	116
Figura 112: Análise da amostra 15M sinterizada a 1100°C mostrando a grade feita de 3cm <sup>2</sup> por ponto (em azul) e os pontos de coincidência com poros.....	118
Figura 113: Análise da amostra 10M sinterizada a 1100°C mostrando a grade feita de 3cm <sup>2</sup> por ponto (em azul) e os pontos de coincidência com poros.....	118
Figura 114: Análise da amostra 12,5M sinterizada a 1100°C mostrando a grade feita de 3cm <sup>2</sup> por ponto (em azul) e os pontos de coincidência com poros.....	119
Figura 115: Análise da amostra 7,5M sinterizada a 1100°C mostrando a grade feita de 3cm <sup>2</sup> por ponto (em azul) e os pontos de coincidência com poros.....	119
Figura 116: Análise da amostra 7,5M sinterizada a 1200°C mostrando a grade feita de 3cm <sup>2</sup> por ponto (em azul) e os pontos de coincidência com poros.....	120
Figura 117: Micrografia da amostra 7,5M sinterizada a 1100°C com magnificação de 1000x mostrando a presença de poro interconectado .....	121

Figura 118: Resultados encontrados na análise de DRX para todas as amostras indicando a presença de mulita (em azul), quartzo (em vermelho) e coríndon (em verde) .....	122
Figura 119: Resultados encontrados na análise de DRX para a amostra de metacaulim puro sinterizado a 1100°C por duas horas.....	123
Figura 120: Resultados encontrados na análise de DRX para a amostra de metacaulim puro sinterizado a 1200°C por duas horas.....	123
Figura 121: Resultados encontrados na análise de DRX para a amostra de 15M não-sinterizado.....	124
Figura 122: Resultados encontrados na análise de DRX para a amostra de 12,5M não-sinterizado.....	124
Figura 123: Resultados encontrados na análise de DRX para a amostra de 7,5M não-sinterizado.....	125
Figura 124: Espectro de DRX para o metacaulim puro não-sinterizado mostrando que contém quartzo e caulinita [15].....	154

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Variação linear (%) das dimensões das amostras em função da Temperatura (°C) após a sinterização.....	83
Gráfico 2: Variação volumétrica (%) das amostras em função da Temperatura (°C) após a sinterização .....	83
Gráfico 3: Densidade dos briquetes antes e após a sinterização .....	85
Gráfico 4: Força máxima suportada (N) em função da temperatura de sinterização das amostras (°C) .....	88
Gráfico 5: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 5M sinterizadas a 1100°C .....	138
Gráfico 6: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 7,5M sinterizadas a 1100°C .....	139
Gráfico 7: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 10M sinterizadas a 1100°C .....	140
Gráfico 8: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 12,5M sinterizadas a 1100°C .....	141
Gráfico 9: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 15M sinterizadas a 1100°C .....	142
Gráfico 10: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostra extra de 15M sinterizada a 1100°C .....	143
Gráfico 11: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 5M sinterizadas a 1200°C .....	144
Gráfico 12: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 7,5M sinterizadas a 1200°C .....	145
Gráfico 13: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 10M sinterizadas a 1200°C .....	146
Gráfico 14: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 12,5M sinterizadas a 1200°C .....	147
Gráfico 15: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 15M sinterizadas a 1200°C .....	148
Gráfico 16: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 5M sinterizadas a 1250°C .....	149



Gráfico 17: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 7,5M sinterizadas a 1250°C .....	150
Gráfico 18: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 10M sinterizadas a 1250°C .....	151
Gráfico 19: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 12,5M sinterizadas a 1250°C .....	152
Gráfico 20: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 15M sinterizadas a 1250°C .....	153

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição e propriedades físico-químicas do Metacaulim HP Ultra utilizado nos experimentos [9] .....	51
Tabela 2: Quantidades em massa de NaOH adicionados a 200mL de água destilada para o preparo de cada solução desejada com a molaridade correta.....	72
Tabela 3: Amostras produzidas e as massas utilizadas para sua produção com a perda total percentual de briquetagem.....	77
Tabela 4: Dados de massa e dimensões dos briquetes sinterizados indicando a variação percentual de massa, diâmetro e altura que houve se comparado a antes da sinterização .....	81
Tabela 5: Composição química obtida via EDS da inclusão demarcada como área selecionada 1 na Figura 66 .....	92
Tabela 6: Composição química obtida via EDS da área selecionada 2 da Figura 66 .....	93
Tabela 7: Composição química obtida via EDS da amostra 5M sinterizada a 1100°C como um todo.....	94
Tabela 8: Composição química obtida via EDS da área selecionada 1 na Figura 71 .....	95
Tabela 9: Composição química obtida via EDS da área selecionada 2 na Figura 71 .....	95
Tabela 10: Composição química obtida via EDS da área selecionada 3 na Figura 71 .....	96
Tabela 11: Composição química obtida via EDS da amostra 10M sinterizada a 1100°C como um todo.....	98
Tabela 12: Composição química obtida via EDS da área selecionada 1 na Figura 79 .....	99
Tabela 13: Composição química obtida via EDS da área selecionada 2 na Figura 79 .....	100
Tabela 14: Composição química obtida via EDS da área selecionada 1 na Figura 82 .....	101
Tabela 15: Composição química obtida via EDS da área selecionada 1 na Figura 84 .....	102

Tabela 16: Composição química obtida via EDS da amostra 12,5M sinterizada a 1100°C como um todo.....	104
Tabela 17: Composição química obtida via EDS da área selecionada 1 da Figura 90 .....	105
Tabela 18: Composição química obtida via EDS da área selecionada 2 da Figura 90 .....	106
Tabela 19: Composição química obtida via EDS da área selecionada 3 da Figura 90 .....	106
Tabela 20: Composição química obtida via EDS da amostra 17,5M sinterizada a 1100°C como um todo.....	109
Tabela 21: Composição química obtida via EDS do ponto 1 da Figura 99 ...	110
Tabela 22: Composição química obtida via EDS da área selecionada 1 da Figura 99 .....	111
Tabela 23: Composição química obtida via EDS da área selecionada 1 da Figura 99 .....	111
Tabela 24: Composição química obtida via EDS da amostra 17,5M sinterizada a 1200°C como um todo.....	113
Tabela 25: Composição química obtida via EDS da área selecionada 1 da Figura 107 .....	114
Tabela 26: Composição química obtida via EDS da área selecionada 2 da Figura 107 .....	115
Tabela 27: Composição química obtida via EDS do ponto 1 da Figura 107 ..	116
Tabela 28: Composição química obtida via EDS da área selecionada 3 da Figura 107 .....	116
Tabela 29: Porosidade das amostras calculada através de estereologia quantitativa .....	120
Tabela 30: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 5M sinterizadas a 1100°C .....	138
Tabela 31: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 7,5M sinterizadas a 1100°C .....	139
Tabela 32: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 10M sinterizadas a 1100°C .....	140
Tabela 33: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 12,5M sinterizadas a 1100°C .....	141

Tabela 34: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 15M sinterizadas a 1100°C .....	142
Tabela 35: Resultado do ensaio de compressão da amostra extra de 15M sinterizada a 1100°C .....	143
Tabela 36: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 5M sinterizadas a 1200°C .....	144
Tabela 37: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 7,5M sinterizadas a 1200°C .....	145
Tabela 38: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 10M sinterizadas a 1200°C .....	146
Tabela 39: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 12,5M sinterizadas a 1200°C .....	147
Tabela 40: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 15M sinterizadas a 1200°C .....	148
Tabela 41: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 5M sinterizadas a 1250°C .....	149
Tabela 42: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 7,5M sinterizadas a 1250°C .....	150
Tabela 43: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 10M sinterizadas a 1250°C .....	151
Tabela 44: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 12,5M sinterizadas a 1250°C .....	152
Tabela 45: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 15M sinterizadas a 1250°C .....	153

## LISTA DE SIGLAS

KOP	Kick Off Point
MWD	Measurement While Drilling
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing Materials International
(Na,K)-PSS	(Na,K)-poli(sialato-siloxo)
MAS	Rotação do Ângulo Mágico
NMR	Ressonância Magnética Nuclear
LM <sup>2</sup> C <sup>2</sup>	Laboratório de Moagem de Alta Energia, Materiais de Carbono e Compósitos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia
DRX	Difração em Raios X

## LISTA DE SÍMBOLOS

Mg	magnésio
Si	silício
Al	alumínio
O	oxigênio
N	nitrogênio
m	metros
pH	potencial hidrogeniônico
°C	graus Celsius
NaOH	hidróxido de sódio
SiO <sub>2</sub>	dióxido de silício/quartzo
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	óxido de alumínio
Na	sódio
%	porcentagem
SiO <sub>4</sub>	silicato
AlO <sub>4</sub>	aluminato
Na <sup>+</sup>	cátion de sódio
K <sup>+</sup>	cátion de potássio
Ca <sup>2+</sup>	cátion de cálcio
Ba <sup>2+</sup>	cátion de bário
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	cátion amônio
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	hidrônio
KOH	hidróxido de potássio
M	molaridade
HF	ácido fluorídrico
Na <sub>2</sub> O	óxido de sódio
g	gramas
3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	mulita
Na <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub>	albita
PVA	acetato de polivinila
mm	milímetro
N	Newton (unidade de força)
MPa	mega Pascal

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	26
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1. Propantes .....	29
2.2. Perfuração do poço .....	31
2.3. Fraturamento hidráulico .....	39
2.4. Geopolímeros.....	43
2.4.1. Processo de fabricação.....	44
2.4.2. Propriedades dos geopolímeros .....	45
3. MÉTODOS.....	50
3.1. Determinação das concentrações de soluções e proporção da mistura metacaulim + solução 50	
3.2. Análise de diagrama ternário para determinar características do processo de produção do geopolímero .....	51
3.2.1. Cálculo de proporção .....	53
3.2.2. Análise para a solução de 5M.....	56
3.2.3. Análise para a solução de 7,5M .....	59
3.2.4. Análise para a solução de 10M .....	62
3.2.5. Análise para a solução de 12,5M .....	65
3.2.6. Análise para a solução de 15M .....	68
3.3. Preparação das soluções.....	71
3.4. Preparação das amostras .....	72
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	87
4.1. Teste de resistência mecânica à compressão .....	87
4.1.1. Conclusões sobre a resistência mecânica das amostras .....	88
4.2. MEV e EDS .....	89
4.2.1. 1º: 15M – 1100°C.....	90
4.2.2. 2º: 10M – 1100°C.....	96
4.2.3. 3º: 12,5M – 1100°C.....	102
4.2.4. 4º: 7,5M – 1100°C.....	106

4.2.5.	5°: 7,5M – 1200°C.....	111
4.2.6.	Conclusões sobre os ensaios de MEV e EDS .....	116
4.3.	Análise de porosidade via Software .....	117
4.4.	Difração de Raios X.....	121
5.	CONCLUSÕES .....	126
	REFERÊNCIAS .....	128
	APÊNDICE A – Cálculos de proporção para a solução 7,5M.....	130
	APÊNDICE B – Cálculos de proporção para a solução 10M.....	132
	APÊNDICE C – Cálculos de proporção para a solução 12,5M .....	134
	APÊNDICE D – Cálculos de proporção para a solução 15M .....	136
	APÊNDICE E – Resultados dos ensaios de compressão .....	138
	ANEXO A – Difractograma para o metacaulim puro não-sinterizado.....	154



## 1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de propantes (cerâmicas de alta tecnologia) à base de geopolímeros para aplicação na indústria de extração de óleo e gás.

A importância se deve à própria extração de óleo e gás que se utiliza de propantes no fraturamento hidráulico das rochas reservatório para manter a extração do material em questão.

A Petrobras, maior empresa brasileira em valor de mercado no fim de 2010, investe pesadamente na exploração de petróleo em alto-mar com, por exemplo, as Bacias de Santos, Campos e Espírito Santo. A evolução da tecnologia para essa exploração pode ser vista na Figura 1 abaixo.

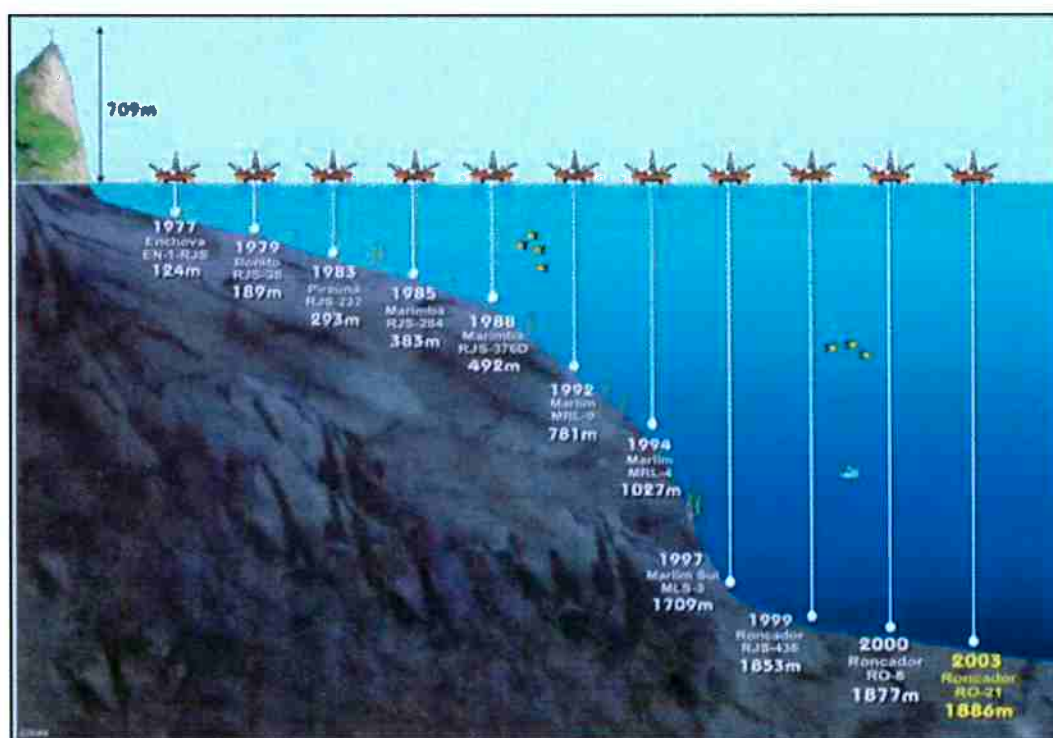


Figura 1: Evolução da tecnologia desenvolvida pela Petrobras para exploração em alto-mar de petróleo

Agora, nessas perfurações, para se extrair o material, é utilizada a técnica de fraturamento hidráulico que, por sua vez, utiliza os propantes para manter as fendas

abertas. Dessa forma, propantes são cerâmicas de alta tecnologia de alta importância para o setor, de forma que o desenvolvimento de novos propantes com matérias-primas e processamentos diferentes tem valor no que diz respeito ao desenvolvimento de melhorias nessa tecnologia já amplamente utilizada.

As principais contribuições científicas são o desenvolvimento de cerâmicas resistentes via material cerâmico de alta resistência à corrosão.

Com isso, adquirir-se-á conhecimento sobre o comportamento desses materiais em meios salinos de baixo pH e temperaturas que variam entre 80 e 180°C, o que resultará em conclusões sobre o uso e o tempo de vida desses materiais. Esse conhecimento é vital no estudo da aplicação desses materiais nos poços de extração, pois através disso é que se obterá permeabilidade dos reservatórios para que se continue a extração.

O presente trabalho tem por objetivo desenvolver um método de produção de propantes à base de metacaulim, materiais naturais crus de forma a obter propantes à base de geopolímeros. A motivação envolve o baixo custo das matérias primas envolvidas de forma a se reduzir seu custo de produção e porque a produção de geopolímeros reduz os custos energéticos da indústria cerâmica, conforme pode ser visto na Figura 2 abaixo.

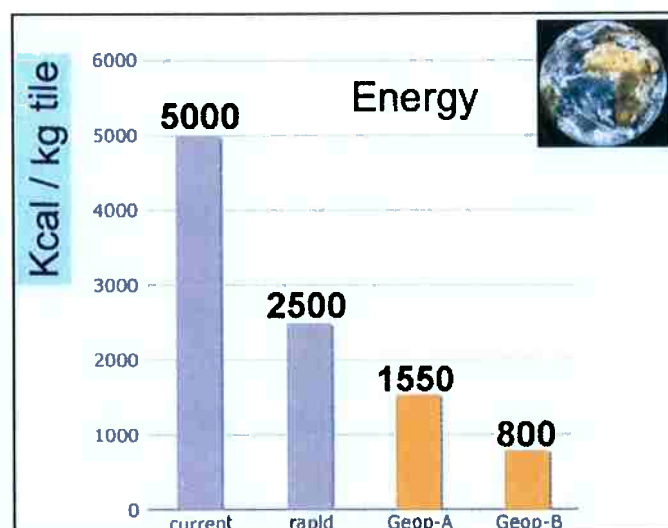


Figura 2: Representação da economia energética da produção de geopolímeros se comparado aos custos de uma indústria cerâmica contabilizado em Kcal por kg de azulejos [2]

Os custos energéticos de produção, portanto, decrescem com o uso de geopolímeros na indústria cerâmica se comparado com antigas tecnologias ou atuais.

Os materiais obtidos serão testados e avaliados no que diz respeito às suas propriedades mecânicas de resistência à compressão (testes realizados em máquina universal de teste de tração-compressão), estrutura química (realizada via DRX) e composição química (analisada via MEV com EDS).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Propantes

Propantes são partículas sólidas inseridas durante operações de fraturamento hidráulico na indústria de petróleo, gás e energia geotérmica. No fraturamento hidráulico os propantes são injetados pelo poço por bombeamento de alta pressão juntamente com a água e outros aditivos químicos necessários. Os propantes servem para manter abertas as trincas nas rochas produzidas pela técnica de fraturamento hidráulico. Quando as trincas são abertas, por questões de pressão, se apenas o fraturamento for feito as trincas se fecharão em algum tempo e perde-se a efetividade da técnica para extração do material do poço [3] . Os propantes, portanto, são colocados para manter as trincas abertas, conforme pode ser visto na Figura 3 abaixo.



Figura 3: Propantes nas trincas causadas por fraturamento hidráulico [1]

As trincas e os propantes juntos agem como um canal de alta permeabilidade para que o material possa fluir por esse caminho e chegar no poço para sua extração.

Sobre a densidade dos propantes, diz-se que são de alta ou baixa densidade dependendo do seu uso. De forma geral, propantes com funções estruturais possuem densidade elevada, mas também existem propantes com densidade igual à da água

para que não decantem e também propantes de baixa densidade. Propantes de SIALON são de alta resistência, densidade e tenacidade, enquanto propantes de resíduos de mineração possuem resistência média a elevada, são capazes de resistir à corrosão química e são propantes de baixo custo [4] .

Existem três principais tipos de propantes: cerâmicos (de bauxita, alumina, caulim), areia de fraturamento (um tipo de areia de sílica com propriedades específicas) e revestidas à resina (cerâmicas e areia) [3] .

Os propantes cerâmicos podem ser divididos em três categorias: leves, densidade intermediária e de alta densidade. O aumento da densidade é diretamente proporcional à quantidade de alumina, resistência e custo. Os leves são os mais amplamente utilizados e objetivados no setor de exploração de poços e possuem uma densidade aparente e relativa semelhante à da areia fracionada, mas possuem alta condutividade e inércia química. Elevando-se a quantidade de alumina chega-se nos propantes cerâmicos de densidade intermediária, que possuem boa resistência à compressão. Por último, os propantes cerâmicos de alta densidade são usualmente feitos a partir da bauxita que possuem alta esfericidade, rotundidade e resistência [3] .

A areia de fraturamento é uma forma de areia de sílica com tamanho controlado e com características de esfericidade. Normalmente é dividido em duas categorias: areia branca e areia marrom.

Os propantes revestidos à resina são retirados do aquecimento durante sua fabricação de forma a deixar porosidade na área externa ou na área interna, característica essa que pode ser preservada revestindo-se o material com uma resina [3] .

O American Petroleum Institute (API) possui especificações para os propantes que são utilizados como guias pela indústria e que dizem respeito a características como resistência à compressão, circularidade e esfericidade [3] . Os padrões de circularidade e esfericidade podem ser visualizados na Figura 4 abaixo.

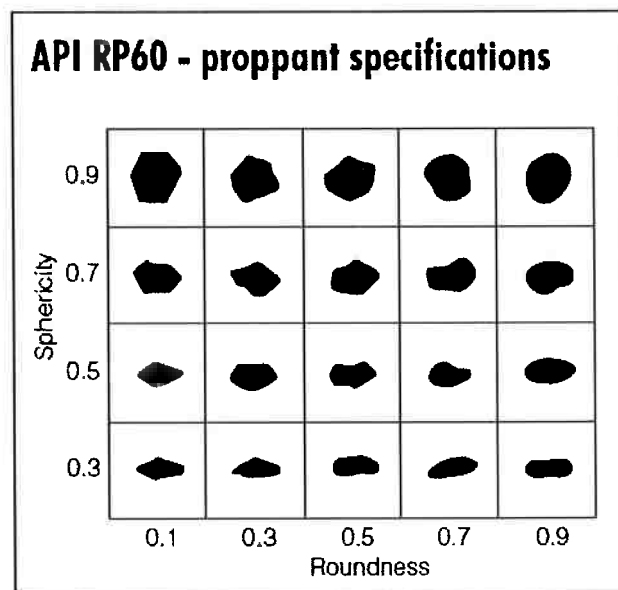


Figura 4: Especificações dos propantes de acordo com circularidade e esfericidade [3]

O tamanho do propante é medido de acordo com normas da American Petroleum Institute (API) de número API RP60.

Com a crescente exploração de poços de petróleo, gás e energia geotérmica, o uso de propantes se torna cada vez mais importantes na técnica de fraturamento hidráulico. No Brasil, por exemplo, trata-se de um setor em expansão considerando-se o recente projeto de exploração da camada do pré-sal na costa brasileira.

## 2.2. Perfuração do poço

Para o início da perfuração de um poço de extração, é inserida uma perfuratriz, conforme mostrado na Figura 5 abaixo:



Figura 5: Perfuratriz iniciando o processo de perfuração do poço [5]

Agora, à medida que a perfuração vai sendo realizada, uma mistura de aditivos comumente chamada de 'lama' é bombeada junto para resfriar a broca, controlar a pressão no buraco e age também na parede do poço prevenindo possíveis perdas da formação e mantendo-a intacta [5] . Essa mistura pode ser vista na Figura 6 abaixo.

Essa lama é composta de água, aditivos e os chamados propantes, previamente explicados, cuja obtenção é o objetivo deste presente trabalho.



Figura 6: Broca perfurando o poço com os aditivos [5]

Essa primeira parte da perfuração, chamada de buraco de superfície ocorre até que a broca passe os níveis de profundidade das reservas aquíferas, como pode ser visto na Figura 7. Na realidade, o buraco principal do poço é perfurado até uma profundidade muito maior do que essas reservas aquíferas para que elas sejam sequer consideradas racionalmente como fonte de água utilizável [5] .



Figura 7: Passagem pela profundidade das reservas aquíferas [5]

Após isso, é colocado um revestimento de superfície para isolar qualquer área de água e para servir de alicerce para o sistema preventivo de explosões, um dispositivo de segurança que controla o fluxo dos fluidos do poço. Na Figura 8 abaixo pode-se ver a inserção do revestimento pelo buraco furado pela perfuratriz e na Figura 9 vê-se um esquema do sistema preventivo de explosões [5] .

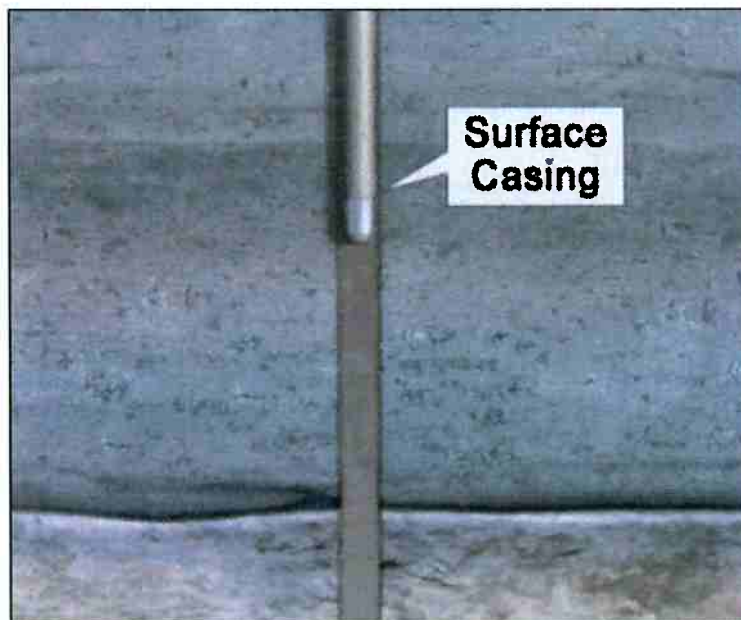


Figura 8: Inserção do revestimento de superfície [5]



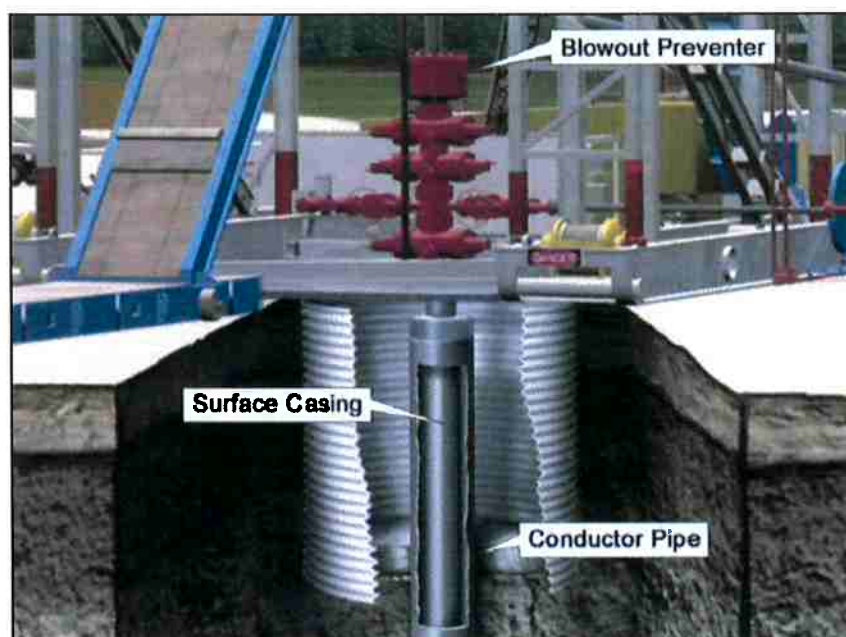


Figura 9: Esquema do sistema preventivo de explosões [5]

Após isso, o tubo de perfuração e a broca são removidos e cimento é bombeado ao longo do revestimento, como pode ser visto na Figura 10, para forçar sua saída pelo furo no revestimento de forma que é forçado pra cima entre o revestimento e a rocha selando o poço de qualquer água fresca que possa estar presente, conforme o que mostra a Figura 11 [5] .



Figura 10: Cimento sendo bombeado ao longo do revestimento [5]

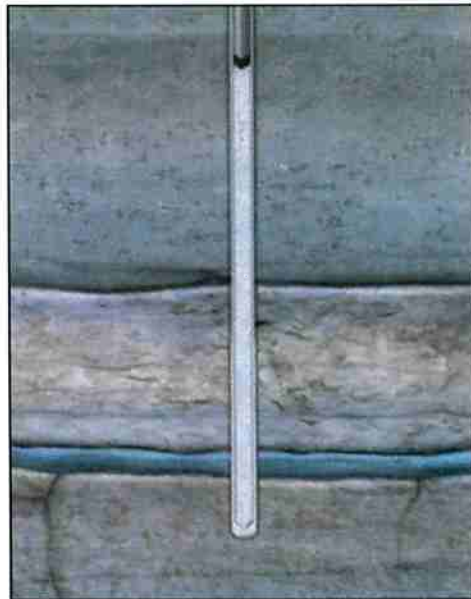


Figura 11: Cimento preenche a cavidade entre o revestimento e a rocha [5]

Esse processo preserva a água ao produzir uma parede fechada de cimento e aço entre o poço e a rocha, conforme visto no detalhe da Figura 12.

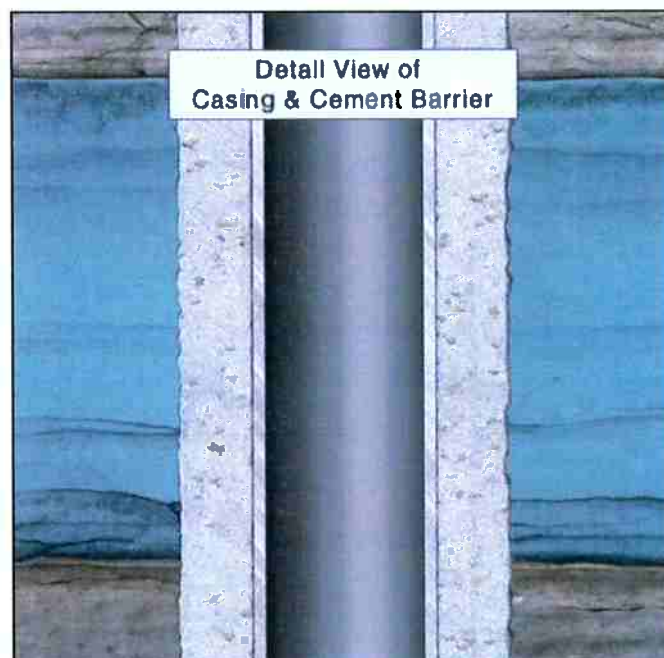


Figura 12: Detalhe da parede formada entre o poço e a rocha [5]

Após, o tubo de perfuração e a broca são novamente inseridos no poço para continuar a perfuração vertical do mesmo até chegar na profundidade conhecida como ponto de começo ('kick off point', KOP) que será a partir de onde a perfuração fará uma curva para começar a perfuração horizontal. Ao chegar nesse ponto, o tubo de perfuração e a broca são retirados para serem substituídos por um motor MWD ('Measurement While Drilling', ou seja, medição enquanto perfura) [5] . Esse instrumento permite que seja feita a perfuração em curva do poço de forma que se chegue na posição horizontal de perfuração, conforme pode ser visto na Figura 13. O equipamento mede parâmetros como o ângulo que se está perfurando o solo, a velocidade de rotação da broca, temperatura do ambiente ao redor, fluxo da lama e vibrações do solo, parâmetros esses importantes para que a perfuração seja feita da maneira correta [6] .



Figura 13: Motor MWD realizando a perfuração curva [5]

Uma vez que a curva está finalizada, a perfuração ocorre na horizontal produzindo esta seção do poço, chamada de lateral, conforme pode ser visto na Figura 14: Perfuração horizontal do poço [5] .



Figura 14: Perfuração horizontal do poço [5]

Quando a distância perfurada na horizontal atinge o objetivo, o MWD é retirado, processo esse que pode ser visualizado na Figura 15 abaixo.



Figura 15: MWD sendo retirado do poço [5]

Agora o revestimento em aço é inserido em toda a extensão do poço, conforme a Figura 16,



Figura 16: Inserção do revestimento em aço [5]

O cimento é bombeado novamente pelo revestimento, conforme Figura 17, e para fora dele, de acordo com Figura 18.



Figura 17: Cimento é bombeado pelo revestimento de aço [5]

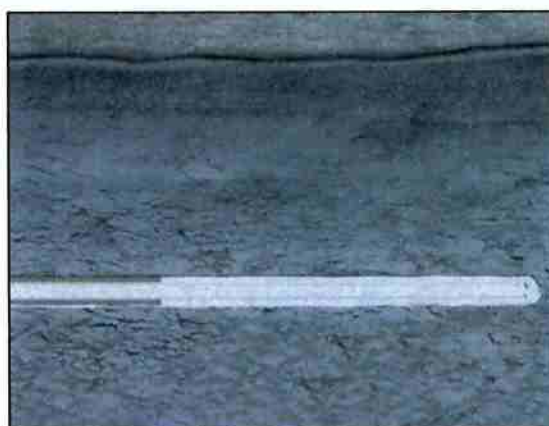


Figura 18: Cimento passando por fora do revestimento[5]



O cimento preenche toda a cavidade entre o revestimento e a rocha que foi perfurada protegendo permanentemente o poço e prevenindo que hidrocarbonetos ou outros fluidos migrem por de trás do revestimento (Figura 19). Esse cimento também protege as possíveis reservas aquíferas que existam naquela área da mesma forma que na seção vertical do poço. Com isso, termina-se a perfuração do poço.

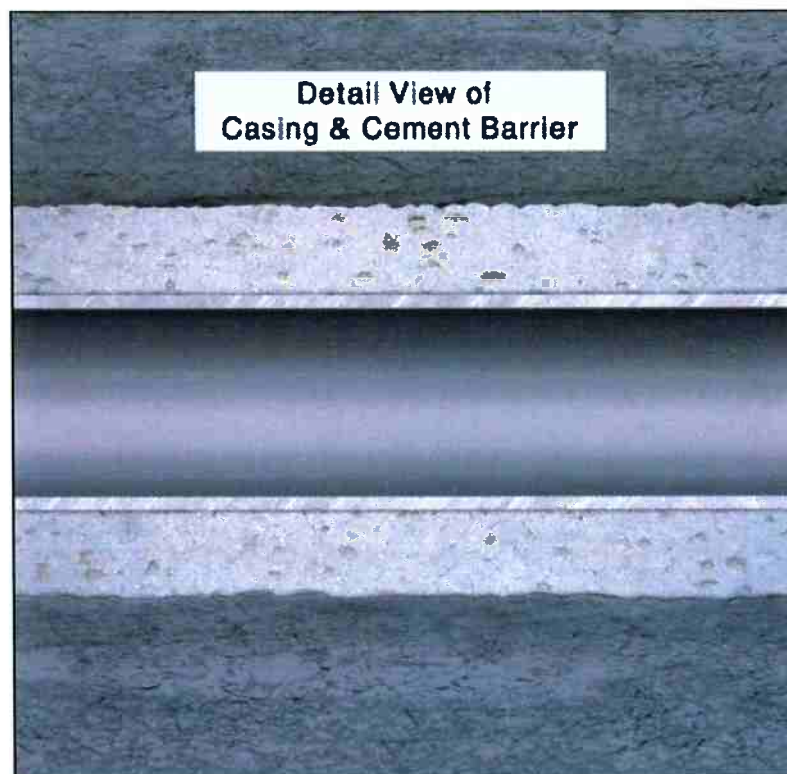


Figura 19: Detalhe da parede formada entre a rocha e o revestimento [5]

### 2.3. Fraturamento hidráulico

Fraturamento hidráulico é uma técnica de estimulação do poço no qual líquido é bombeado a alta pressão em uma fratura previamente feita na rocha do poço de forma que essa fratura se quebra formando muitas outras fraturas pela rocha, formando trincas que auxiliarão na extração.

Para que seja feito o fraturamento é necessária uma perfuração anterior de forma que se chegue na rocha e profundidade desejadas, conforme mostrado no item anterior.

Depois inicia-se o processo de fraturamento que promoverá viabilidade para que se comece a extração do material do poço.

Em um poço horizontal uma arma de perfuração (que pode ser visualizada na Figura 20) é carregada dentro do revestimento conforme mostrado na Figura 21 de forma que ela fique na seção desejada para que ocorra o fraturamento.



Figura 20: Modelo de arma de perfuração [5]

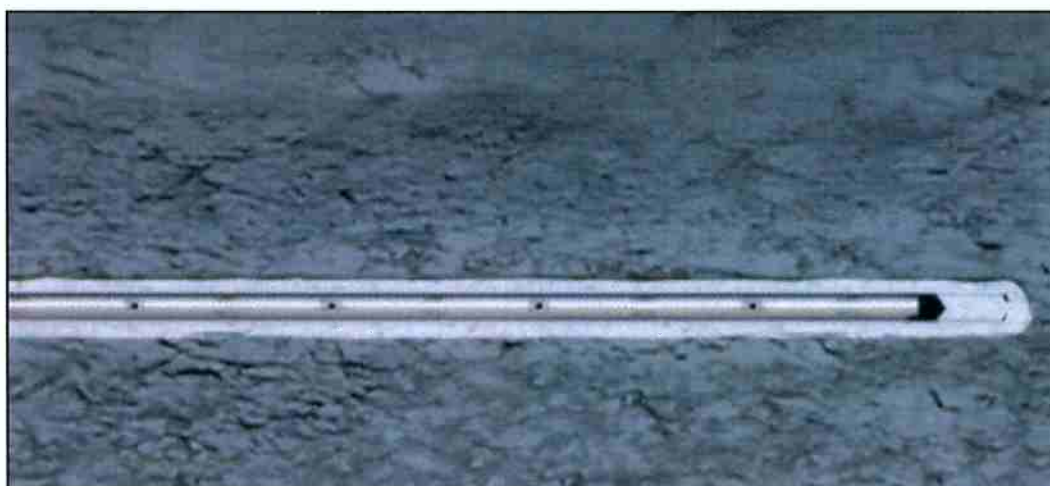


Figura 21: Arma de perfuração inserida no revestimento [5]

A arma então é disparada utilizando-se pressão aplicada, liberando a carga, gerando furos no revestimento e no cimento e também na formação rochosa em curta

distância, de acordo com a posição dos furos da arma [5] , conforme pode ser visto nas Figura 22 e Figura 23.



Figura 22: Disparo da arma [5]

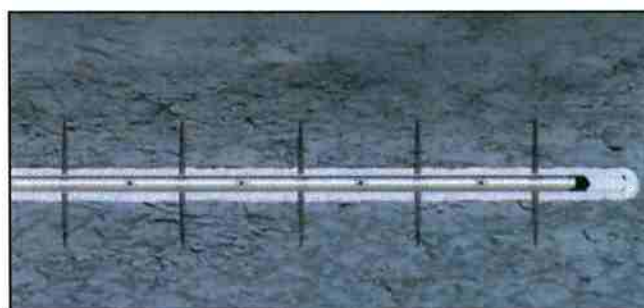


Figura 23: Furos provocados pelo disparo da arma [5]

A arma então é retirada do poço. Em seguida, porque a trinca é estreita ou porque está comprimida, o poço terá que ser hidráulicamente fraturado. Assim, água, areia e aditivos são bombeados pelo poço e pelo revestimento sob extremamente alta pressão, o que pode ser visualizado na Figura 24. Com isso, essa mistura é forçada para fora das perfurações e para dentro da rocha circundante e, devido à pressão, o xisto fratura em todas as direções a partir do ponto de origem de maneira a gerar inúmeras trincas, conforme pode ser visto na Figura 25 [5]

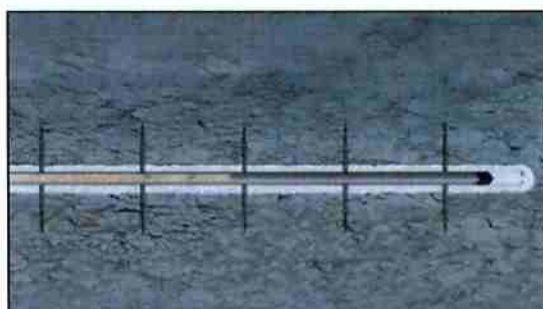


Figura 24: Bombeamento sob alta pressão de água, areia e aditivos [5]



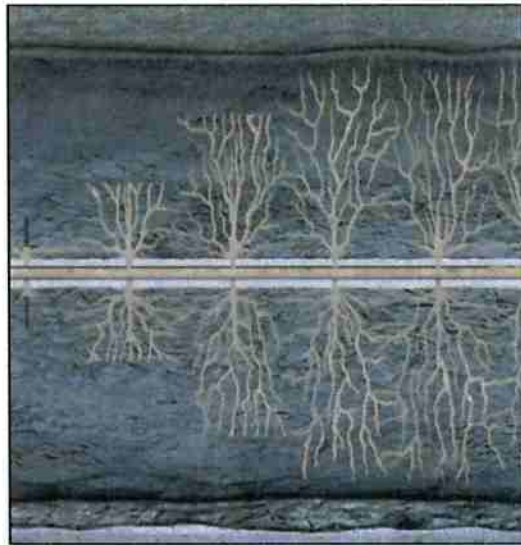


Figura 25: Fraturas causadas pelo fraturamento hidráulico [5]

As fraturas criam um canal navegável conectando as reservas ao poço e criando um fluxo conforme pode ser visto na Figura 26. Entretanto, há tensões nessas fraturas que causariam seu fechamento. Para impedir que isso aconteça coloca-se nos aditivos os propanes já previamente explicados de forma a manter as trincas abertas [5] .

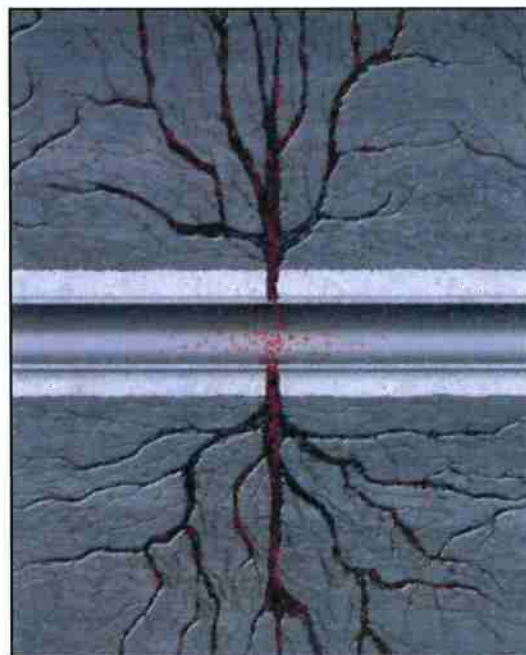


Figura 26: Fluxo gerado pelas trincas [5]

## 2.4. Geopolímeros

Na literatura existente sobre o assunto, as definições de geopolímero são parecidas. Joseph Davidovits do Institut Géopolymère foi o responsável em 1979 por introduzir a terminologia “geopolímero” na comunidade científica e suas primeiras definições.

PAIVA (2008) diz que:

Os geopolímeros são polímeros inorgânicos constituídos por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados alternadamente pelo compartilhamento de átomos de oxigênio. A carga negativa do alumínio no estado de coordenação IV deve ser balanceada por íons positivos, tais como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Os geopolímeros são considerados análogos das zeólitas, entretanto sua estrutura é amorfa ou semicristalina [...] Geopolímeros resultam da condensação polimérica de aluminosilicatos e silicatos alcalinos originando estruturas poliméricas tridimensionais.

De forma mais simples, geopolímeros são cadeias ou redes de moléculas minerais unidas por ligações covalentes [2] .

O processamento de aluminosilicatos e silico-aluminatos alcalinos fornece as matérias-primas para que ocorra a reação de geopolymerização. Esta é uma reação de extremo baixo custo, pois não exige temperaturas extremamente altas, gasto com combustíveis e plantas e equipamentos caros [8]

Existem 4 classes principais de geopolímeros [2] :

- Poli(siloxo) e derivados;
- Poli(sialato) e derivados;
- Polifosfatos e derivados;
- Geopolímeros organominerais.

Essas 4 classes foram introduzidas em 1979 com a terminologia de “geopolímero” por Joseph Davidovits, e suas estruturas podem ser vistas na Figura 27 abaixo.

Os geopolímeros baseados em metacaulim são do tipo poli(sialato-siloxo) [10]

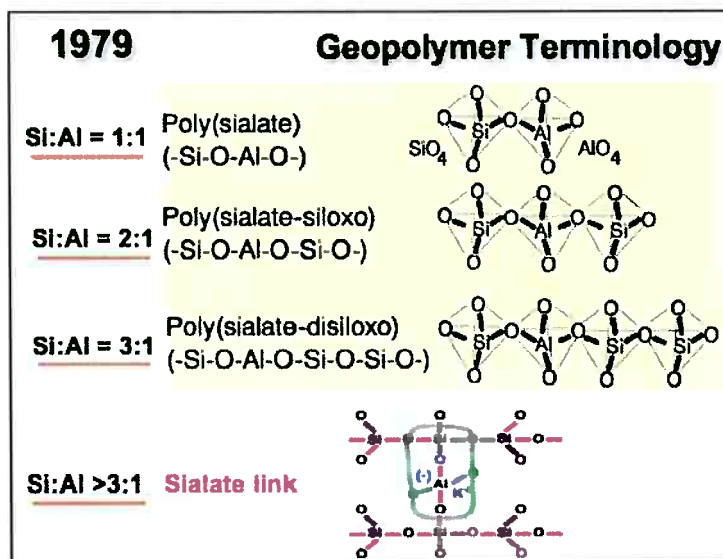


Figura 27: Classes de geopolímeros e suas estruturas, mostrando a proporção de silício e alumínio para cada classe [2]

#### 2.4.1. Processo de fabricação

Os geopolímeros são polímeros que são fabricados como os polímeros orgânicos, mas são GEO-polímeros, o que significa que são resistentes ao calor e ao fogo [2] .

O aluminossilicato caulinitico reage com NaOH em temperaturas entre 100 e 150°C e sofre uma policondensação para sodalita hidratada ou hidroxisodalita, formando o geopolímero [10] , conforme pode ser visto na Figura 28 abaixo em um processo análogo à policondensação de resinas fenólicas.

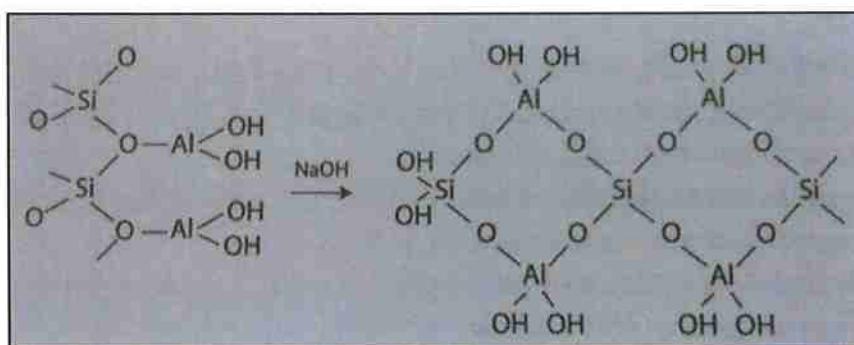


Figura 28: Policondensação da caulinita  $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$  [10]

No entanto, não se deseja obter o composto de sodalita, somente o tipo A de zeólita, que foi obtida por Howell em 1963 ao misturar caulim calcinado (metacaulim) ao invés da caulinita com as soluções de NaOH, prevenindo a formação da hidrosodalita [10].

Para a mistura reagente, o metacaulim é misturado à solução de NaOH e o ataque químico começa, conforme a Figura 29. Passado um período de tempo, as camadas começam a inchar e permitir a penetração de cátion menores como o  $\text{Na}^+$  e o  $\text{OH}^-$  nas partes internas e esses mesmos íons e os siloxonatos nas faces externas e cantos [10].

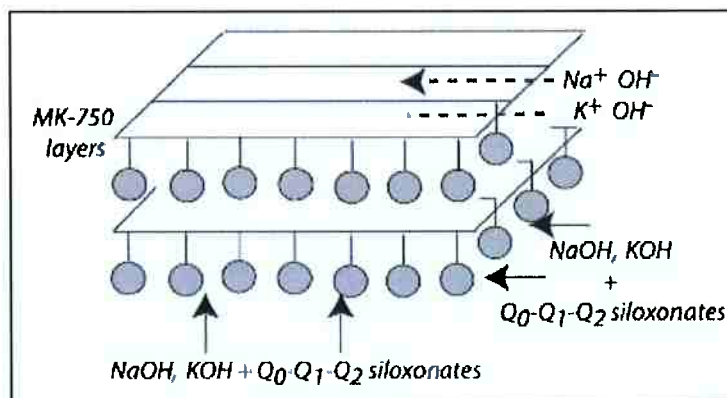


Figura 29: Representação esquemática do ataque químico nas partículas de metacaulim [10]

## 2.4.2. Propriedades dos geopolímeros

As propriedades dos geopolímeros dependem da sua configuração química e sua proporção entre os átomos de silício e alumínio. Proporções baixas de Si:Al (1:1 e 2:1) induzem a uma rede estrutural tridimensional enquanto que proporções altas (3:1, >3:1, 20:1 e 35:1) tendem a formar estruturas bidimensionais com ligações cruzadas, conforme pode ser visto na Figura 30 abaixo. As estruturas de proporções baixas são mais usadas em cimentos enquanto que as de alta proporção são utilizadas para selantes de indústria, na indústria aeronáutica e em compósitos de fibra de carbono [2] .

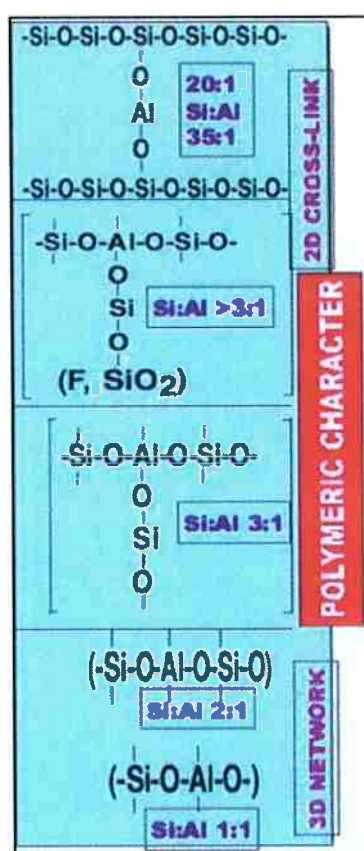


Figura 30: Estruturas formadas por diferentes proporções de Si:Al [2]

O geopolímero em questão nesse trabalho trata-se da produção com soda cáustica, do tipo (Na,K)-poli(sialato-siloxo) ((Na,K)-PSS ou (Na,K)-(Si-O-Al-O-Si-O)) que apresenta uma estrutura feita de três arranjos diferentes de silício (SiQ<sub>4</sub>(3Al), SiQ<sub>4</sub>(1Al), SiQ<sub>4</sub>(2Al)) e um arranjo de alumínio que é AlQ<sub>4</sub>(4Si) que faz as ligações cruzadas, como pode ser visto na Figura 31 abaixo.

Essa estrutura é teórica e trata-se de um modelo planar para a estrutura de poli(sialato-siloxo). Isso ocorre pois Na-PSS não é feito de uma única molécula polimérica, mas sim de uma mistura, uma solução sólida de ao menos dois geopolímeros bem definidos com diferentes proporções de Si:Al. Os métodos tradicionais de investigação como espectroscopia por ressonância magnética nuclear não são sofisticados o suficiente para detectar e separar essas macromoléculas diferentes. Atualmente pode-se utilizar de difração de raios X que são capazes de detectar cristalinidade quando o material é colocado a uma temperatura superior a 500°C que leva à evolução da cristalização no Na-PSS [10] .

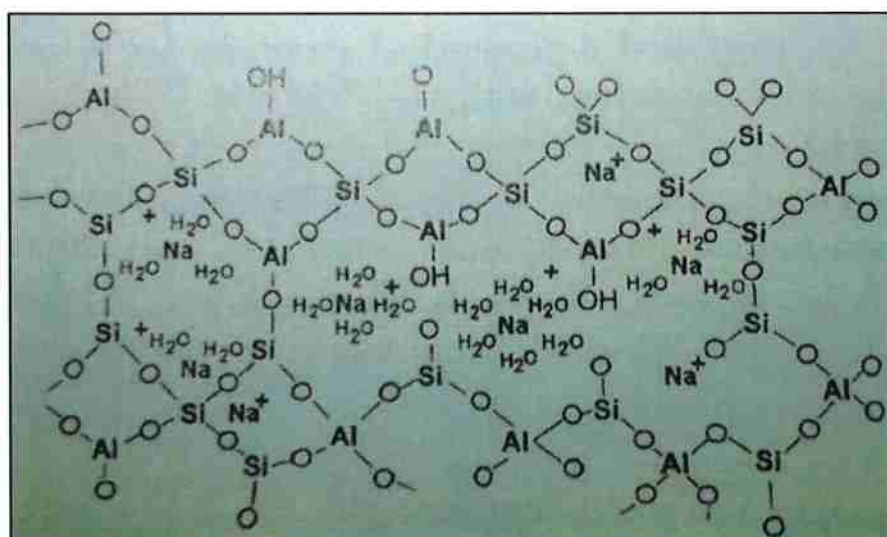


Figura 31: Estrutura teórica do Na-poli(sialato-siloxo) mostrando os 3 arranjos de silício e o arranjo de alumínio [2]

Em 2001, uma pesquisa de doutorado na França colocou o geopolímero baseado em metacaulim e soda em um tratamento térmico a 750°C e o teste de raios X identificou a presença de nefelina e albita e a análise de EDS mostrou que a proporção obtida foi Si:Al=2:1 conforme pode ser visto na Figura 32 abaixo [12] .

750°C	% at. O	% at. Na	% at. Al	% at. Si
Analysis 1	59.08	10.91	9.64	20.37
Analysis 2	58.68	11.11	9.64	20.57
Analysis 3	59.07	10.91	9.63	20.39

Figura 32: Análise EDS para Na-PSS depois de tratamento térmico a 750°C [12]

Sobre a formação da ligação Al-O-Al em geopolímeros, tem-se que o princípio de evasão do alumínio de Loewenstein diz que quando dois tetraedros são ligados por uma ponte de oxigênio, o alumínio pode ocupar somente um deles e, portanto, não há como se ter pontes de Al-O-Al e, na ausência dessas ligações, o meio de cada átomo de Al é Al(4Si). No entanto, o princípio foi contrariado pelo pesquisador J. van Deveter em 2007 que mostrou e comprovou um mecanismo envolvendo a sequência Al-O-Al-OH e o mecanismo de geopolimerização proposto envolvendo a sequência Al-O-Al pode ser visto na Figura 33 abaixo [10] .

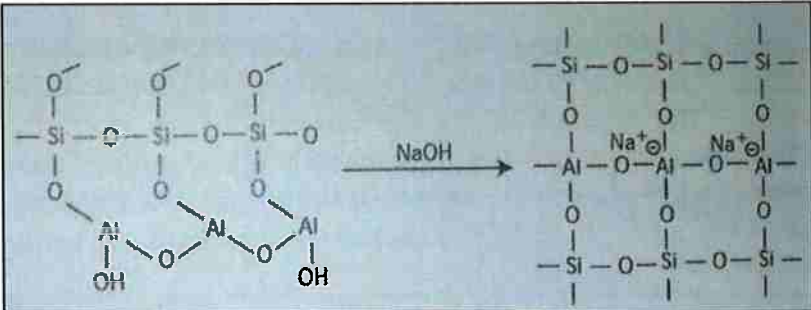


Figura 33: Geopolimerização da estrutura Al-O-Al contrariando o princípio de Loewenstein [10]

A identificação das ligações Al-O-Al em geopolímeros foi confirmada em uma espectroscopia por ressonância magnética nuclear por rotação do ângulo mágico como pode ser visto na Figura 34 abaixo [10] . Essa ligação ocorre em geopolímeros de poli(sialato) com proporções Si:Al=1:1 resultantes da geopolimerização do metacaulim com NaOH [13] .

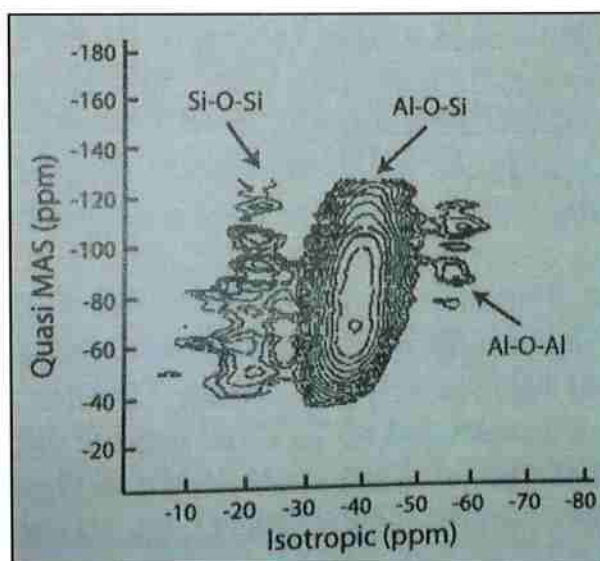


Figura 34: Espectro MAS-NMR de geopolímero sódico com Si:Al=1,15 mostrando a existência de ligações do tipo Al-O-Al [13]



### 3. MÉTODOS

#### 3.1. Determinação das concentrações de soluções e proporção da mistura metacaulim + solução

Para os experimentos de produção de geopolímero foram definidas cinco concentrações para as soluções de NaOH. As cinco concentrações escolhidas foram 5M, 7,5M, 10M, 12,5M e 15M.

As soluções foram escolhidas com base nos trabalhos do Laboratório de Moagem de Alta Energia, Materiais de Carbono e Compósitos (LM<sup>2</sup>C<sup>2</sup>) desenvolvidos por Damião Carvalho Pereira que concluiu que soluções de NaOH com as concentrações entre 10M e 15M são as que favorecem a formação dos geopolímeros com uma boa resistência mecânica com base em suas referências bibliográficas. Além disso, o trabalho que está sendo desenvolvido por Vitor Polezi Pesce de Campos mostrou que uma proporção 70% de metacaulim com 30% de solução é a melhor combinação a se usar. Uma quantidade inferior à ideal de sódio na mistura leva à incapacidade de se terminar a reação de formação do geopolímero e não apresentaria resistência mecânica suficiente, enquanto que uma quantidade superior à ideal levaria à diminuição da resistência à corrosão do propante (pois o sódio é corroído pelo ácido fluorídrico (HF) usado em testes de corrosão). Como tem de se pensar tanto em resistência mecânica quanto em corrosão no que se refere à utilização de geopolímeros, dado que eles necessitam aguentar não somente a pressão que existe nas camadas em que são utilizados, mas também um ambiente aquoso corrosivo, escolheu-se utilizar os padrões que mais se adequavam a essas necessidades de forma que fosse possível avaliar a influência da concentração de sódio utilizada (via variação da molaridade das soluções) nas propriedades desse propante cerâmico sintético.

Ambos os trabalhos do Damião e do Vitor estão em andamento no laboratório e servirão em seus mestrado e no doutorado, respectivamente.

### 3.2. Análise de diagrama ternário para determinar características do processo de produção do geopolímero

Para a produção de propantes cerâmicos sintéticos à base de geopolímero foram usados metacaulim (Metacaulim HP ULTRA da empresa Metacaulim do Brasil) e soluções de hidróxido de sódio (NaOH) que são compostos mais utilizados para isso de acordo com a pesquisa feita na referência bibliográfica.

A composição do metacaulim utilizado pode ser visto na Tabela 1 abaixo. Ao se observar a composição química do metacaulim, percebe-se que ele é composto basicamente de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) conforme esperado devido ao fato de ser originado de um argilomineral.

Tabela 1: Composição e propriedades físico-químicas do Metacaulim HP Ultra utilizado nos experimentos [9]

Propriedades Físico-Químicas	Valores típicos	Valores limites (NBR 15.894)
$\text{SiO}_2$	57%	44% a 65%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	34%	32% a 46%
$\text{CaO} + \text{MgO}$	<0,1%	<1,5%
$\text{SO}_3$	<0,1%	<1%
$\text{Na}_2\text{O}$	<0,1%	<0,5%
Equivalente $\text{M}_2\text{O}$	<1,5%	<1,5%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2%	-
$\text{TiO}_2$	1,5%	-
Massa específica	2,56kg/dm <sup>3</sup>	-

Considerando-se que a mistura para a produção do geopolímero envolverá essa composição misturada com uma solução de NaOH, pode-se utilizar um diagrama ternário para estudar as temperaturas de reação, de sinterização, que fases serão formadas a que temperaturas e a composição final do propante. Para isso, é necessário um diagrama ternário que envolva os três elementos principais da mistura (Si, Al e Na). Assim, utiliza-se o diagrama ternário  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$  que pode ser visto na Figura 35 abaixo:

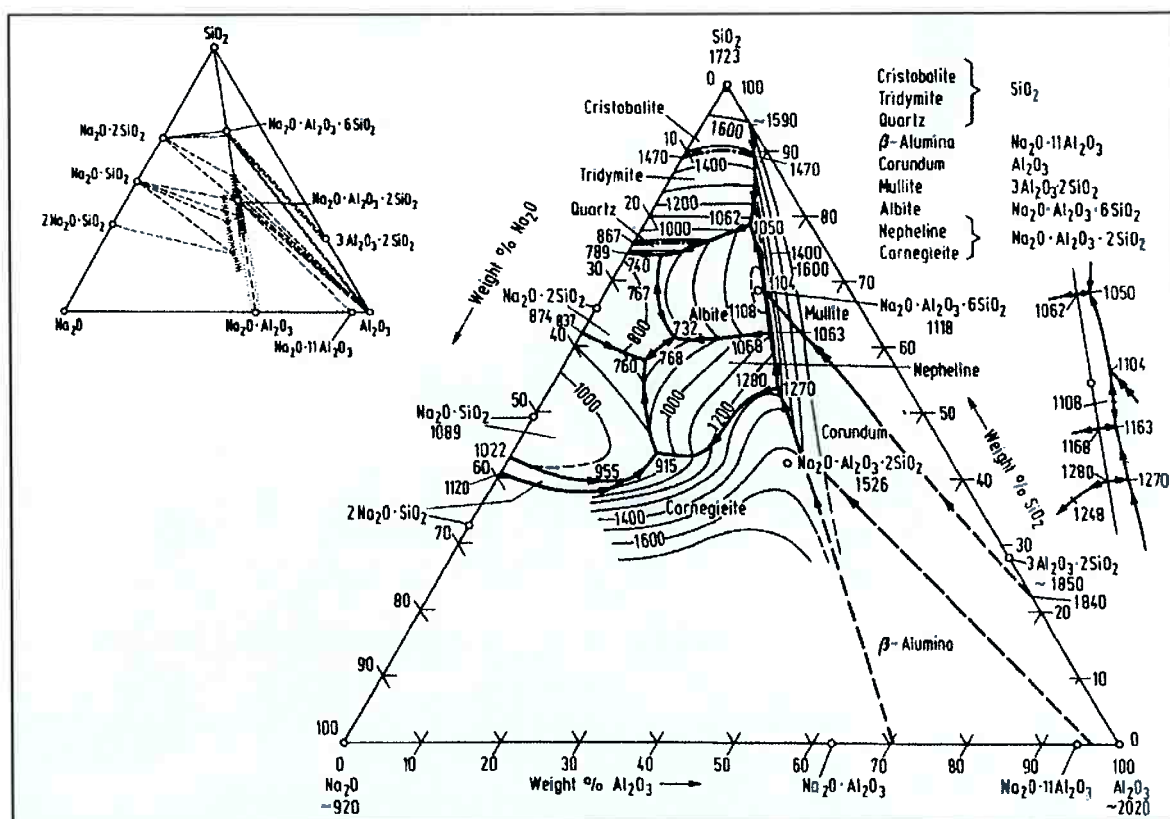


Figura 35: Superfície *liquidus* e relações de compatibilidade no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$  de Muan Osborn de acordo com resultados experimentais de Schairer Bowen, Foster De Pablo-Galan e Galakhov [10]

Para poder estudar o diagrama e determinar os fatores mencionados acima, também há a necessidade de se conhecer a concentração da solução de NaOH que será utilizada nos experimentos e as concentrações correspondentes de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nos experimentos são utilizadas 5 concentrações diferentes de soluções de NaOH: 5M, 7,5M, 10M, 12,5M e 15M (todas as porcentagens referem-se a quantidade de NaOH presente em água destilada, a molaridade da solução) como visto no item anterior. Para calcular qual a porcentagem presente de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , foi utilizado um cálculo de proporção.

Dessa forma, foram necessárias 5 análises do diagrama, uma para cada concentração da solução de NaOH, como podem ser vistas em seguida.

### 3.2.1. Cálculo de proporção

O cálculo de proporção serve para, a partir da molaridade e volume da solução utilizada determinar a porcentagem na amostra de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para que se possa analisar o diagrama ternário.

#### 3.2.1.1. Cálculo para as amostras feitas com solução 5M

Para o preparo de uma solução 5M e sabendo que a massa molar de NaOH é 39,997 g/mol, tem-se:

$$\frac{5\text{mols}}{1\text{L}} = \frac{5 \cdot 39,997}{1\text{L}} = \frac{199,985\text{g de NaOH}}{1\text{L de solução}}$$

Portanto, em 1L de solução, há 199,985g de NaOH. Agora como foram produzidos 0,2L de solução, tem-se que:

$$\frac{0,2\text{L} \cdot 199,985\text{g}}{1\text{L}} = 39,997\text{g}$$

Agora, cada amostra preparada terá 50g que serão divididas depois para a produção de briquetes cilíndricos. Para obedecer à proporção metacaulim:solução=70:30 estabelecida no item 3.1, conclui-se que serão utilizados 35g de metacaulim e 15g de solução para cada tipo de amostra. Assim, pode-se fazer a regressão linear abaixo:

$$200\text{g de solução} - 39,997\text{g de NaOH}$$

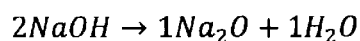
$$15\text{g de solução} - x\text{g de NaOH}$$

E, com isso, conclui-se que:

$$x = \frac{15 \cdot 39,997}{200} = 2,999 \cong 3\text{g de NaOH}$$

Assim, serão colocados o equivalente a 3g de NaOH em 35g de metacaulim.

Agora deve-se considerar a reação abaixo para poder calcular a quantidade de  $\text{Na}_2\text{O}$  na amostra:



Utilizando-se de regressão linear novamente e sabendo que a massa molar do  $\text{Na}_2\text{O}$  é 61,9789g:

$$2.39,997g \text{ de } \text{NaOH} - 61,9789g \text{ de } \text{Na}_2\text{O}$$

$$3g \text{ de } \text{NaOH} - y g \text{ de } \text{Na}_2\text{O}$$

Calculando por fim o valor de y:

$$y = \frac{3.61,9789}{2.39,997} = 2,324 \cong 2,32g \text{ de } \text{Na}_2\text{O}$$

Assim, a massa total de metacaulim+ $\text{Na}_2\text{O}$  será:

$$Massatotal = M_{\text{metacaulim}} + M_{\text{Na}_2\text{O}} = 35g + 2,32g = 37,32g$$

Por fim, com uma última regressão linear, descobre-se a porcentagem de cada um dos elementos:

$$\%Metacaulim = \frac{35}{37,32} \cdot 100 = 93,783 \cong 93,8\%$$

$$\%\text{Na}_2\text{O} = \frac{2,32}{37,32} \cdot 100 = 6,216 \cong 6,2\%$$

Determinada a porcentagem de  $\text{Na}_2\text{O}$ , ainda falta determinar a porcentagem de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  para poder analisar o diagrama ternário que envolve esses três compostos.

A partir da Tabela 1, pode-se ver que a porcentagem de  $\text{SiO}_2$  contida no metacaulim é de 57% e a de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é 34%. Como todos os outros componentes estão presentes em quantidade abaixo de 0,1%, pode-se aproximar as quantidades de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e de  $\text{SiO}_2$  como se fossem 100% do metacaulim para fins de análise. Assim, com mais uma regressão linear:

$$57\% + 34\% - 100\%$$

$$57\% - z\% \text{ (porcentagem de } \text{SiO}_2\text{)}$$

E fazendo o cálculo chega-se a:

$$z = \frac{57.100}{57 + 34} = 62,64\% \text{ de } \text{SiO}_2$$

Por fim:

$$\%\text{Al}_2\text{O}_3 = 100 - 6,2 - 62,64 = 31,16\%$$

### 3.2.1.2. Cálculo para as amostras feitas com solução 7,5M

Utilizando-se de cálculos análogos aos realizados para a solução de 5M que podem ser vistos em detalhe no APÊNDICE A – Cálculos de proporção para a solução 7,5M foram obtidos as seguintes proporções:

- $\%Na_2O = 11,4\%$ ;
- $\%SiO_2 = 62,64\%$ ;
- $\%Al_2O_3 = 25,96\%$ .

### 3.2.1.3. Cálculo para as amostras feitas com solução 10M

Utilizando-se de cálculos análogos aos realizados para a solução de 5M que podem ser vistos em detalhe no APÊNDICE B – Cálculos de proporção para a solução 10M foram obtidos as seguintes proporções:

- $\%Na_2O = 11,7\%$ ;
- $\%SiO_2 = 62,64\%$ ;
- $\%Al_2O_3 = 25,66\%$ .

### 3.2.1.4. Cálculo para as amostras feitas com solução 12,5M

Utilizando-se de cálculos análogos aos realizados para a solução de 5M que podem ser vistos em detalhe no APÊNDICE C – Cálculos de proporção para a solução 12,5M foram obtidos as seguintes proporções:

- $\%Na_2O = 14,2\%$ ;
- $\%SiO_2 = 62,64\%$ ;
- $\%Al_2O_3 = 23,16\%$ .

### 3.2.1.5. Cálculo para as amostras feitas com solução 15M

Utilizando-se de cálculos análogos aos realizados para a solução de 5M que podem ser vistos em detalhe no APÊNDICE D – Cálculos de proporção para a solução 15M foram obtidos as seguintes proporções:

- $\%Na_2O = 16,6\%$ ;
- $\%SiO_2 = 62,64\%$ ;
- $\%Al_2O_3 = 20,76\%$ .

### 3.2.2. Análise para a solução de 5M

Para se iniciar a análise, deve-se determinar qual a primeira fase a se precipitar a partir da mistura líquida dos componentes. Para isso, traçam-se linhas no gráfico referentes às concentrações de cada um dos três óxidos.

As porcentagens obtidas nesse caso foram:

- $Na_2O$ : 6,2%
- $Al_2O_3$ : 31,16%
- $SiO_2$ : 62,64%

Assim, neste caso é obtido o seguinte resultado:





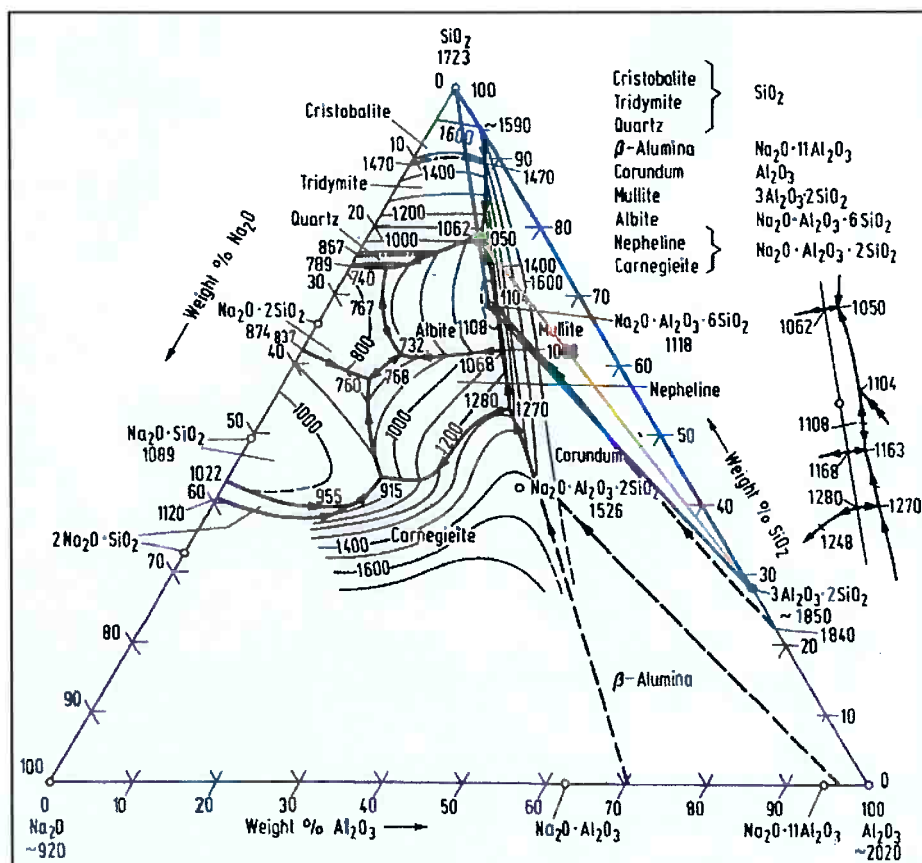


Figura 37: Segunda etapa de análise para as amostras feitas com solução 5M que mostra o triângulo de Alkemade (em azul) e determina o ponto triplo final (composição final) (em verde)

Nesse caso, o triângulo de Alkemade é determinado pelos vértices de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), albita ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) e pela mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). O triângulo de Alkemade determina qual o ponto final da solidificação observando-se a *tie-line* que o material segue (em que ponto a linha laranja encontra uma curva de cristalização). Esse ponto está destacado em verde na Figura 37. Nesse caso, pode-se ver que a uma temperatura de  $1050^\circ\text{C}$  ter-se-á as fases quartzo, mulita e albita, conforme pode ser visto na Figura 38.

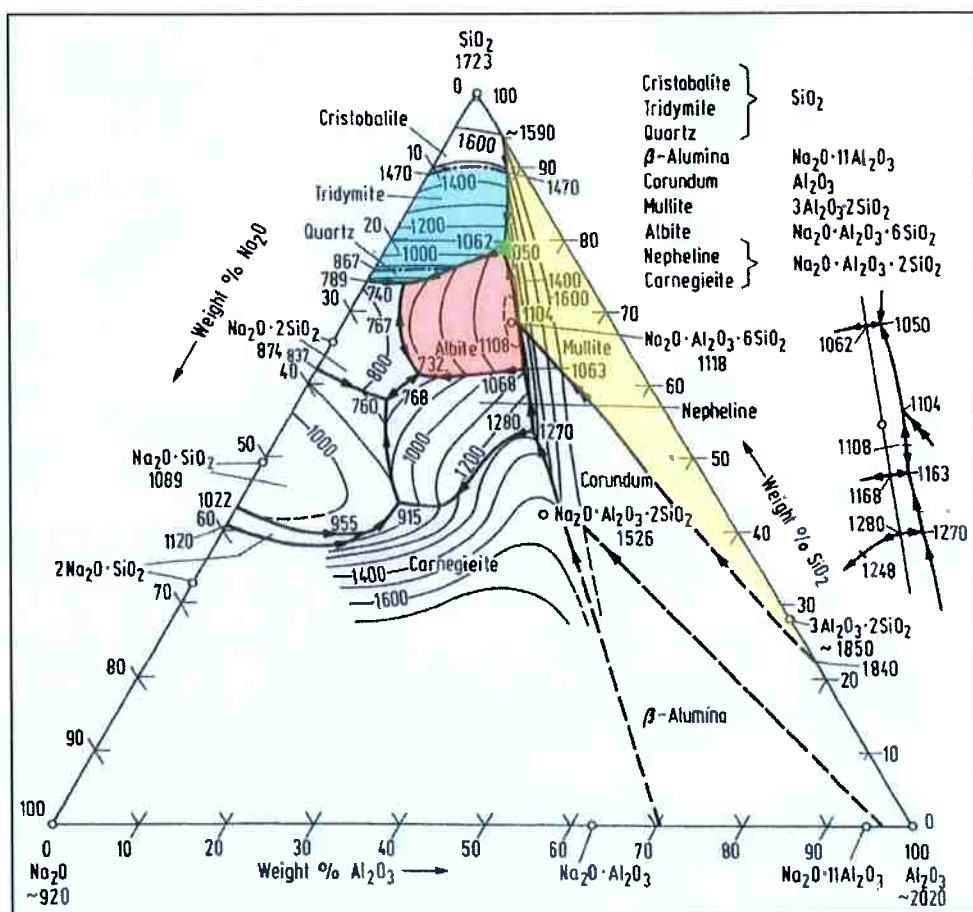


Figura 38: Etapa final de análise para as amostras feitas com solução 5M mostrando as fases finais que serão obtidas ao final do processo de produção

### 3.2.3. Análise para a solução de 7,5M

Análoga à análise feita para as amostras feitas com a solução 5M, foi feita a mesma análise para as amostras feitas com a solução 7,5M.

As porcentagens obtidas nesse caso foram:

- $\text{Na}_2\text{O}$ : 11,4%
- $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 25,96%
- $\text{SiO}_2$ : 62,64%

Assim, neste caso é obtido o seguinte resultado:

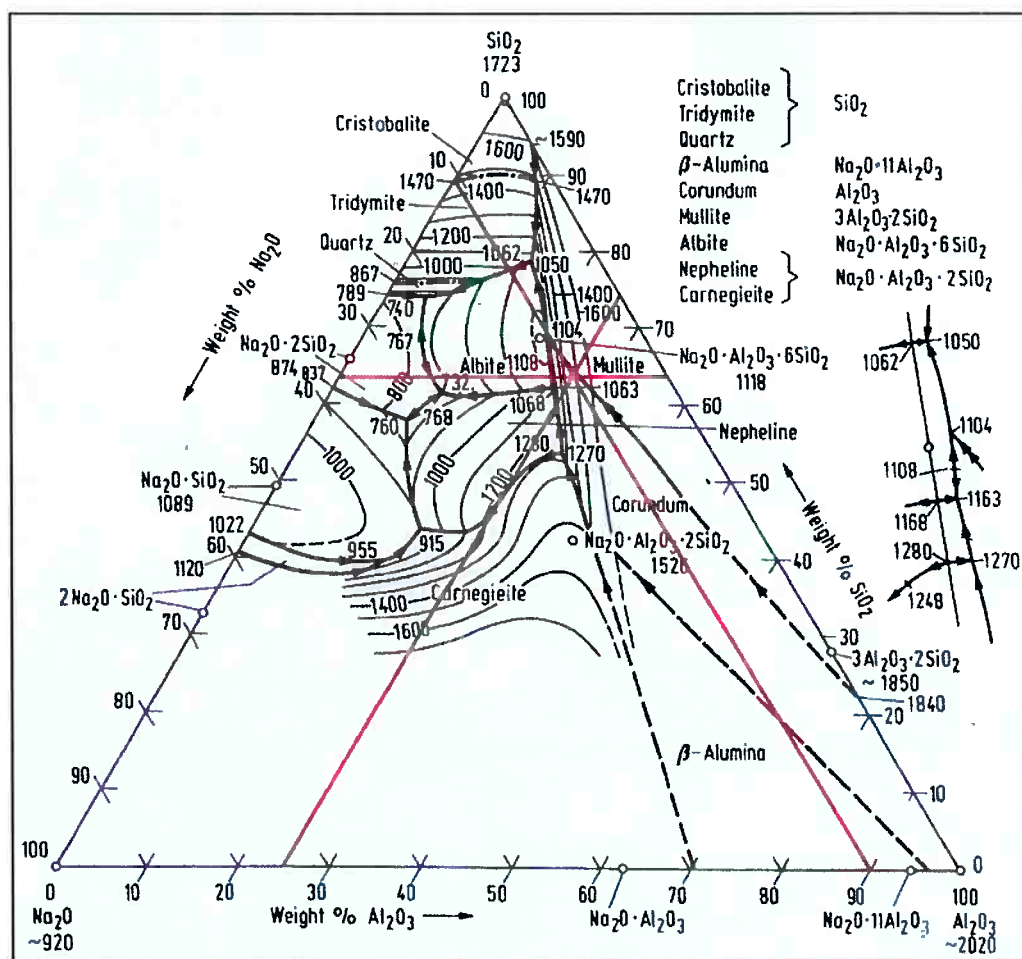


Figura 39: Primeira etapa de análise das amostras feitas com solução 7,5M, mostrando as retas de composição percentual de cada componente e o ponto em comum entre eles

Pela Figura 39, pode-se concluir que o primeiro cristal a ser formado é o coríndon (campo de fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que seria formado a uma temperatura de, aproximadamente,  $1250^\circ\text{C}$ .

Determinado o triângulo ao qual o ponto pertence, traça-se uma reta a partir do vértice contido nesse triângulo até o ponto inicial obtido para ver em qual das linhas de calha o processo vai seguir. Isso vai determinar qual o triângulo de Alkemade que representa o processo dessa amostra. Isso pode ser visto na Figura 40 abaixo.

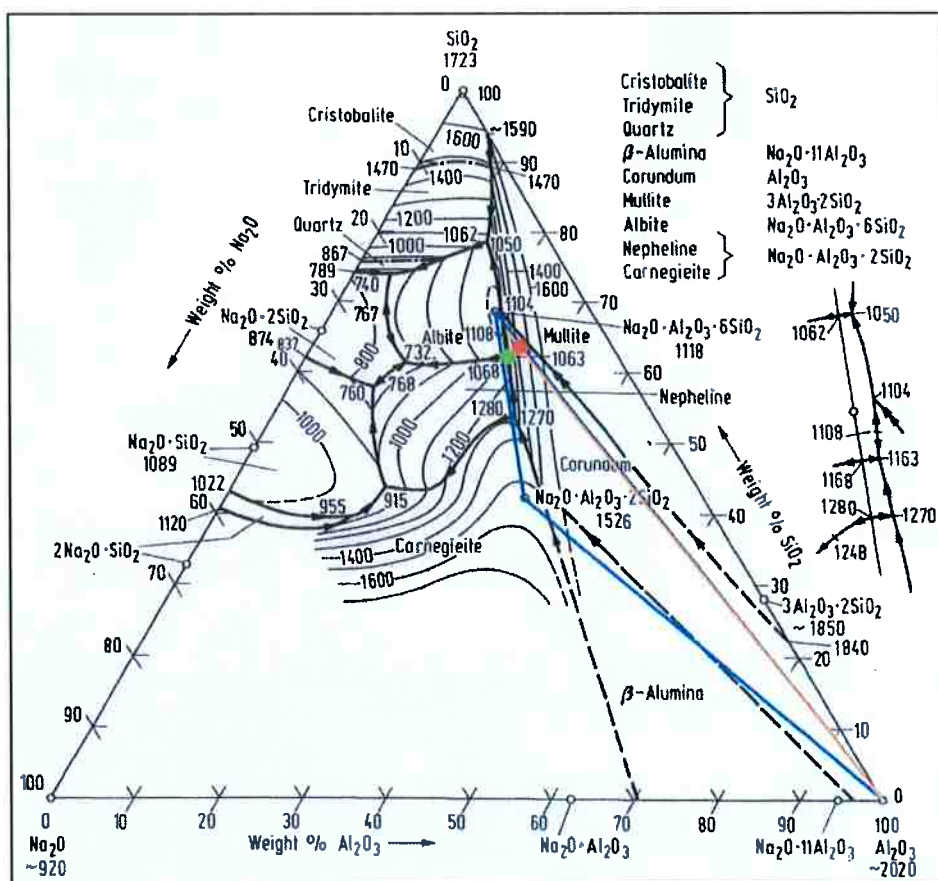


Figura 40: Segunda etapa de análise para as amostras feitas com solução 7,5M que mostra o triângulo de Alkemade (em azul) e determina o ponto triplo final (composição final) (em verde)

Nesse caso, o triângulo de Alkemade é determinado pelos vértices de carnegieita ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), albita ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) e pelo coríndon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). O triângulo de Alkemade determina qual o ponto final da solidificação observando-se a *tie-line* que o material segue (em que ponto a linha laranja encontra uma curva de cristalização). Esse ponto está destacado em verde na Figura 40. Nesse caso, pode-se ver que a uma temperatura de  $1063^\circ\text{C}$  ter-se-á as fases albita, nefelina e coríndon, conforme pode ser visto na Figura 41.

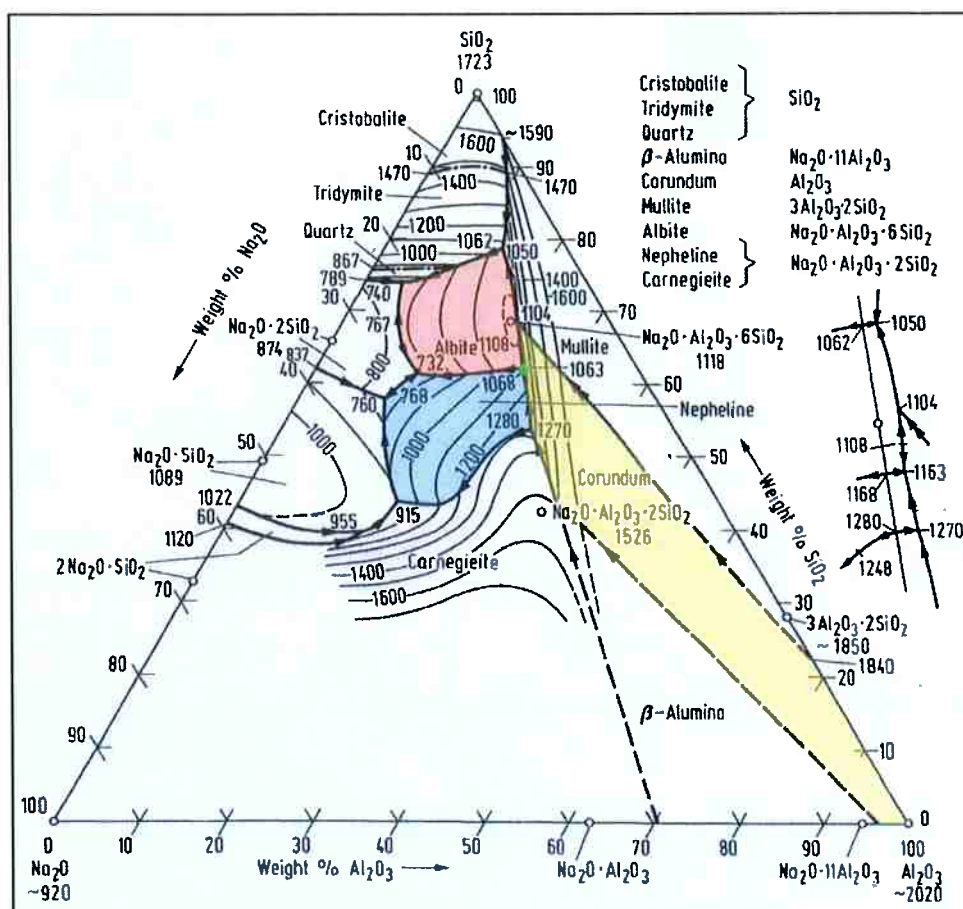


Figura 41: Etapa final de análise para as amostras feitas com solução 7,5M mostrando as fases finais que serão obtidas ao final do processo de produção

### 3.2.4. Análise para a solução de 10M

Análoga à análise feita para as amostras feitas com a solução 5M, foi feita a mesma análise para as amostras feitas com a solução 10M.

As porcentagens obtidas nesse caso foram:

- $\text{Na}_2\text{O}$ : 11,7%
- $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 25,66%
- $\text{SiO}_2$ : 62,64%

Assim, neste caso é obtido o seguinte resultado:

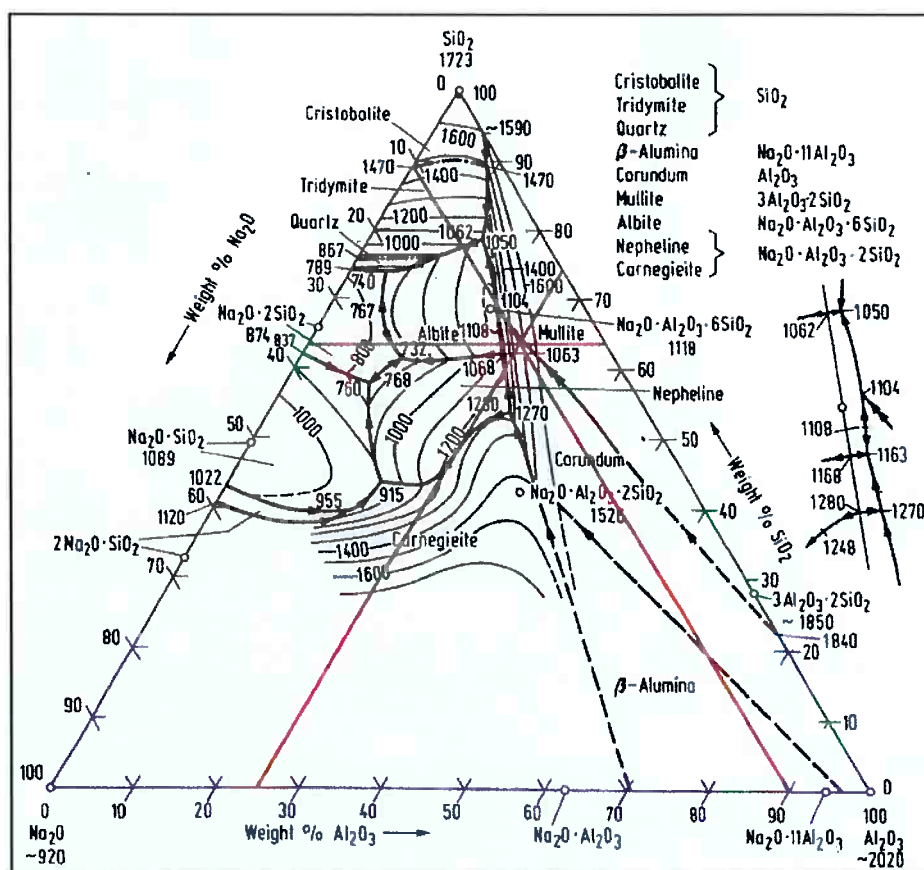


Figura 42: Primeira etapa de análise das amostras feitas com solução 10M, mostrando as retas de composição percentual de cada componente e o ponto em comum entre eles

Pela Figura 42, pode-se concluir que o primeiro cristal a ser formado é o coríndon (campo de fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que seria formado a uma temperatura de, aproximadamente,  $1250^\circ\text{C}$ .

Determinado o triângulo ao qual o ponto pertence, traça-se uma reta a partir do vértice contido nesse triângulo até o ponto inicial obtido para ver em qual das linhas de calha o processo vai seguir. Isso vai determinar qual o triângulo de Alkemade que representa o processo dessa amostra. Isso pode ser visto na Figura 43 abaixo.



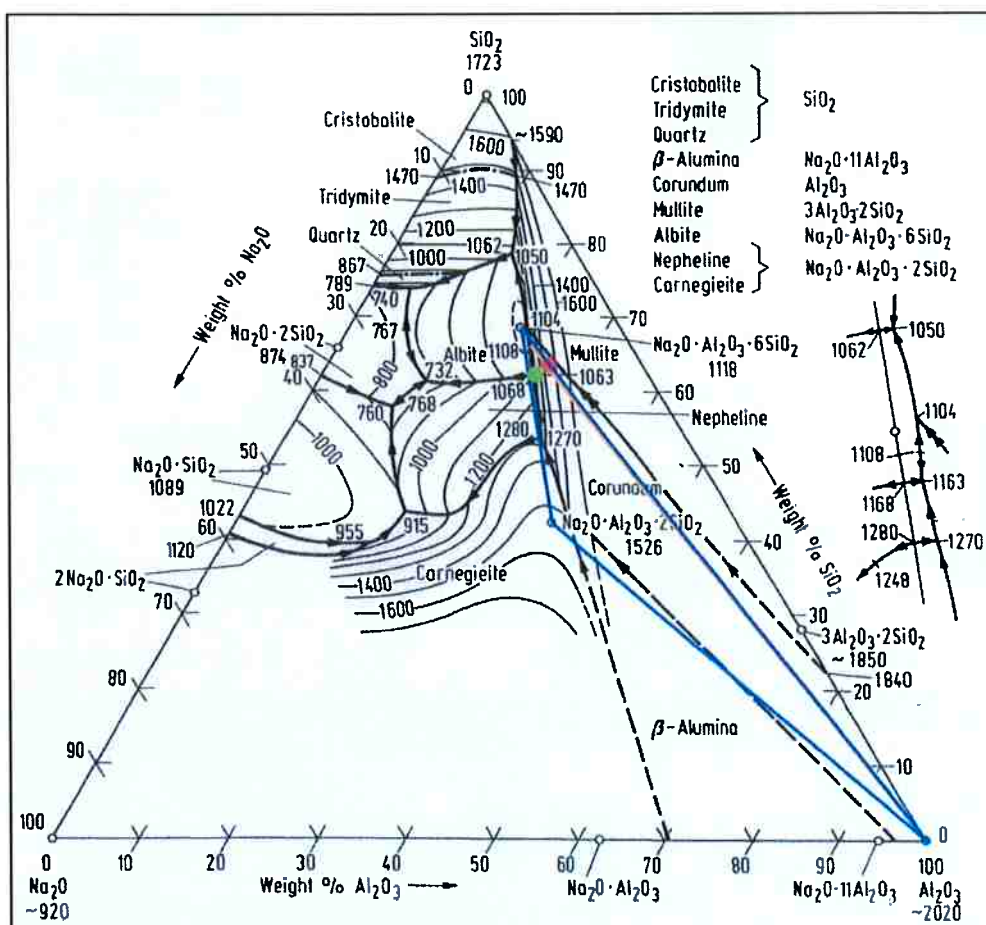


Figura 43: Segunda etapa de análise para as amostras feitas com solução 10M que mostra o triângulo de Alkemade (em azul) e determina o ponto triplo final (composição final) (em verde)

Nesse caso, o triângulo de Alkemade é determinado pelos vértices de carnegieita ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), albita ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) e pelo coríndon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). O triângulo de Alkemade determina qual o ponto final da solidificação observando-se a *tie-line* que o material segue (em que ponto a linha laranja encontra uma curva de cristalização). Esse ponto está destacado em verde na Figura 40. Nesse caso, pode-se ver que a uma temperatura de 1063°C ter-se-á as fases albita, nefelina e coríndon, conforme pode ser visto na Figura 44.

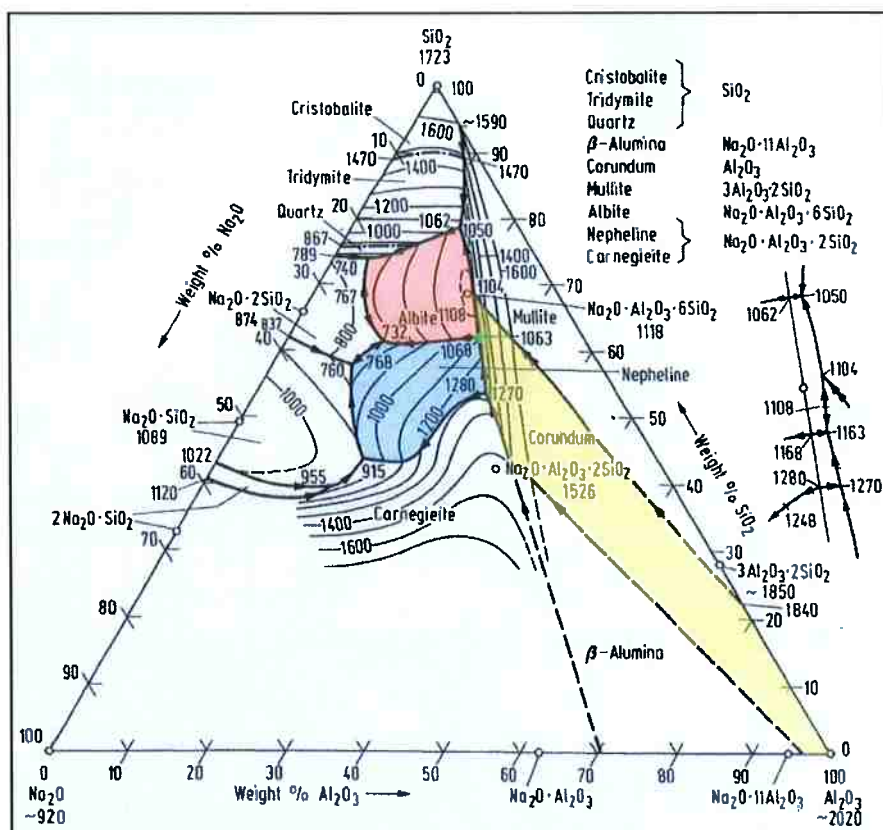


Figura 44: Etapa final de análise para as amostras feitas com solução 10M mostrando as fases finais que serão obtidas ao final do processo de produção

### 3.2.5. Análise para a solução de 12,5M

Análoga à análise feita para as amostras feitas com a solução 5M, foi feita a mesma análise para as amostras feitas com a solução 12,5M.

As porcentagens obtidas nesse caso foram:

- Na<sub>2</sub>O: 14,2%
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 23,16%
- SiO<sub>2</sub>: 62,64%

Assim, neste caso é obtido o seguinte resultado:



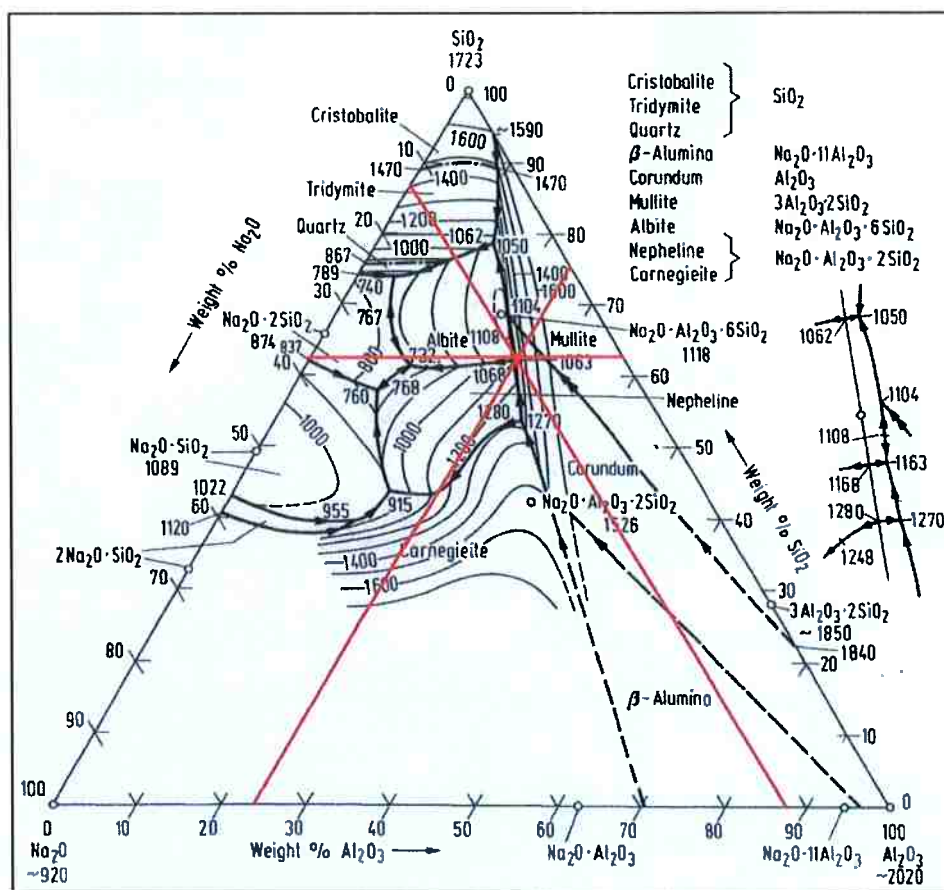


Figura 45: Primeira etapa de análise das amostras feitas com solução 12,5M, mostrando as retas de composição percentual de cada componente e o ponto em comum entre eles

Pela Figura 45, pode-se concluir que o primeiro cristal a ser formado é o coríndon (campo de fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que seria formado a uma temperatura de, aproximadamente,  $1050^\circ\text{C}$ .

Determinado o triângulo ao qual o ponto pertence, traça-se uma reta a partir do vértice contido nesse triângulo até o ponto inicial obtido para ver em qual das linhas de calha o processo vai seguir. Isso vai determinar qual o triângulo de Alkemade que representa o processo dessa amostra. Isso pode ser visto na Figura 46 abaixo.

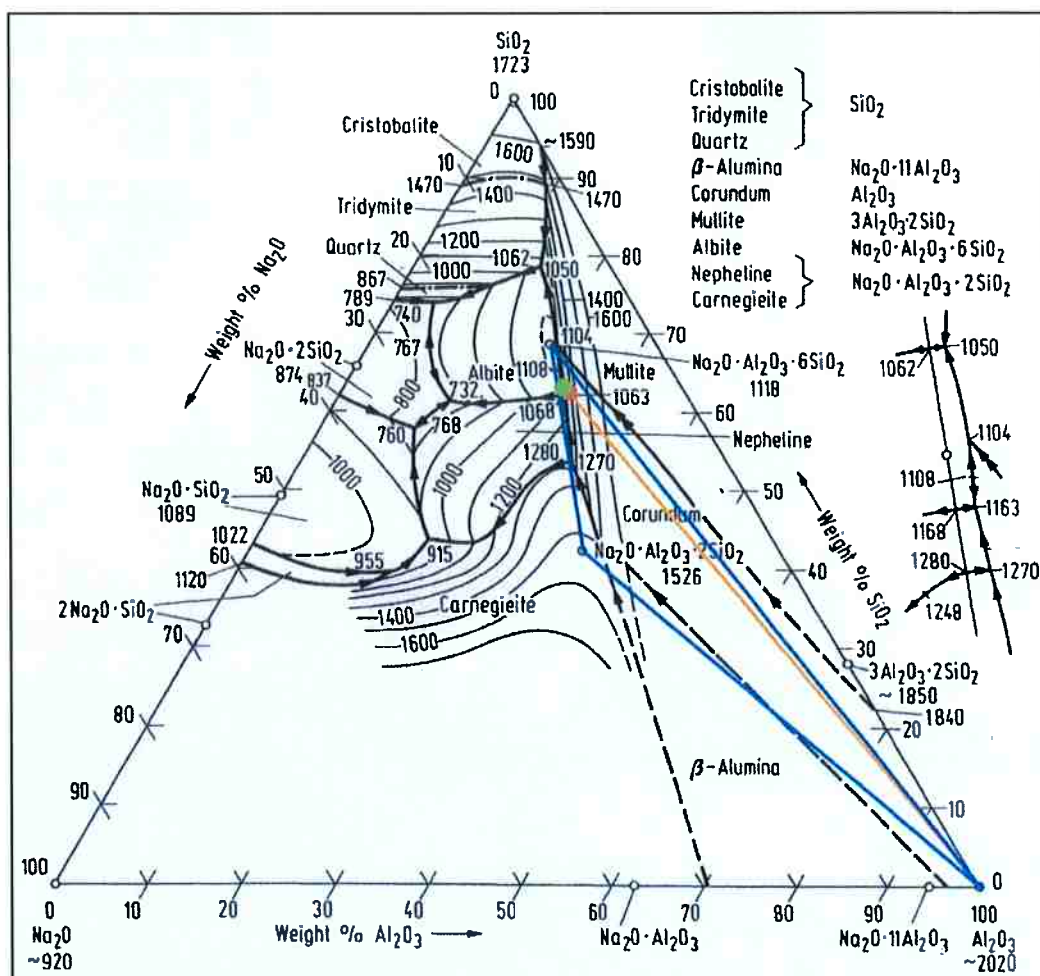


Figura 46: Segunda etapa de análise para as amostras feitas com solução 12,5M que mostra o triângulo de Alkemade (em azul) e determina o ponto triplo final (composição final) (em verde)

Nesse caso, o triângulo de Alkemade é determinado pelos vértices de carnegieita ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), albita ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) e pelo coríndon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). O triângulo de Alkemade determina qual o ponto final da solidificação observando-se a *tie-line* que o material segue (em que ponto a linha laranja encontra uma curva de cristalização). Esse ponto está destacado em verde na Figura 46. Nesse caso, pode-se ver que a uma temperatura de 1063°C ter-se-á as fases albita, nefelina e coríndon, conforme pode ser visto na Figura 47.

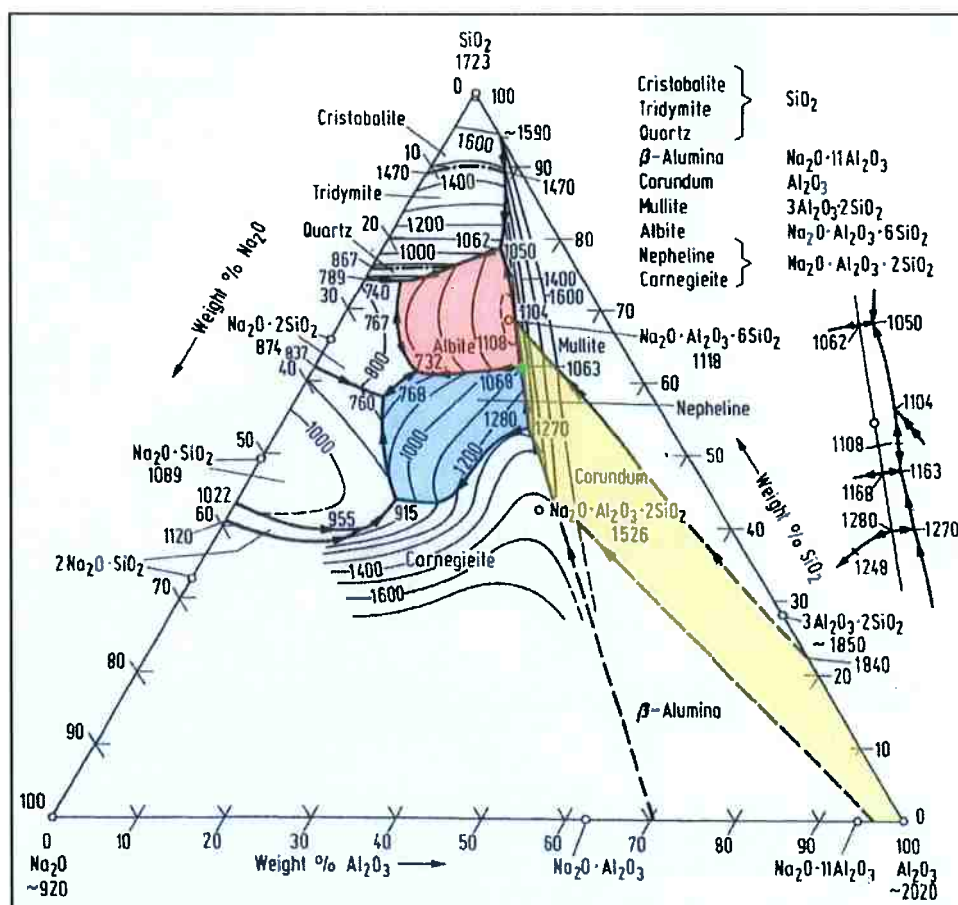


Figura 47: Etapa final de análise para as amostras feitas com solução 12,5M mostrando as fases finais que serão obtidas ao final do processo de produção

### 3.2.6. Análise para a solução de 15M

Análoga à análise feita para as amostras feitas com a solução 5M, foi feita a mesma análise para as amostras feitas com a solução 15M.

As porcentagens obtidas nesse caso foram:

- Na<sub>2</sub>O: 16,6%
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 20,76%
- SiO<sub>2</sub>: 62,64%

Assim, neste caso é obtido o seguinte resultado:

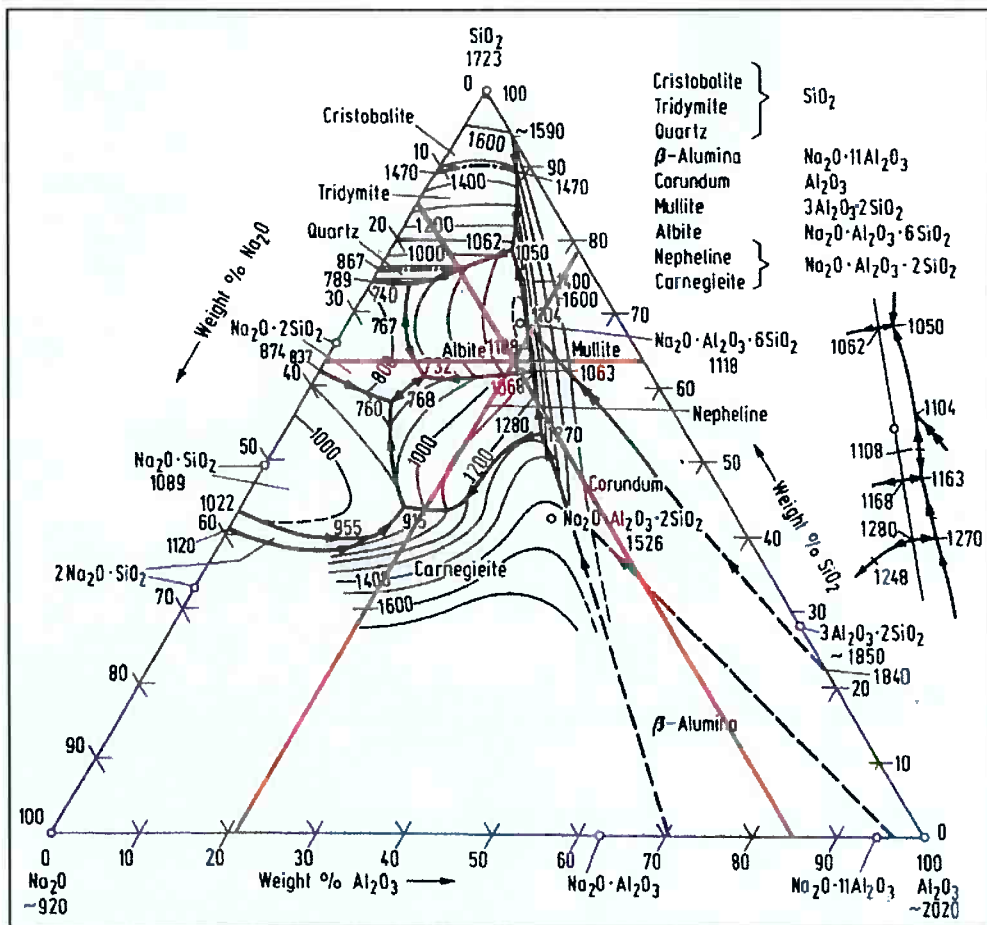


Figura 48: Primeira etapa de análise das amostras feitas com solução 15M, mostrando as retas de composição percentual de cada componente e o ponto em comum entre eles

Pela Figura 48, pode-se concluir que o primeiro cristal a ser formado é a albita (campo de fase  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) que seria formado a uma temperatura de, aproximadamente,  $1200^\circ\text{C}$ .

Determinado o triângulo ao qual o ponto pertence, traça-se uma reta a partir do vértice contido nesse triângulo até o ponto inicial obtido para ver em qual das linhas de calha o processo vai seguir. Isso vai determinar qual o triângulo de Alkemade que representa o processo dessa amostra. Isso pode ser visto na Figura 49 abaixo.

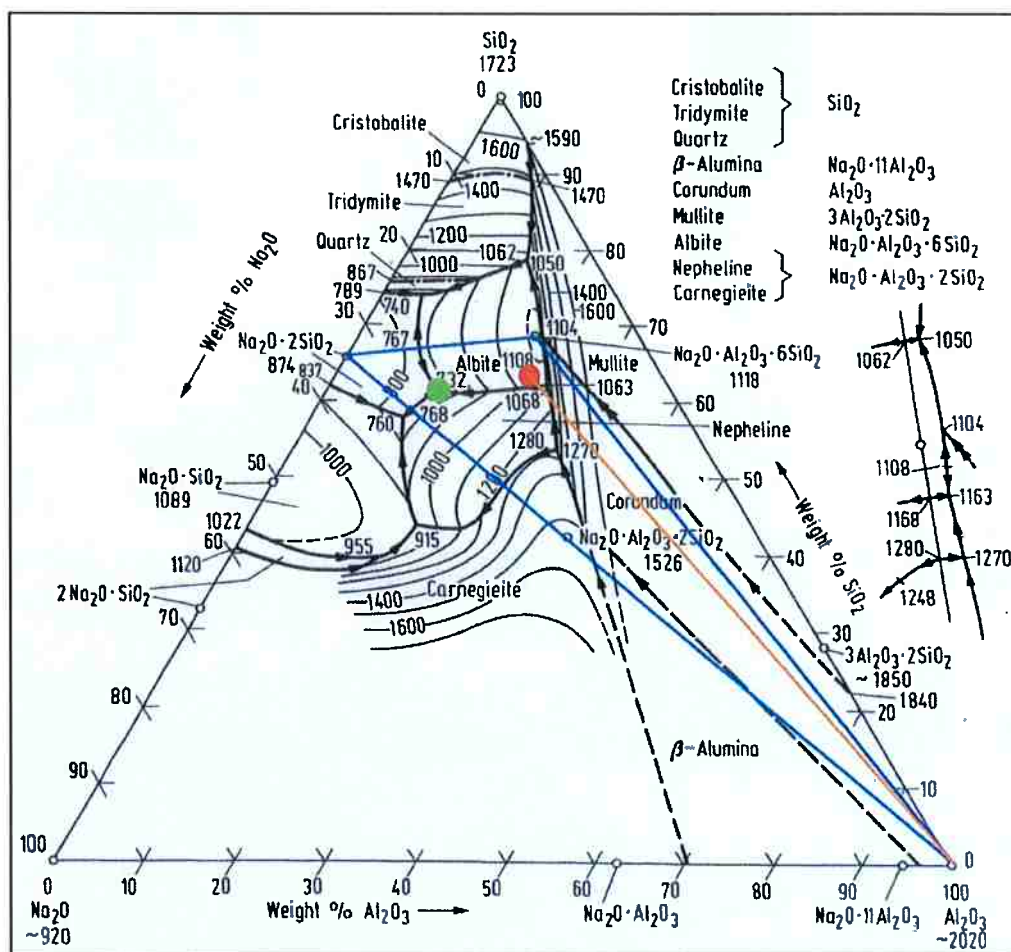


Figura 49: Segunda etapa de análise para as amostras feitas com solução 15M que mostra o triângulo de Alkemade (em azul) e determina o ponto triplo final (composição final) (em verde)

Nesse caso, o triângulo de Alkemade é determinado pelos vértices de  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ , albita ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) e pelo coríndon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). O triângulo de Alkemade determina qual o ponto final da solidificação observando-se a *tie-line* que o material segue (em que ponto a linha laranja encontra uma curva de cristalização). Esse ponto está destacado em verde na Figura 49. Nesse caso, pode-se ver que a uma temperatura de  $732^\circ\text{C}$  ter-se-á as fases albita, nefelina e  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ , conforme pode ser visto na Figura 50.



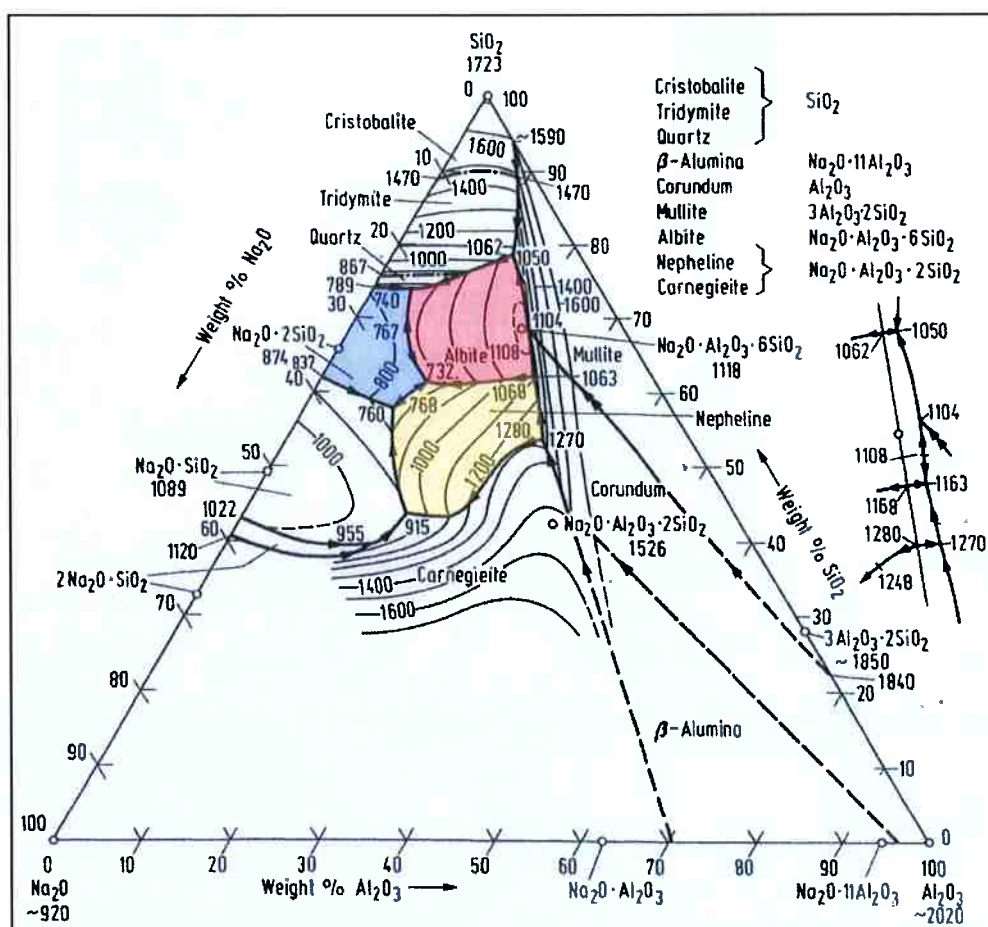


Figura 50: Etapa final de análise para as amostras feitas com solução 15M mostrando as fases finais que serão obtidas ao final do processo de produção

### 3.3. Preparação das soluções

Para o preparo das soluções foi usado o NaOH da Dinâmica Química Contemporânea Ltda. de peso molar 40g e cujo código é CAS [1310-73-2].

Para o preparo das soluções, sabendo que o desejado era produzir 200mL de solução, foram calculadas as massas necessárias de NaOH a se dissolver em água destilada de forma que se obtivesse as cinco soluções com as molaridades desejadas. Tais valores obtidos para cada solução são apresentados na Tabela 2 abaixo:

Tabela 2: Quantidades em massa de NaOH adicionados a 200mL de água destilada para o preparo de cada solução desejada com a molaridade correta

MOLARIDADE DESEJADA	NaOH (g)	ÁGUA DESTILADA (mL)
5M	40	200
7,5M	60	200
10M	80	200
12,5M	100	200
15M	120	200

Os valores obtidos de massa de NaOH necessários para se colocar foram obtidos através de regressão linear, conforme os cálculos abaixo:

$$M_{NaOH} = \frac{\text{volume da solução} \cdot (\text{massa molar NaOH} \cdot \text{molaridade})}{1L \text{ de solução}}$$

$$M_{NaOH(5M)} = 0,2 \cdot (40,0.5,0) = 40g$$

$$M_{NaOH(7,5M)} = 0,2 \cdot (40,0.7,5) = 60g$$

$$M_{NaOH(10M)} = 0,2 \cdot (40,0.10,0) = 80g$$

$$M_{NaOH(12,5M)} = 0,2 \cdot (40,0.12,5) = 100g$$

$$M_{NaOH(15M)} = 0,2 \cdot (40,0.15,0) = 120g$$

Com, isso, as soluções foram preparadas e identificadas para posterior uso na preparação do geopolímero. As soluções prontas e identificadas podem ser vistas na Figura 51 abaixo.



Figura 51: Soluções preparadas e identificadas

### 3.4. Preparação das amostras

Sabendo que a proporção de metacaulim:solução=70:30 (onde solução é a solução de NaOH) que estabeleceu-se como uso, agora necessita-se determinar quantos gramas de cada uma das cinco amostras serão necessárias.

Considerando as temperaturas de processo analisadas nos itens 3.2.2 a 3.2.6, decidiu-se trabalhar com três temperaturas diferentes de forno que envolvesse todos os casos e ajudasse a determinar em qual das temperaturas de queima seria produzido um material mais resistente, sendo elas 1100°C, 1200°C e 1300°C.

Agora, para posterior análise da resistência mecânica à compressão de cada amostra, deveriam ser produzidas, no mínimo, três amostras de cada molaridade para cada temperatura, para que se pudesse obter um resultado médio com desvio padrão de forma a permitir baixo erro estatístico. Dessa forma, decidiu-se produzir o dobro de amostras do necessário para medidas de segurança contra imprevistos. Assim, como são três temperaturas e três amostras de cada molaridade, seriam produzidas 9 amostras, então decidiu-se por 20 amostras de cada molaridade.

De acordo com trabalhos anteriores do grupo de pesquisa do LM<sup>2</sup>C<sup>2</sup>, a cada briquete cilíndrico de seção transversal quadrada produzido são utilizados em torno de 2g de material. Portanto, para produzir as 20 amostras necessitadas, precisaria-se de 40g de material. Assim, foram produzidos 50g de material para cada tipo de molaridade.

Portanto, através de regressão linear simples, obtém-se quanto de massa de metacaulim em pó e quanto de massa de solução de NaOH seriam usados:

$$\begin{aligned} 50g &- 100\% \\ xg \text{ metacaulim} &- 70\% \\ x &= \frac{70.50}{100} = 35g \text{ de metacaulim} \\ yg \text{ de solução} &= 50 - 35 = 15g \text{ de solução de NaOH} \end{aligned}$$

Com tudo calculado, pôde-se iniciar a preparação das amostras. Para isso o metacaulim foi colocado em estufa a uma temperatura de 100°C para secar eventual umidade que tivesse impregnado durante a estocagem. O metacaulim em pó pode ser visto na Figura 52.





Figura 52: Aparência do metacaulim em pó pós-secagem

Assim, misturou-se 35g de metacaulim em pó com 15 de solução de NaOH de cada molaridade e produziu-se as cinco amostras principais, que podem ser vistas na Figura 53 abaixo.



Figura 53: Amostras preparadas e colocadas em forma para secagem e cura

Essas amostras foram deixadas em estufa a uma temperatura de 100°C por 48h para que houvesse a secagem e a cura do geopolímero, conforme era esperado de acordo com as pesquisas da referência bibliográfica e com o trabalho do Damião e Vitor.

Após esse período, as amostras foram moídas em almofariz e pistilo (visto na Figura 54) para serem armazenadas em sacos individuais devidamente identificados (Figura 55) para posterior uso na briquetagem.



Figura 54: Amostra moída no almofariz e pistilo



Figura 55: Amostras armazenadas em sacos individuais identificados

Para a briquetagem, foi utilizada uma máquina EMIC de ensaios mecânicos de tração-compressão em conjunto com o software Tesc versão 3.01. Para a briquetagem foi utilizada uma matriz metálica que produz amostras cilíndricas de diâmetro de 11mm. No software Tesc foi feito um programa de compressão para realizar a briquetagem de todas as amostras de forma que todas fossem feitas pelo mesmo processo cujas propriedades são:

- Lista de resultados apresentados: Força (N), deformação (mm) e tempo (s);
- Pré-carga com limiar de correção de 2%;
- Velocidade de descida de 25mm/min;
- Velocidade de subida de 55mm/min;
- Critérios de parada: limite de força de 1000N e/ou limite de deformação 20mm e/ou colapso de 70%

Para a preparação de cada briquete foram utilizados 1,8g do pó que estava armazenado no saquinho e mais 0,18g de cola para impedir que o briquete se quebrasse na extração do mesmo da matriz. A cola utilizada foi acetato de polivinila (PVA). Essa mistura foi colocada na matriz metálica com os devidos encaixes de base e cabeçote e colocada na EMIC para briquetar. O processo pode ser visualizado na Figura 56 abaixo.



Figura 56: Processo de briquetagem das amostras na EMIC

Na parte 1 da Figura 56, vê-se a colocação da mistura do pó previamente obtido com a cola na matriz metálica. Em seguida, na parte 2, vê-se a colocação na peça na EMIC para a briquetagem, em que a célula de carga desce e comprime o cabeçote da matriz até atingir algum dos critérios de parada, no caso, força máxima. A parte 3 mostra a etapa seguinte em que coloca-se o sistema do molde ao contrário para iniciar o processo de extração. Para isso, coloca-se um anel acima do molde para que o briquete seja extraído sem danos. As partes seguintes 4, 5 e 5 mostram o processo de extração completo, que gera o briquete cilíndrico como pode ser visto abaixo.



Figura 57: Briquetes cilíndricos produzidos pós-extração da matriz metálica

O processo foi repetido até que todos os briquetes projetados estivessem prontos. Cada briquete foi embalado individualmente recebendo seu nome de acordo com o formato “MARCELLE-MOLARIDADE-NÚMERODAAMOSTRA-MASSADEPÓECOLA”. Por exemplo, uma amostra feita a partir da solução 15M de NaOH sendo a primeira a ser produzida estava rotulada como “MARCELLE 15M-1 m=1,80g pó + 0,18g cola”.

Os briquetes foram pesados antes e depois da briquetagem para estimar a perda de massa que ocorreu durante a briquetagem, que pode ser vista na Tabela 3 abaixo.

Após a briquetagem de todas as amostras, todas foram devidamente medidas em diâmetro e altura para posterior comparação com os briquetes pós-queima para ver a alteração que deu em massa e dimensão. Os dados de medição obtidos também podem ser vistos na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3: Amostras produzidas e as massas utilizadas para sua produção com a perda total percentual de briquetagem

MOLA RIDA DE	AMOSTRA	PRÉ-QUEIMA						
		ALTURA (mm)	LARGURA (mm)	MASSA PÓ (g)	MASSA PVA (g)	MASSA TOTAL TEÓRICA (G)	MASSA TOTAL REAL (g)	PERDA DE MASSA BRIQUETAGEM (%)
5	1	10,50±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,80	9,09
5	2	10,50±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,80	9,09
5	3	11,00±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,84	7,07
5	4	10,70±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,80	9,09
5	5	11,00±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,84	7,07
5	6	11,00±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,84	7,07
5	7	11,20±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,89	4,55
5	8	10,80±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,82	8,08
5	9	10,90±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,84	7,07
5	10	10,70±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,80	9,09
5	11	10,80±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,84	7,07
5	12	10,50±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,80	9,09
5	13	10,30±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,78	10,10
5	14	11,00±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,89	4,55
5	15	11,40±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,95	1,52
5	16	11,00±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,98	0,00
5	17	11,00±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,84	7,07
5	18	11,30±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,96	1,01
5	19	11,00±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,89	4,55
7,5	1	11,50±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,94	2,02

MOLA RIDA DE	AMOSTRA	PRÉ-QUEIMA						
		ALTURA (mm)	LARGURA (mm)	MASSA PÓ (g)	MASSA PVA (g)	MASSA TOTAL TEÓRICA (G)	MASSA TOTAL REAL (g)	PERDA DE MASSA BRIQUETAGEM (%)
7,5	3	11,50±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,91	3,54
7,5	4	11,60±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,91	3,54
7,5	5	11,60±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,95	1,52
7,5	6	11,20±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,89	4,55
7,5	7	11,60±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,92	3,03
7,5	8	11,10±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,85	6,57
7,5	10	10,20±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,68	15,15
7,5	11	11,50±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,94	2,02
7,5	12	11,10±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,85	6,57
7,5	13	11,30±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,90	4,04
7,5	14	11,60±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,92	3,03
7,5	15	11,40±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,89	4,55
7,5	16	11,00±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	2,00	-1,01
7,5	17	11,40±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	2,00	-1,01
7,5	18	11,60±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,93	2,53
7,5	19	11,40±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,90	4,04
7,5	20	11,40±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,88	5,05
10	1	11,10±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,89	4,55
10	2	11,30±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,93	2,53
10	3	11,50±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,95	1,52
10	4	11,30±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,89	4,55
10	5	11,50±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,92	3,03
10	6	11,60±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,95	1,52
10	7	11,30±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,88	5,05
10	8	11,40±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,91	3,54
10	9	11,50±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,97	0,51
10	10	11,40±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,93	2,53
10	11	11,20±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,90	4,04
10	12	11,30±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,93	2,53
10	13	11,40±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,90	4,04
10	14	11,50±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,95	1,52
10	15	11,50±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,93	2,53
10	16	11,40±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,89	4,55
10	17	11,70±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,94	2,02
10	18	11,60±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,95	1,52
10	19	11,70±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,96	1,01
10	20	11,60±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,91	3,54
12,5	1	11,10±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,90	4,04
12,5	2	11,60±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,96	1,01
12,5	3	11,60±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,97	0,51
12,5	4	11,40±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,89	4,55
12,5	5	11,30±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,91	3,54
12,5	6	11,00±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,88	5,05
12,5	7	11,50±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,95	1,52

MOLA RIDA DE	AMOSTRA	PRÉ-QUEIMA						
		ALTURA (mm)	LARGURA (mm)	MASSA PÓ (g)	MASSA PVA (g)	MASSA TOTAL TEÓRICA (G)	MASSA TOTAL REAL (g)	PERDA DE MASSA BRIQUETAGEM (%)
12,5	9	11,30±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,92	3,03
12,5	10	11,40±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,91	3,54
12,5	11	11,60±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,94	2,02
12,5	12	11,40±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,92	3,03
12,5	13	11,50±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,92	3,03
12,5	15	11,40±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,9	4,04
12,5	16	11,40±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,91	3,54
15	1	11,60±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,93	2,53
15	2	11,50±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,91	3,54
15	3	11,50±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,95	1,52
15	4	11,40±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,93	2,53
15	5	11,50±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,95	1,52
15	6	11,60±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,95	1,52
15	7	11,20±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,92	3,03
15	8	11,30±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,94	2,02
15	9	11,50±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,95	1,52
15	10	11,40±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,95	1,52
15	11	11,50±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,96	1,01
15	12	11,60±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,95	1,52
15	13	11,30±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,91	3,54
15	14	11,00±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,88	5,05
15	15	11,60±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,97	0,51
15	16	11,60±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,95	1,52
15	17	11,30±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,92	3,03
15	18	11,50±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,96	1,01
15	19	11,70±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,95	1,52
15	20	11,20±0,00	11,60±0,00	1,80	0,18	1,98	1,92	3,03

Após a medição de todos os briquetes cilíndricos, eles foram colocados no forno F1700 da EDG Equipamentos que pode ser visto na Figura 58 abaixo, onde foram sinterizados a 1100°C, 1200° e 1250°C por duas horas<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Aqui houve uma alteração referente ao plano originalmente traçado da última temperatura ser de 1300°C, pois quando foram retiradas as amostras que foram queimadas e 1200°C percebeu-se que já estavam perdendo a forma física de briquetes e abaulariam a uma temperatura superior, então a última temperatura foi alterada para 50°C a menos do que a planejada, pois não havia necessidade de se queimar a uma temperatura mais alta.



Figura 58: Forno F1700 da EDG Equipamentos

Para realizar a queima em forno, os briquetes foram colocados em cadinhos de alumina como pode ser visto na Figura 59 abaixo.



Figura 59: Briquetes colocados no cadinho de alumina para queima em forno

As posições de cada briquete de cada tipo foram anotadas para a retirada e armazenagem correta após a queima e foram remedidos e repesados, dados esses que podem ser encontrados na Tabela 4 abaixo. Pode-se notar na tabela abaixo que algumas das amostras que haviam sido feitas de cada molaridade não aparecem nessa nova tabela. Trata-se das amostras que foram feitas a mais por segurança caso alguma desse errado e essas não foram sinterizadas e permaneceram armazenadas.

Tabela 4: Dados de massa e dimensões dos briquetes sinterizados indicando a variação percentual de massa, diâmetro e altura que houve se comparado a antes da sinterização

MOLARI DADE	AMOSTRA	TEMPERATURA DE QUEIMA (°C)	PÓS-QUEIMA					PERDA DE MASSA (%)
			ALTURA (mm)	VARIAÇÃO DE ALTURA (%)	LARGURA (mm)	VARIAÇÃO DE LARGURA (%)	MASSA TOTAL (g)	
5	1	1100	9,2	12,38	10	13,79	1,63	9,44
5	2	1100	9,2	11,96	10	13,79	1,64	8,89
5	3	1100	9,6	12,73	9,9	14,66	1,7	7,61
5	4	1100	9,3	13,08	9,9	14,66	1,64	8,89
5	5	1200	9,2	16,36	9,9	14,66	1,68	8,70
5	6	1200	9,3	15,45	9,9	14,66	1,69	8,15
5	7	1200	9,5	15,18	9,8	15,52	1,73	8,47
5	8	1200	9,2	14,81	9,8	15,52	1,65	9,34
5	9	1250	9,6	11,93	10	13,79	1,69	8,15
5	10	1250	9,2	14,02	10,1	12,93	1,64	8,89
5	11	1250	9,5	12,04	10	13,79	1,69	8,15
5	12	1250	9,3	11,43	10	13,79	1,64	8,89
7,5	1	1100	9,6	16,52	9,5	18,10	1,69	12,89
7,5	2	1100	9,5	16,67	9,5	18,10	1,63	14,66
7,5	3	1100	9,6	16,52	9,6	17,24	1,66	13,09
7,5	4	1100	9,7	16,38	9,5	18,10	1,69	11,52
7,5	5	1200	9,7	16,38	9,9	14,66	1,63	16,41
7,5	6	1200	10	10,71	9,9	14,66	1,67	11,64
7,5	7	1200	10	13,79	9,8	15,52	1,67	13,02
7,5	8	1200	9,7	12,61	9,9	14,66	1,63	11,89
7,5	9	1250	11,3	0,00	9,6	17,24	1,67	9,24
7,5	10	1250	9,9	2,94	11,1	4,31	1,5	10,71
7,5	11	1250	11,1	3,48	11,1	4,31	1,69	12,89
7,5	12	1250	10,7	3,60	11,1	4,31	1,63	11,89
10	1	1100	9,3	16,22	9,6	17,24	1,61	14,81
10	2	1100	9,4	16,81	9,6	17,24	1,65	14,51
10	3	1100	9,6	16,52	9,6	17,24	1,67	14,36
10	4	1100	9,4	16,81	9,6	17,24	1,66	12,17
10	5	1200	9,8	14,78	10,1	12,93	1,63	15,10
10	6	1200	10	13,79	11,2	3,45	1,67	14,36
10	8	1200	9,7	14,91	11,2	3,45	1,64	14,14
10	9	1250	10,8	6,09	11,3	2,59	1,69	14,21
10	10	1250	11,6	-1,75	11,5	0,86	1,68	12,95
10	11	1250	11,5	-2,68	11,3	2,59	1,63	14,21
10	12	1250	10,5	7,08	11,2	3,45	1,66	13,99
12,5	1	1100	9,3	16,22	9,6	17,24	1,62	14,74
12,5	3	1100	9,6	17,24	9,5	18,10	1,69	14,21
12,5	4	1100	9,5	16,67	9,6	17,24	1,64	13,23
12,5	5	1200	9,8	13,27	10,1	12,93	1,62	15,18
12,5	6	1200	9,6	12,73	11,2	3,45	1,58	15,96



MOLARIDADE	AMOSTRA	PÓS-QUEIMA						
		TEMPERATURA DE QUEIMA (°C)	ALTURA (mm)	VARIAÇÃO DE ALTURA (%)	LARGURA (mm)	VARIAÇÃO DE LARGURA (%)	MASSA TOTAL (g)	PERDA DE MASSA (%)
12,5	8	1200	9,8	13,27	10,1	12,93	1,61	14,81
12,5	9	1250	10,7	5,31	11,2	3,45	1,63	15,10
12,5	10	1250	11	3,51	11,2	3,45	1,64	14,14
12,5	11	1250	11	5,17	11,2	3,45	1,68	13,40
12,5	12	1250	10,9	4,39	11,1	4,31	1,66	13,54
15	1	1100	9,7	16,38	9,5	18,10	1,69	12,44
15	2	1100	9,6	16,52	9,6	17,24	1,67	12,57
15	3	1100	9,5	17,39	9,5	18,10	1,67	14,36
15	4	1100	9,5	16,67	9,5	18,10	1,66	13,99
15	5	1200	10	13,04	11,2	3,45	1,65	15,38
15	6	1200	10	13,79	10,2	12,07	1,66	14,87
15	7	1200	9,8	12,50	10,3	11,21	1,62	15,63
15	8	1200	9,8	13,27	11,2	3,45	1,63	15,98
15	9	1250	10,7	6,96	11,3	2,59	1,67	14,36
15	10	1250	10,7	6,14	11,4	1,72	1,68	13,85
15	11	1250	10,7	6,96	11,3	2,59	1,68	14,29
15	12	1250	10,7	7,76	11,2	3,45	1,68	13,85

A redução de tamanho do briquete sinterizado pode ser facilmente visualizada pela Figura 60 abaixo. Os dois briquetes mostrados correspondem à mesma composição química (mesma solução de NaOH utilizada), mas o briquete da esquerda não foi sinterizado enquanto que o da direita foi. Pode-se perceber claramente a redução volumétrica que houve após a queima em forno.



Figura 60: Comparação visual de tamanho entre um briquete não-sinterizado e um sinterizado. Amostra 5M–15 (à esquerda) e 5M–1 (à direita)

A redução linear e volumétrica percentual que essas amostras sofreram podem ser vistas de forma esquemática nos Gráfico 1 e Gráfico 2 abaixo.

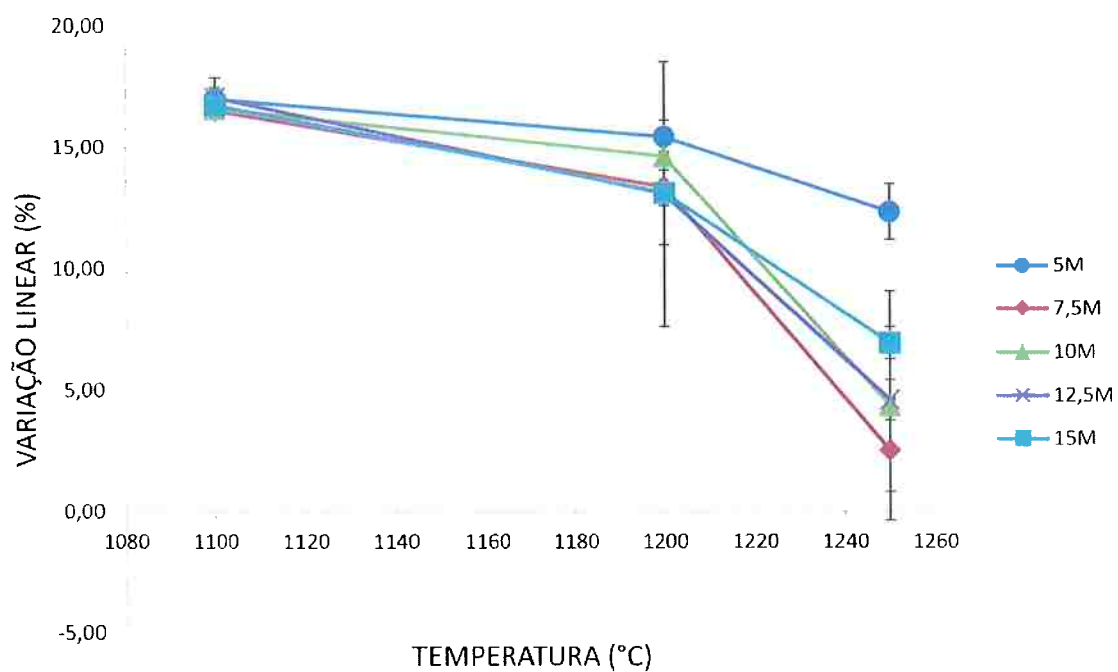


Gráfico 1: Variação linear (%) das dimensões das amostras em função da Temperatura (°C) após a sinterização

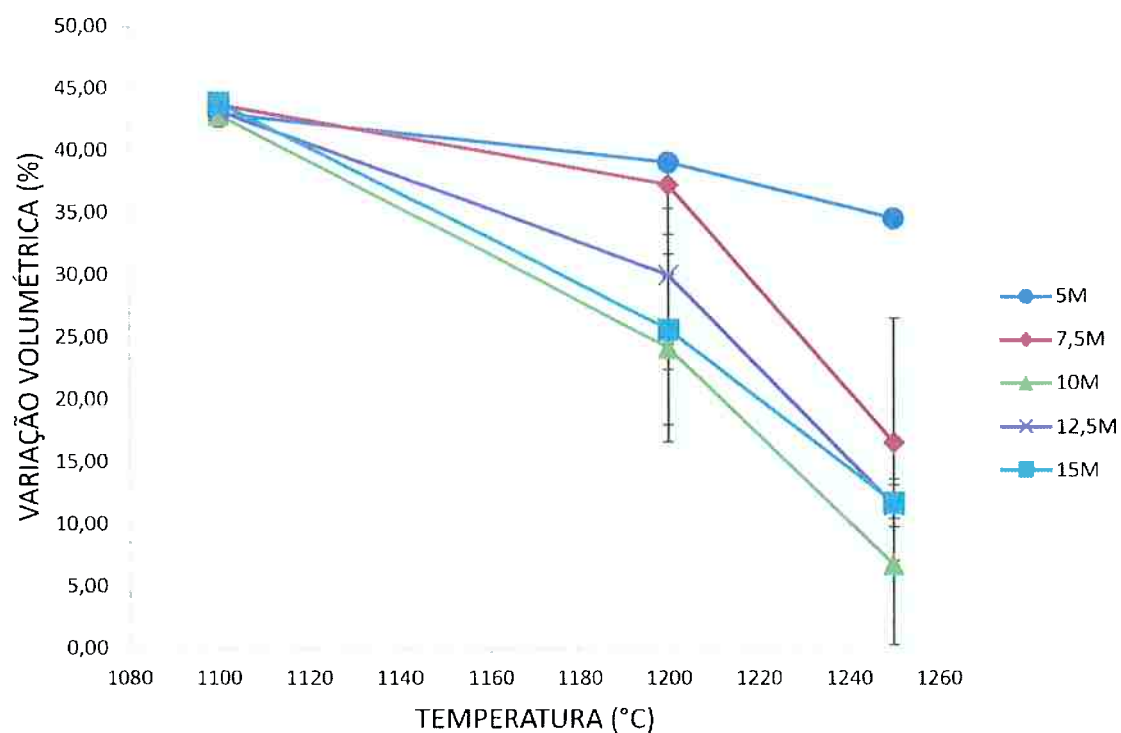


Gráfico 2: Variação volumétrica (%) das amostras em função da Temperatura (°C) após a sinterização

Pode-se perceber pelos gráficos, que as maiores variações de dimensões e volumes se deram na temperatura de sinterização de 1100°C.

Os briquetes que foram queimados a 1200°C, conforme previamente mencionado, apresentaram sinais de que haviam sido queimados a temperatura superior à necessária. Um desses sinais conforme pode ser visto na Figura 61 é a cor da lateral que indica queima demasiada, bem diferente da observada na Figura 60.



Figura 61: Briquete queimado a 1200°C apresentando sinais de temperatura excessiva

Tendo analisado essas amostras queimadas a 1200°C e visto que a temperatura de sinterização já parecia ser excessiva, decidiu-se reduzir a terceira temperatura de ensaio de 1300°C para 1250°C conforme mencionado. Um exemplo de amostra queimada a 1250°C pode ser visto na Figura 62 abaixo. Nessas amostras, além da superfície lateral dos briquetes apresentarem a coloração semelhante às amostras de 1200°C mostrando que a temperatura de sinterização já era superior à necessária, o briquete também ficou abaulado, o que pode claramente ser visto na Figura 62.



Figura 62: Amostra queimada a 1250°C mostrando sinais de que a temperatura foi decididamente excessiva

Nesses casos, o material começou a fundir, provavelmente sendo o elemento ferro presente na amostra provindo da composição inicial do metacaulim, causando uma exudação (corrosão na superfície).

Com os dados medidos na Tabela 4, pode-se também elaborar um gráfico que estuda a densificação do material antes e após as sinterizações pra saber se realmente densificaram durante a queima. Conforme visto no gráfico abaixo, as amostras densificaram em sua grande maioria, obtendo apenas uma queda para uma densidade próxima da original pré-queima na temperatura de sinterização de 1250°C. A danificação do material devido à temperatura excessiva que causou exudação e fez o briquete perder a forma cilíndrica e adquirir um formato abaulado parecido ao de um barril.

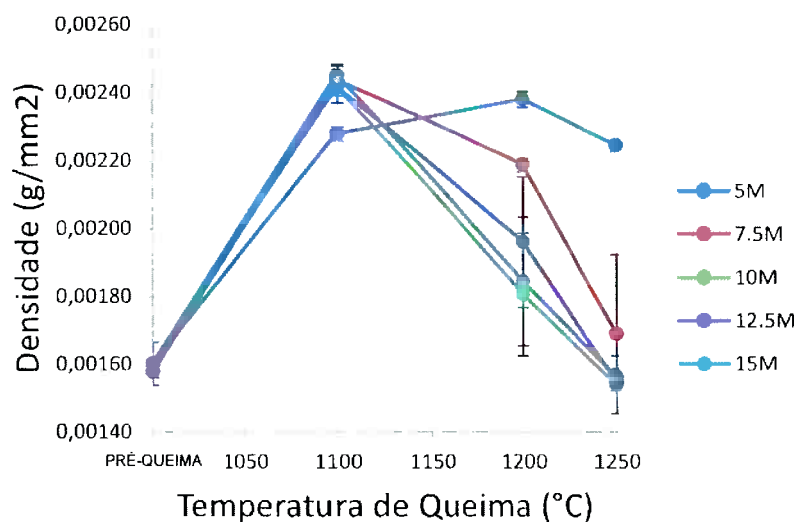


Gráfico 3: Densidade dos briquetes antes e após a sinterização

Após a finalização das sinterizações no forno, as amostras passaram por testes de caracterização.

Os testes realizados foram:

- Resistência mecânica à compressão;
- MEV (microscopia eletrônica de varredura) e EDS (espectroscopia de raios X por dispersão em energia);
- DRX (difração de raios X).

Para decidir quais amostras seriam analisadas via MEV, EDS e DRX, escolheu-se as cinco melhores no teste de resistência mecânica visto que é uma das propriedades desejadas para aplicação em propantes.

No caso do DRX, além das cinco amostras escolhidas, também foram analisadas duas amostras sem sinterizar e metacaulim puro para poder se comparar as fases formadas e o efeito do sódio e da sinterização na composição final do material.

Todos os resultados dos testes e suas análises podem ser visualizados na seção seguinte (4. Resultados e Discussão) e as conclusões por fim no último tópico.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Teste de resistência mecânica à compressão

Para o teste de resistência mecânica à compressão foi utilizada a máquina universal de ensaio de tração e compressão Kratos modelo K10000P de número de série M040306 com capacidade de 10000Kgf da Kratos Equipamentos Industriais LTDA. que utiliza software próprio para realizar os ensaios.

As amostras foram submetidas aos ensaios de compressão da máquina até o colapso da estrutura. Foram feitos testes em três amostras de cada tipo (cada tipo relacionado à molaridade que foi usada na solução e à temperatura de sinterização) para poder calcular média e desvio padrão e obter resultados com precisão estatística.



Figura 63: Montagem do ensaio na Kratos. A amostra é comprimida pela célula de carga até o colapso total

Os resultados obtidos podem ser vistos no APÊNDICE E – Resultados dos ensaios de compressão. Os números das amostras na primeira coluna se referem ao número que foi atribuído a essas amostras nas tabelas mostradas anteriormente.

#### 4.1.1. Conclusões sobre a resistência mecânica das amostras

Com os dados obtidos no APÊNDICE E – Resultados dos ensaios de compressão, é possível obter um gráfico que relaciona a força máxima obtida por cada tipo de amostra de acordo com a sua temperatura de sinterização. Ou seja, com os três dados de resistência mecânica das amostras de 5M sinterizadas a 1100°C calculou-se a média e o desvio padrão e analogamente para todos os outros tipos de amostras, de forma que foi possível obter o Gráfico 4 abaixo.

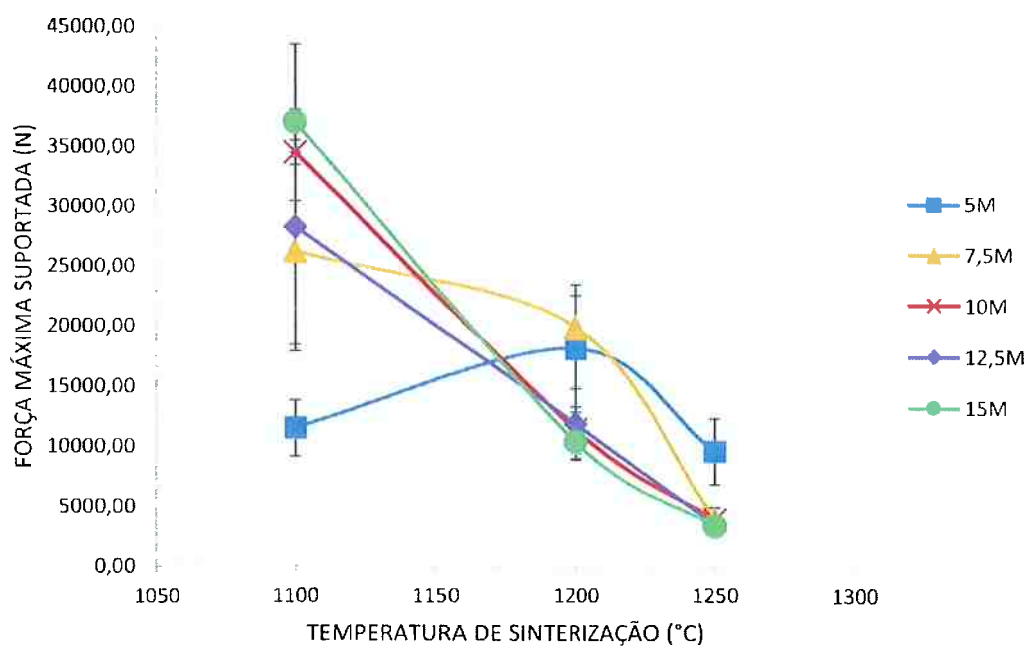


Gráfico 4: Força máxima suportada (N) em função da temperatura de sinterização das amostras (°C)

Por esse gráfico pode-se ver que as maiores resistências mecânicas à compressão foram obtidas para sinterização a 1100°C das amostras de forma geral, com exceção da amostra 5M que obteve seu melhor desempenho quando sinterizada a 1200°C. O fato de as melhores resistências mecânicas terem sido encontradas para a temperatura de sinterização de 1100°C condiz com o esperado já que as amostras

sinterizadas a 1200°C e 1250°C apresentaram sinais de que a temperatura de queima foi excessiva tendo até abaulado as amostras de 1250°C (conforme visto no item 3.4 Preparação de amostras), o que significa que a temperatura já estava deteriorando o material o que levaria a propriedades piores que as amostras sinterizadas a 1100°C. No entanto, como os melhores resultados de resistência mecânica à compressão foram obtidas para a menor temperatura de sinterização utilizada, seria interessante para trabalhos futuros testar para temperaturas menores para ver qual a temperatura ótima que maximiza a resistência mecânica.

Ainda, considerando que as cinco maiores resistências mecânicas à compressão foram obtidas para as amostras 15M, 10M e 12,5M e 7,5M (em ordem decrescente de desempenho), pode-se afirmar que a adição de sódio foi efetiva para aumentar a resistência mecânica do material. No entanto, como a melhor amostra foi a que foi adicionada maior teor de sódio, não houve como determinar qual a quantidade limítrofe que, se transpassada, levaria à redução da resistência mecânica. Estudos futuros trabalhando com molaridades de soluções maiores poderiam levar a essa conclusão.

A partir desses resultados, utilizou-se as cinco melhores amostras para fazer MEV, EDS e DRX. Os cinco melhores desempenhos encontrados foram:

- 1°: 15M sinterizada a 1100°C
- 2°: 10M sinterizada a 1100°C
- 3°: 12,5M sinterizada a 1100°C
- 4°: 7,5M sinterizada a 1100°C
- 5°: 7,5M sinterizada a 1200°C

#### 4.2. MEV e EDS

O teste de EDS e MEV mostrou a composição química das amostras em seu percentual de componente de também a porosidade presente nas amostras, bem como inclusões. Esses testes foram feitos apenas nas cinco melhores amostras (amostras que apresentaram a maior resistência mecânica no ensaio de compressão) que foram determinadas na etapa anterior.



As imagens abaixo apresentam as micrografias obtidas e as análises de EDS para as inclusões observadas e áreas selecionadas para determinar a composição geral de cada amostra.

#### 4.2.1. 1º: 15M – 1100°C

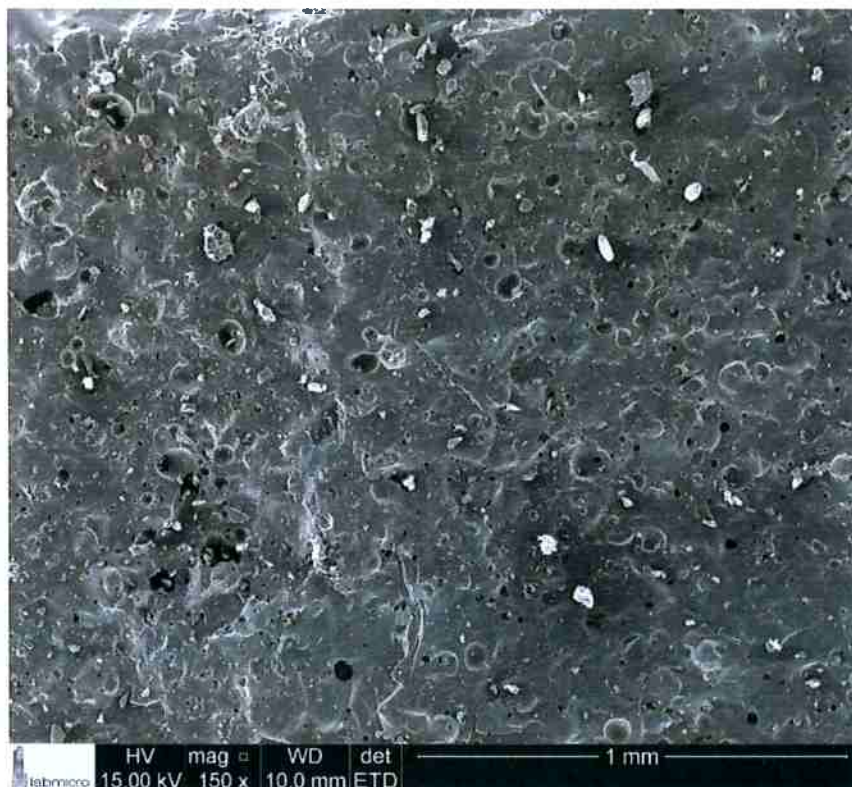


Figura 64: Micrografia da amostra 5M sinterizada a 1100°C com magnificação de 150x



Figura 65: Micrografia da amostra 5M sinterizada a 1100°C com magnificação de 500x



Figura 66: Micrografia da amostra 5M sinterizada a 1100°C mostrando uma inclusão com áreas selecionadas para análise quantitativa

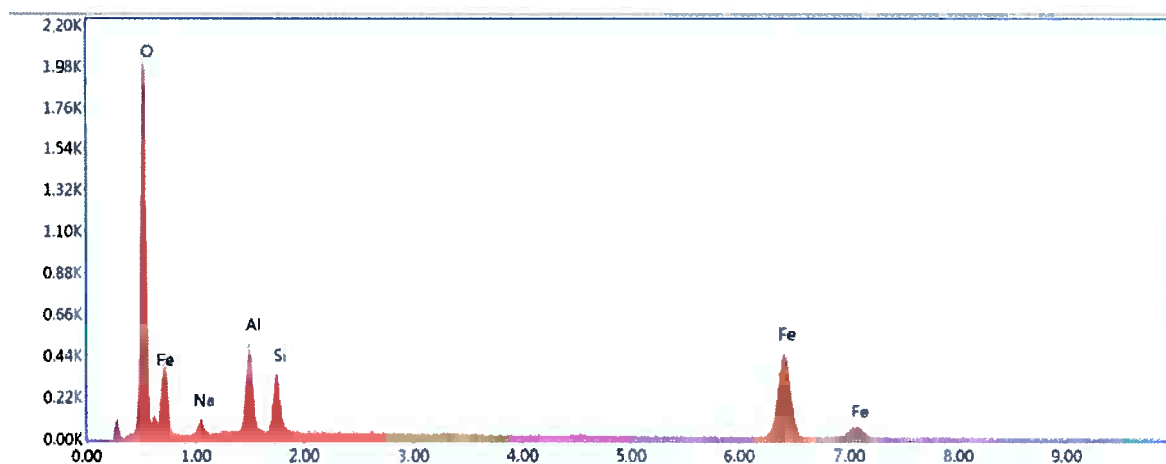


Figura 67: Espectro obtido para a área selecionada 1 (inclusão) da Figura 66

Tabela 5: Composição química obtida via EDS da inclusão demarcada como área selecionada 1 na Figura 66

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	31,49	56,59
Na	2,30	2,87
Al	7,35	7,84
Si	4,69	4,81
Fe	54,17	27,89

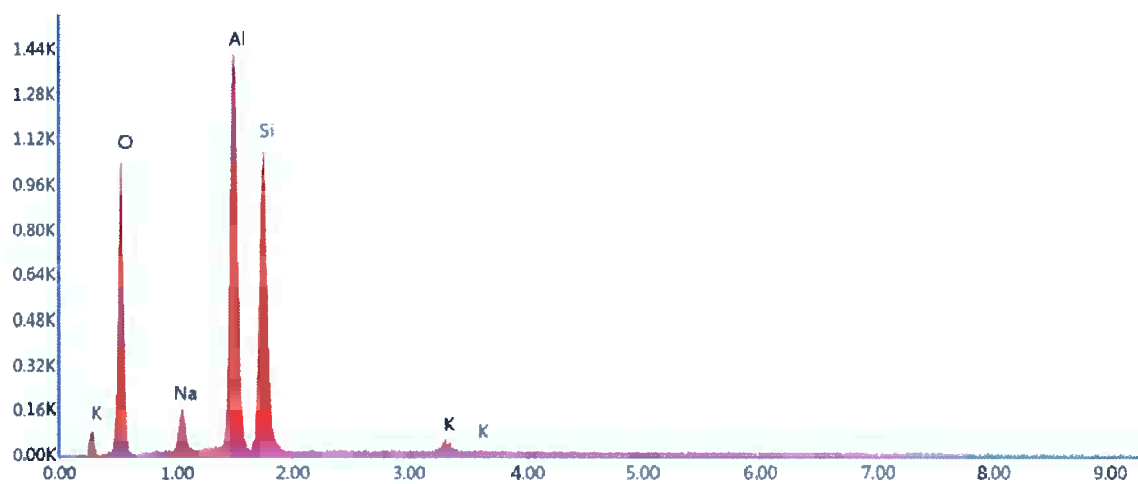


Figura 68: Espectro obtido para a área selecionada 2 da Figura 66

Tabela 6: Composição química obtida via EDS da área selecionada 2 da Figura 66

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	38,39	51,66
Na	3,47	3,25
Al	29,04	23,17
Si	27,26	20,90
Fe	1,84	1,02

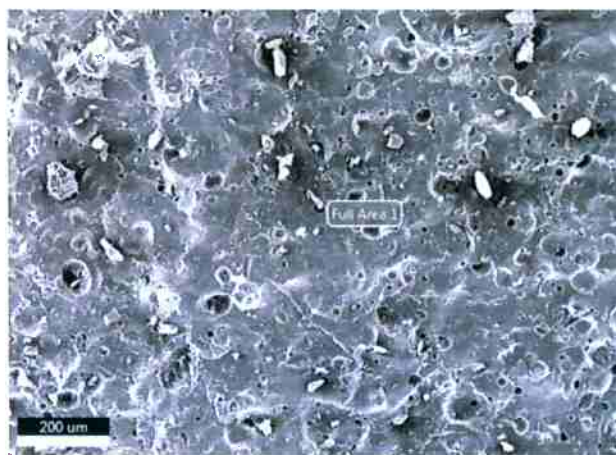


Figura 69: Micrografia de uma grande área da amostra 5M sinterizada a 1100°C para análise da composição química do material como um todo

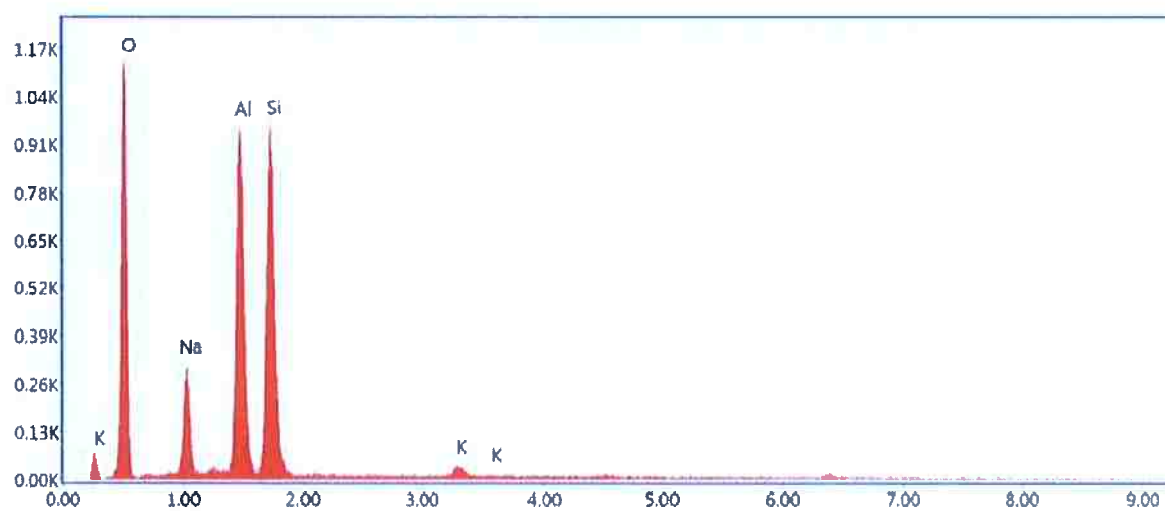


Figura 70: Espectro obtido via EDS para a área 1 da Figura 69 mostrando a composição química da amostra 5M sinterizada a 1100°C como um todo

Tabela 7: Composição química obtida via EDS da amostra 5M sinterizada a 1100°C como um todo

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	43,27	56,26
Na	8,74	7,91
Al	21,24	16,38
Si	25,02	18,53
K	1,74	0,92

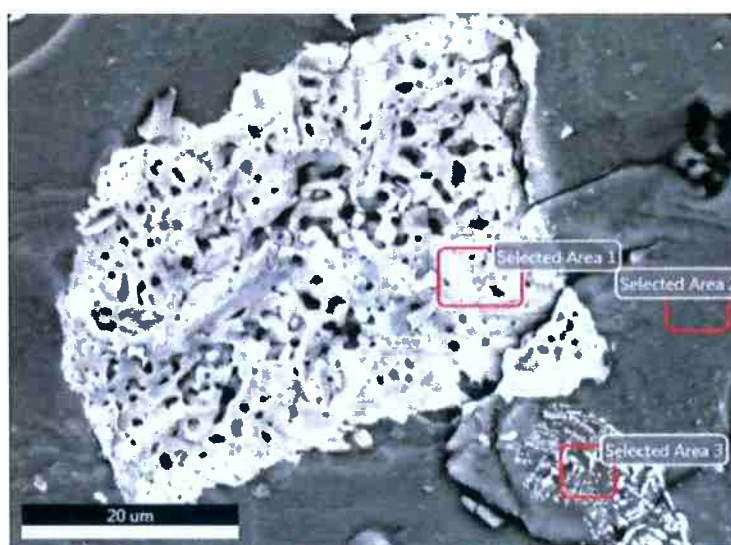


Figura 71: Micrografia da amostra 5M sinterizada a 1100°C mostrando duas inclusões com áreas selecionadas para análise quantitativa

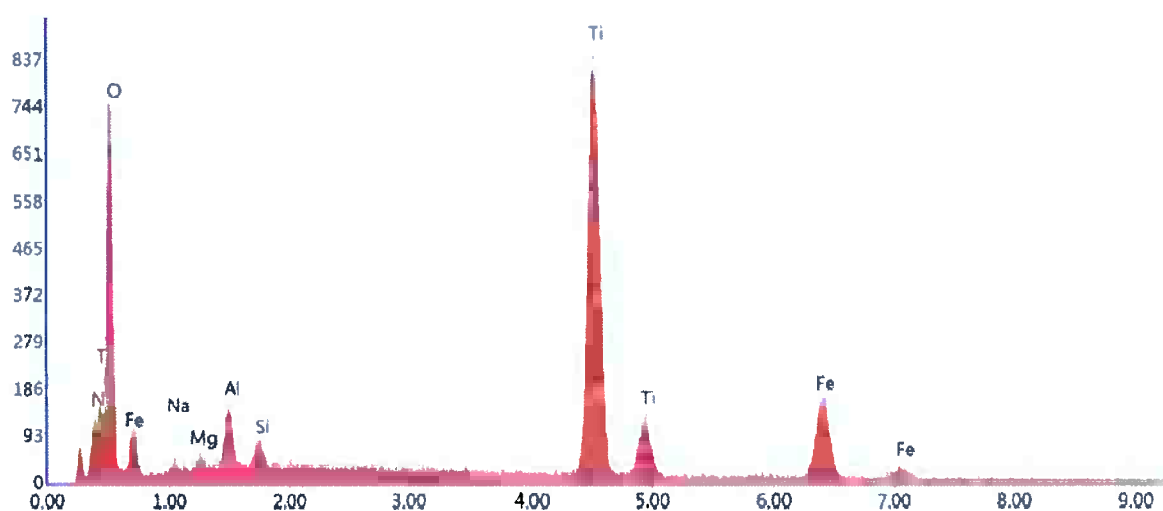


Figura 72: Espectro obtido para a área selecionada 1 da Figura 71



Tabela 8: Composição química obtida via EDS da área selecionada 1 na Figura 71

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
N	1,35	2,69
O	34,73	60,38
Na	0,41	0,50
Mg	0,27	0,31
Al	1,81	1,86
Si	0,69	0,68
Ti	40,39	23,45
Fe	20,34	10,13

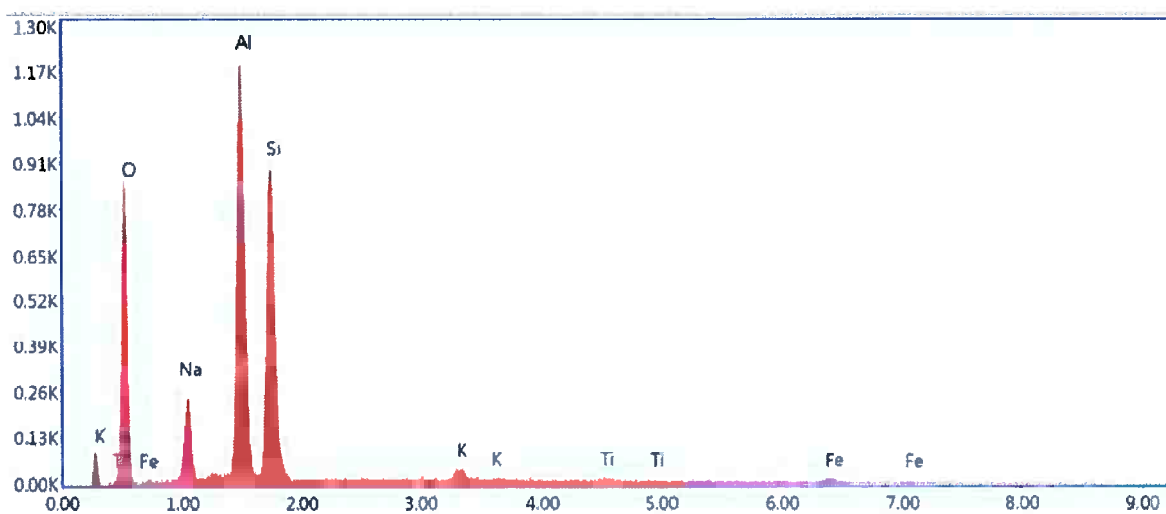


Figura 73: Espectro obtido para a área selecionada 2 da Figura 71

Tabela 9: Composição química obtida via EDS da área selecionada 2 na Figura 71

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	35,23	48,71
Na	6,81	6,55
Al	26,70	21,89
Si	25,65	20,20
K	2,08	1,17
Ti	1,10	0,51
Fe	2,43	0,96

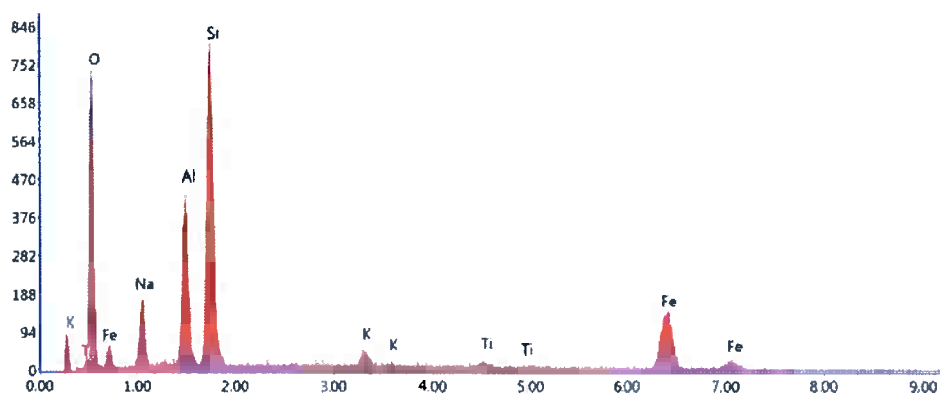


Figura 74: Espectro obtido para a área selecionada 3 da Figura 71

Tabela 10: Composição química obtida via EDS da área selecionada 3 na Figura 71

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	26,92	44,89
Na	6,41	7,44
Al	10,30	10,19
Si	21,49	20,41
K	1,58	1,08
Ti	1,13	0,63
Fe	32,17	15,37

#### 4.2.2. 2º: 10M – 1100°C

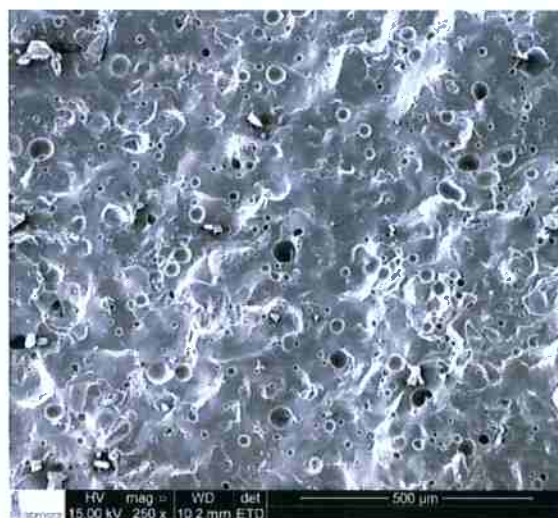


Figura 75: Micrografia da amostra 10M sinterizada a 1100°C com magnificação de 250x



Figura 76: Micrografia da amostra 10M sinterizada a 1100°C com magnificação de 1000x

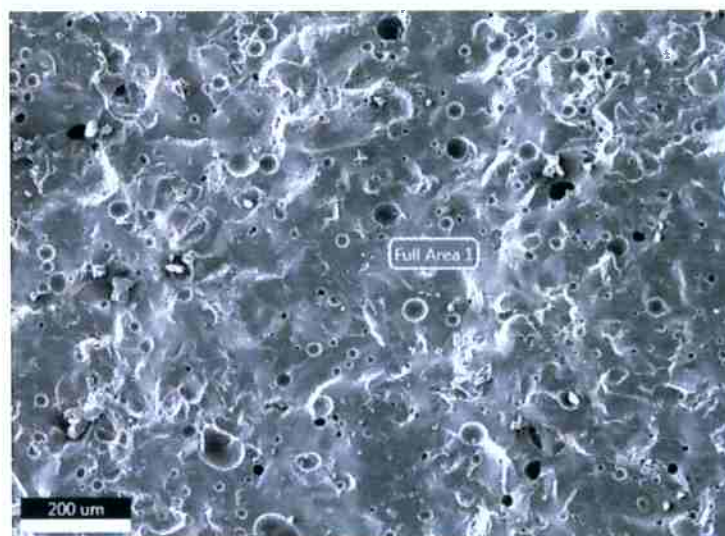


Figura 77: Micrografia de uma grande área da amostra 10M sinterizada a 1100°C para análise da composição química do material como um todo



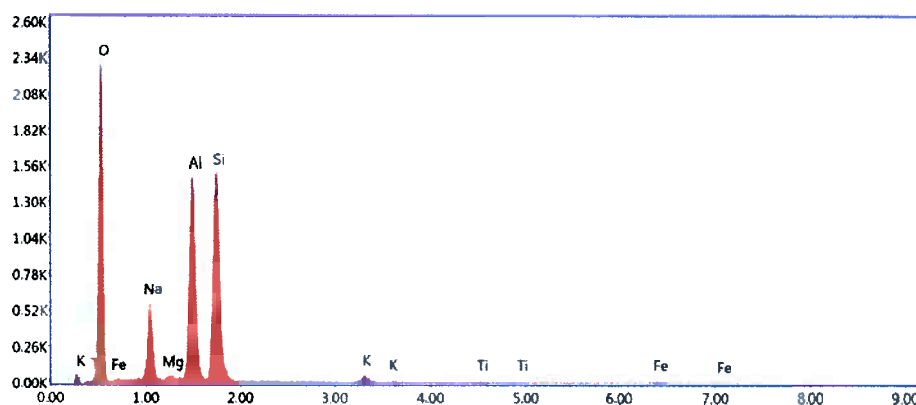


Figura 78: Espectro obtido via EDS para a área 1 da Figura 77 mostrando a composição química da amostra 10M sinterizada a 1100°C como um todo

Tabela 11: Composição química obtida via EDS da amostra 10M sinterizada a 1100°C como um todo

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	45,26	58,40
Na	9,70	8,71
Mg	0,60	0,51
Al	19,25	14,73
Si	22,21	16,33
K	1,26	0,67
Ti	0,45	0,20
Fe	1,25	0,46

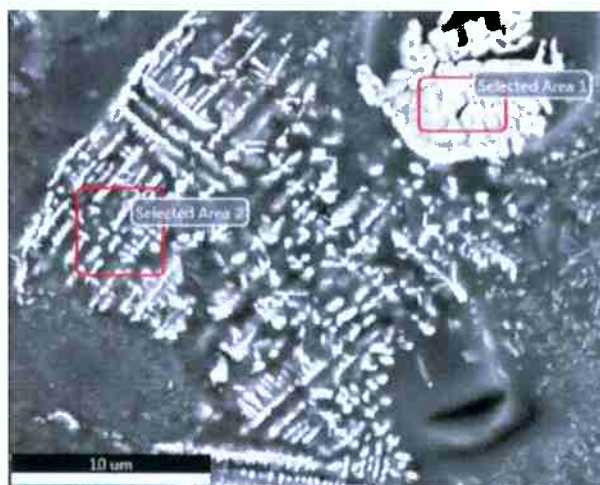


Figura 79: Micrografia da amostra 10M sinterizada a 1100°C mostrando duas inclusões com áreas selecionadas para análise quantitativa. A estrutura dendrítica evidencia a cristalização em fase líquida.

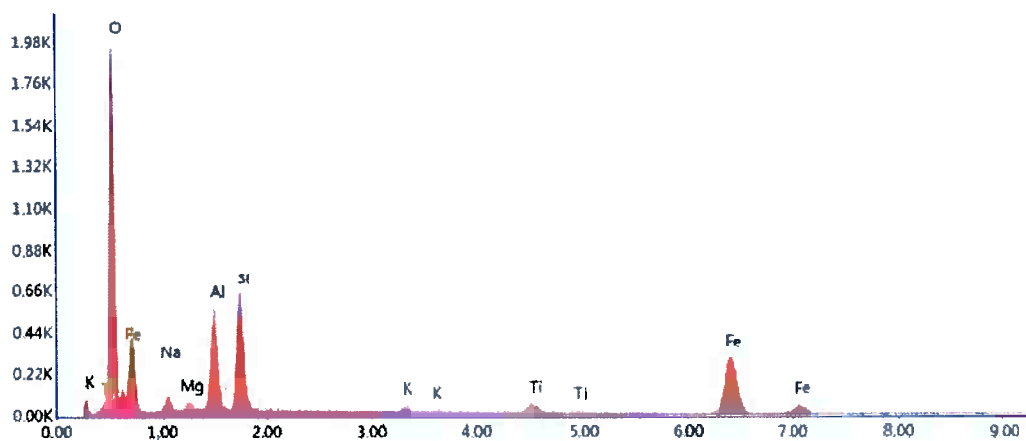


Figura 80: Espectro obtido para a área selecionada 1 da Figura 79

Tabela 12: Composição química obtida via EDS da área selecionada 1 na Figura 79

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	39,36	61,76
Fe	35,22	15,83
Na	2,36	2,58
Mg	0,64	0,66
Al	8,51	7,92
Si	10,47	9,35
K	0,83	0,53
Ti	2,62	1,37

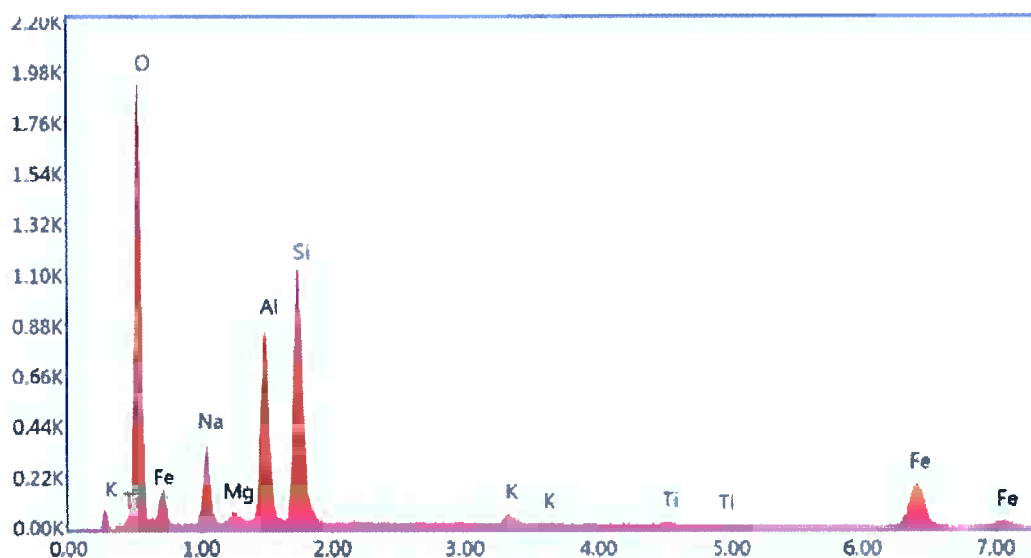


Figura 81: Espectro obtido para a área selecionada 2 da Figura 79

Tabela 13: Composição química obtida via EDS da área selecionada 2 na Figura 79

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	45,38	60,95
Fe	10,57	4,07
Na	7,91	7,40
Mg	0,63	0,55
Al	13,76	10,96
Si	19,55	14,95
K	1,36	0,75
Ti	0,84	0,38

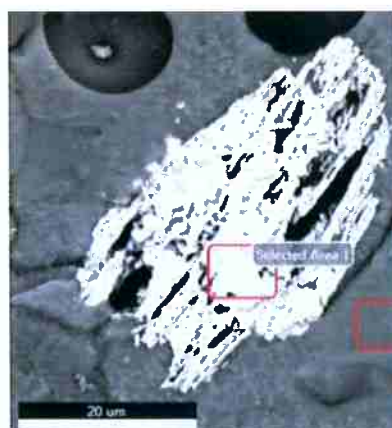


Figura 82: Micrografia da amostra 10M sinterizada a 1100°C mostrando uma inclusão com áreas selecionadas para análise quantitativa

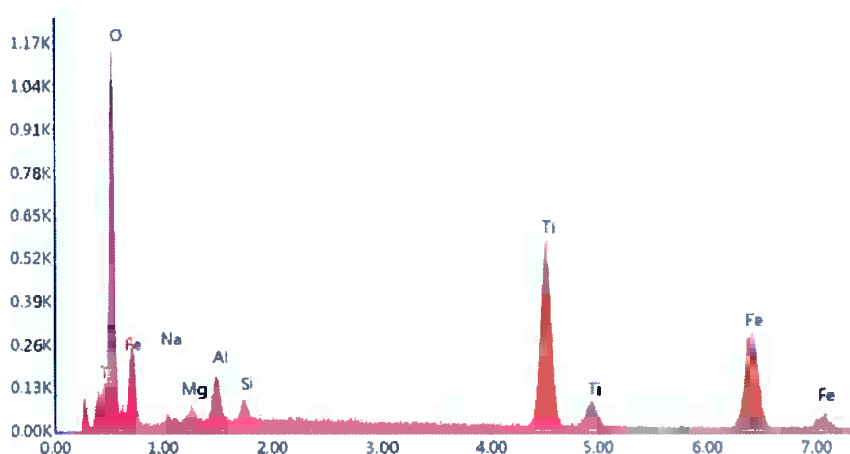


Figura 83: Espectro obtido para a área selecionada 1 da Figura 82

Tabela 14: Composição química obtida via EDS da área selecionada 1 na Figura 82

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	35,44	62,82
Na	0,68	0,84
Mg	0,61	0,71
Al	1,93	2,02
Si	0,68	0,68
Ti	25,10	14,86
Fe	35,57	18,07

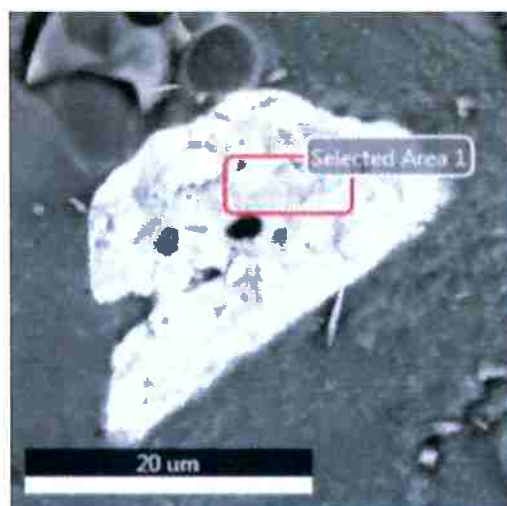


Figura 84: Micrografia da amostra 10M sinterizada a 1100°C mostrando uma inclusão com áreas selecionadas para análise quantitativa

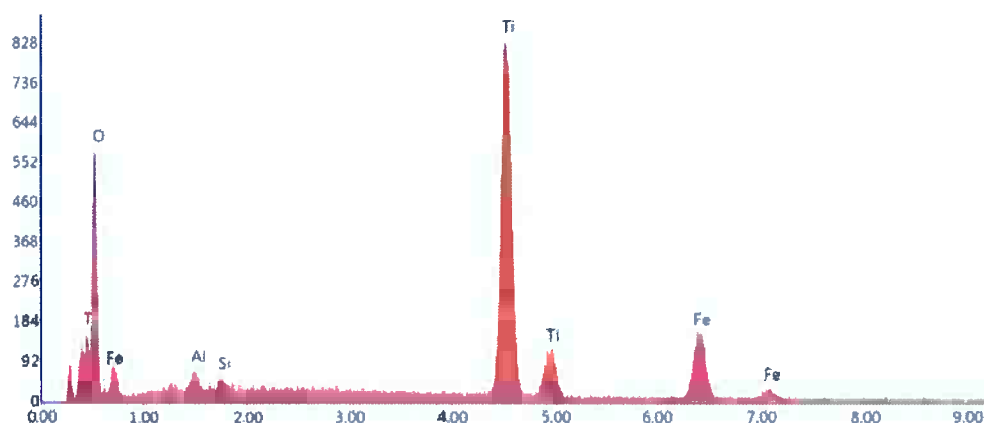


Figura 85: Espectro obtido para a área selecionada 1 da Figura 84

Tabela 15: Composição química obtida via EDS da área selecionada 1 na Figura 84

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	31,39	58,74
Al	0,51	0,56
Si	0,25	0,27
Ti	45,64	28,52
Fe	22,22	11,91

## 4.2.3. 3º: 12,5M – 1100°C



Figura 86: Micrografia da amostra 12,5M sinterizada a 1100°C com magnificação de 250x



Figura 87: Micrografia da amostra 12,5M sinterizada a 1100°C com magnificação de 500x

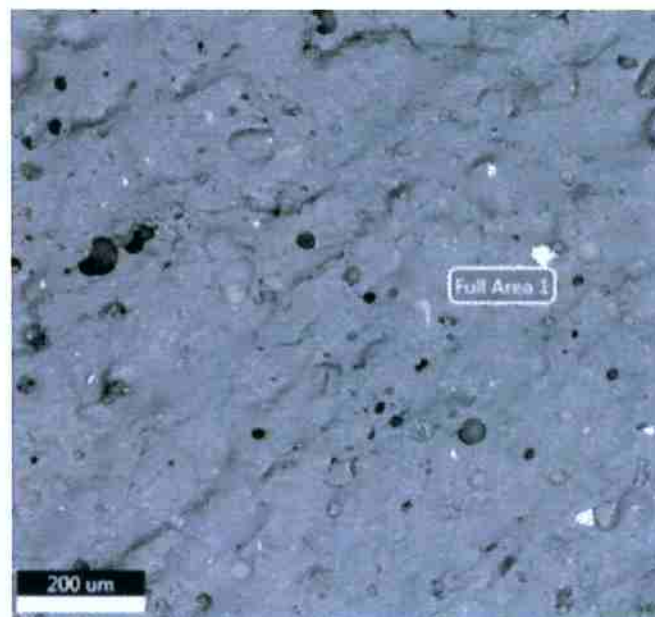


Figura 88: Micrografia de uma grande área da amostra 12,5M sinterizada a 1100°C para análise da composição química do material como um todo

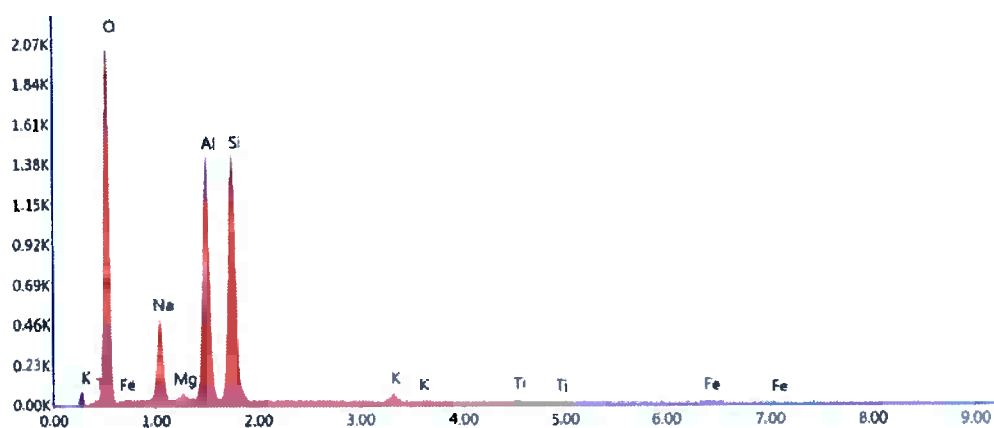


Figura 89: Espectro obtido via EDS para a área 1 da Figura 88 mostrando a composição química da amostra 12,5M sinterizada a 1100°C como um todo

Tabela 16: Composição química obtida via EDS da amostra 12,5M sinterizada a 1100°C como um todo

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	45,17	58,36
Na	9,16	8,23
Mg	0,59	0,51
Al	19,15	14,68
Si	22,95	16,89
K	1,24	0,66
Ti	0,61	0,26
Fe	1,13	0,42

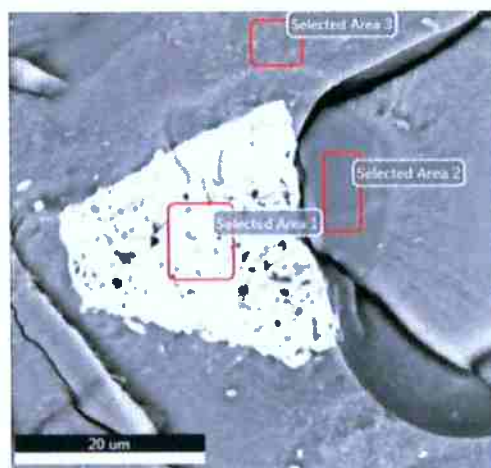


Figura 90: Micrografia da amostra 12,5M sinterizada a 1100°C mostrando inclusões com áreas selecionadas para análise quantitativa

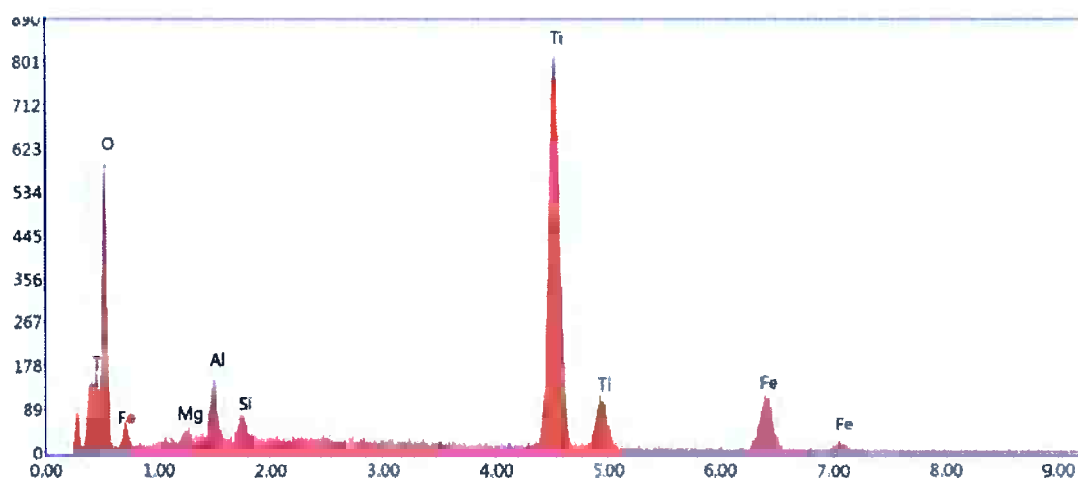


Figura 91: Espectro obtido para a área selecionada 1 da Figura 90

Tabela 17: Composição química obtida via EDS da área selecionada 1 da Figura 90

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	34,06	60,76
Mg	0,27	0,32
Al	1,88	1,99
Si	0,69	0,70
Ti	46,77	27,87
Fe	16,33	8,35

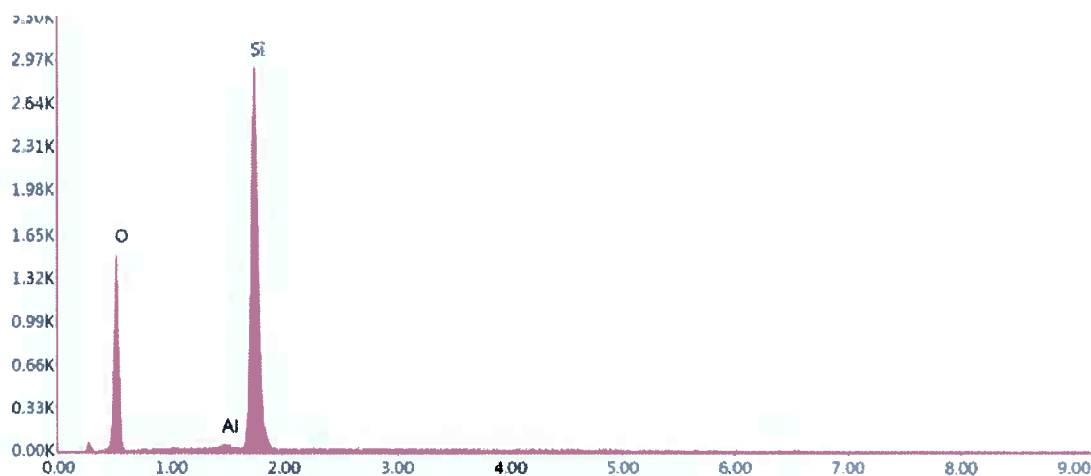


Figura 92: Espectro obtido para a área selecionada 2 da Figura 90



Tabela 18: Composição química obtida via EDS da área selecionada 2 da Figura 90

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	47,39	61,25
Al	0,58	0,44
Si	52,03	38,31

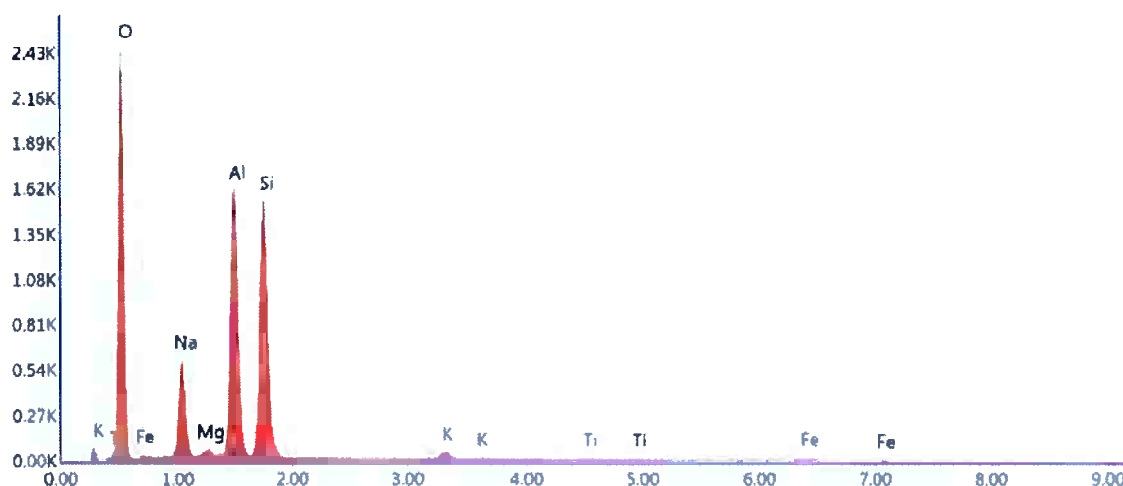


Figura 93: Espectro obtido para a área selecionada 3 da Figura 90

Tabela 19: Composição química obtida via EDS da área selecionada 3 da Figura 90

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	45,25	58,26
Na	9,95	8,92
Mg	0,52	0,44
Al	20,13	15,37
Si	21,74	15,95
K	1,04	0,55
Ti	0,37	0,16
Fe	0,99	0,37

#### 4.2.4. 4º: 7,5M – 1100°C



Figura 94: Micrografia da amostra 7,5M sinterizada a 1100°C com magnificação de 150x



Figura 95: Micrografia da amostra 7,5M sinterizada a 1100°C com magnificação de 250x



Figura 96: Micrografia da amostra 7,5M sinterizada a 1100°C com magnificação de 2500x onde se pode ver a presença de poros fechados

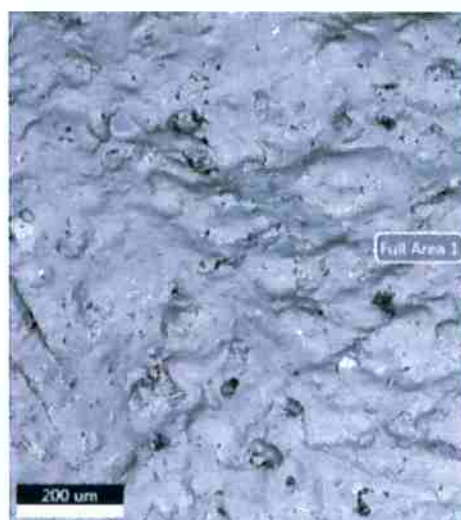


Figura 97: Micrografia de uma grande área da amostra 7,5M sinterizada a 1100°C para análise da composição química do material como um todo

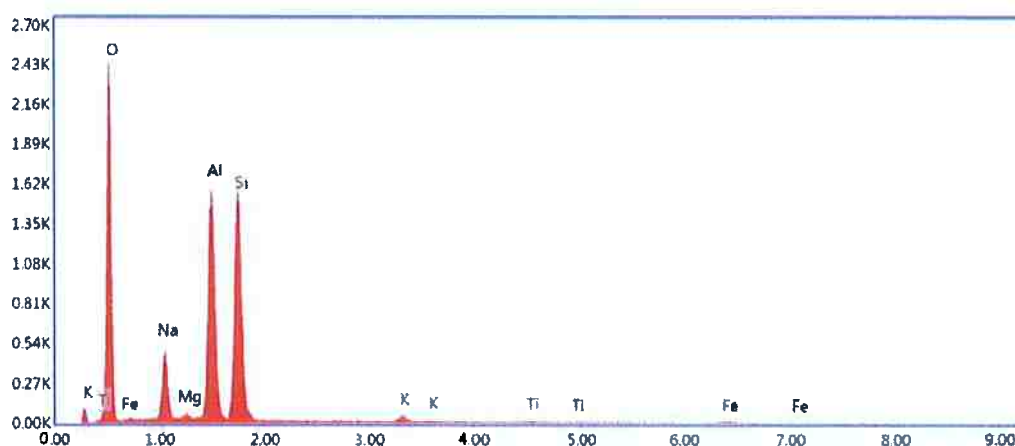


Figura 98: Espectro obtido via EDS para a área 1 da Figura 97 mostrando a composição química da amostra 7,5M sinterizada a 1100°C como um todo

Tabela 20: Composição química obtida via EDS da amostra 17,5M sinterizada a 1100°C como um todo

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	46,74	59,85
Fe	1,01	0,37
Na	8,39	7,48
Mg	0,50	0,43
Al	19,59	14,87
Si	22,30	16,27
K	1,06	0,56
Ti	0,41	0,18

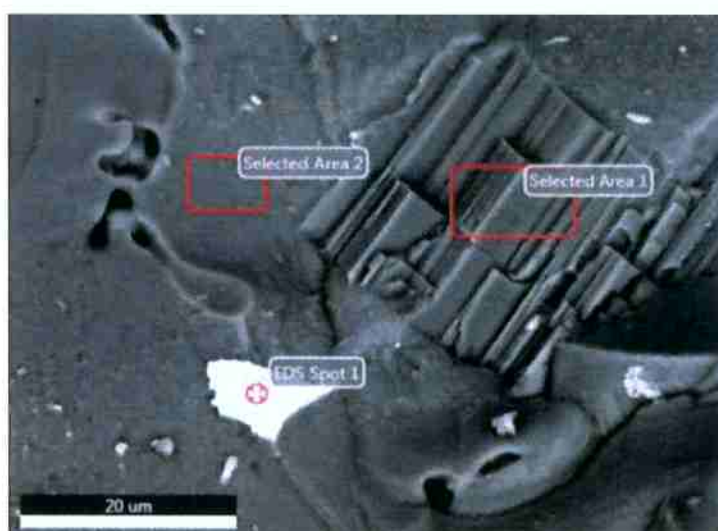


Figura 99: Micrografia da amostra 7,5M sinterizada a 1100°C mostrando inclusões com áreas selecionadas para análise quantitativa

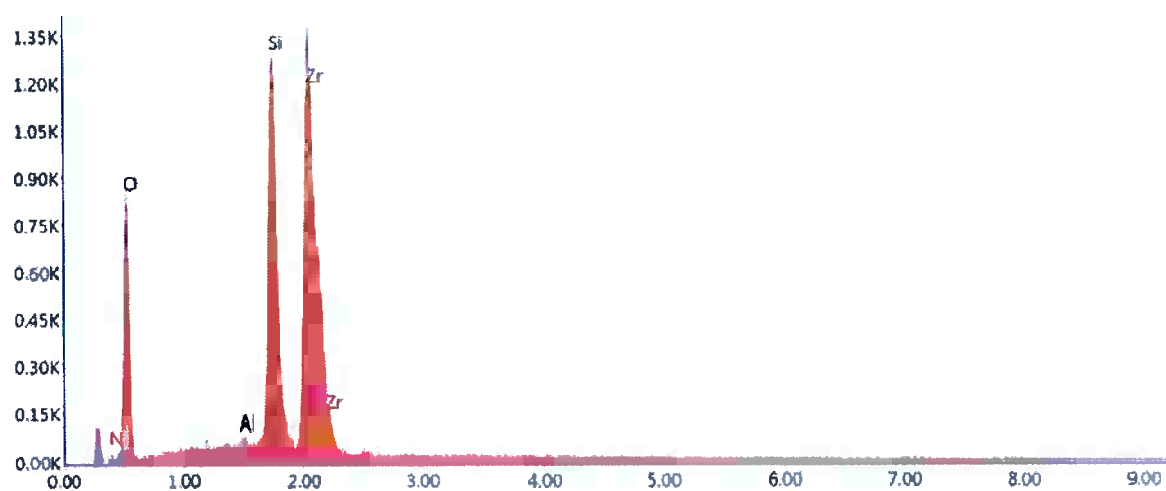


Figura 100: Espectro obtido para o ponto 1 da Figura 99

Tabela 21: Composição química obtida via EDS do ponto 1 da Figura 99

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
N	2,59	5,28
O	35,56	63,33
Al	0,59	0,63
Si	16,56	16,80
Zr	44,69	13,96

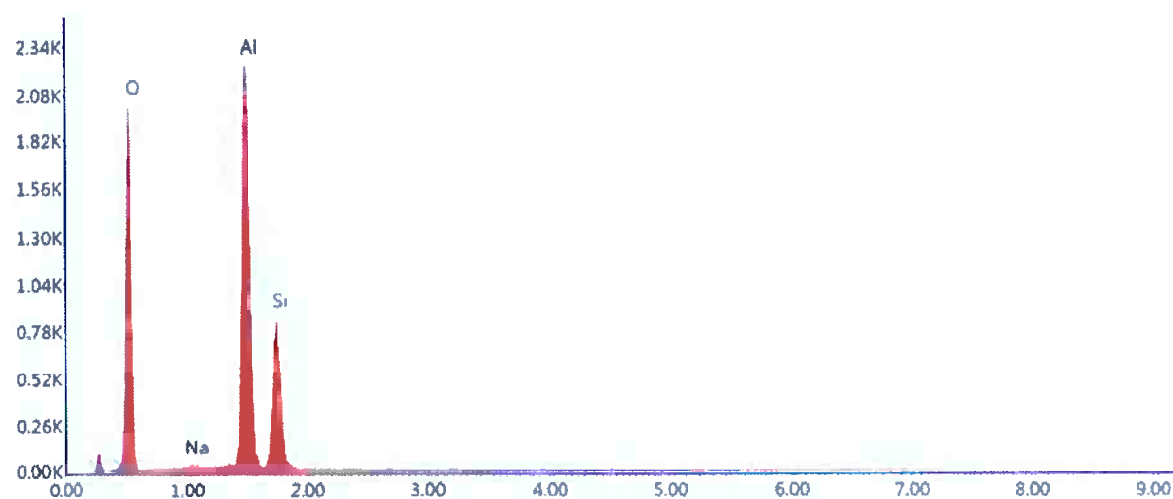


Figura 101: Espectro obtido para a área selecionada 1 da Figura 99

Tabela 22: Composição química obtida via EDS da área selecionada 1 da Figura 99

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	48,66	61,78
Na	0,39	0,34
Al	34,62	26,06
Si	16,33	11,81

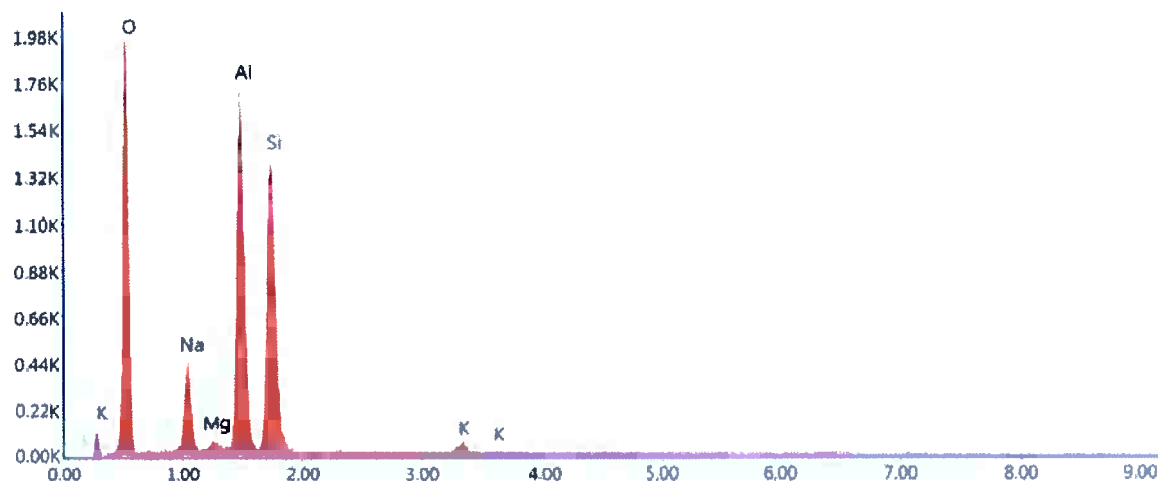


Figura 102: Espectro obtido para a área selecionada 2 da Figura 99

Tabela 23: Composição química obtida via EDS da área selecionada 1 da Figura 99

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	44,24	57,18
Na	7,97	7,17
Mg	0,75	0,64
Al	22,61	17,33
Si	23,00	16,93
K	1,43	0,76

#### 4.2.5. 5°: 7,5M – 1200°C



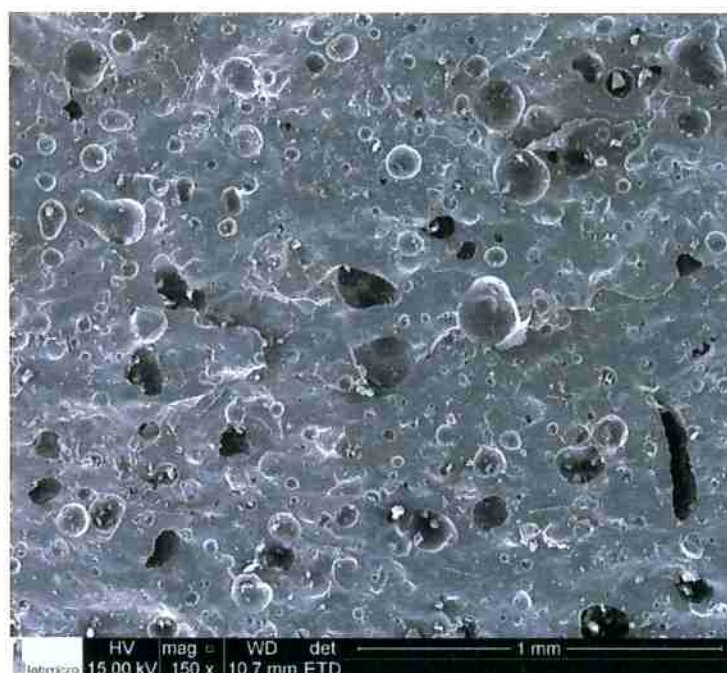


Figura 103: Micrografia da amostra 7,5M sinterizada a 1200°C com magnificação de 150x

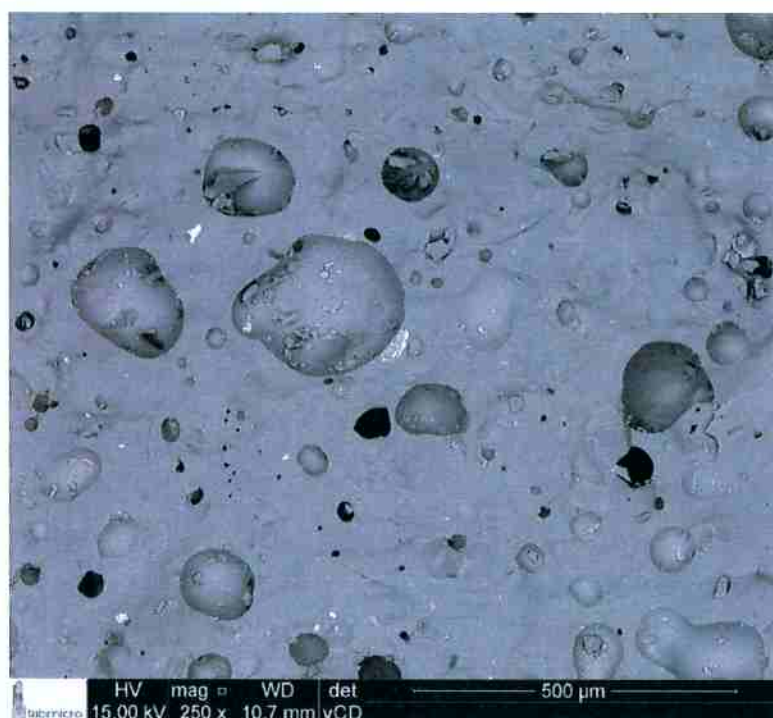


Figura 104: Micrografia da amostra 7,5M sinterizada a 1200°C com magnificação de 250x



Figura 105: Micrografia de uma grande área da amostra 7,5M sinterizada a 1200°C para análise da composição química do material como um todo

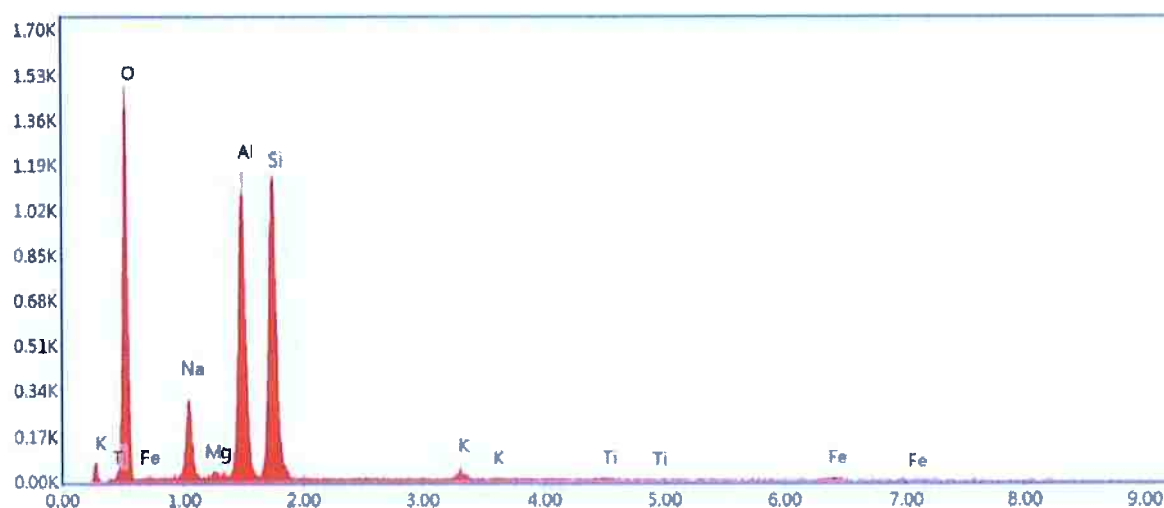


Figura 106: Espectro obtido via EDS para a área 1 da Figura 105 mostrando a composição química da amostra 7,5M sinterizada a 1200°C como um todo

Tabela 24: Composição química obtida via EDS da amostra 17,5M sinterizada a 1200°C como um todo

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	43,65	57,10
Na	7,77	7,07
Mg	0,46	0,40
Al	20,26	15,72
Si	24,36	18,15
K	1,32	0,71
Ti	0,62	0,27
Fe	1,55	0,58





Figura 107: Micrografia da amostra 7,5M sinterizada a 1200°C mostrando inclusões com áreas selecionadas para análise quantitativa

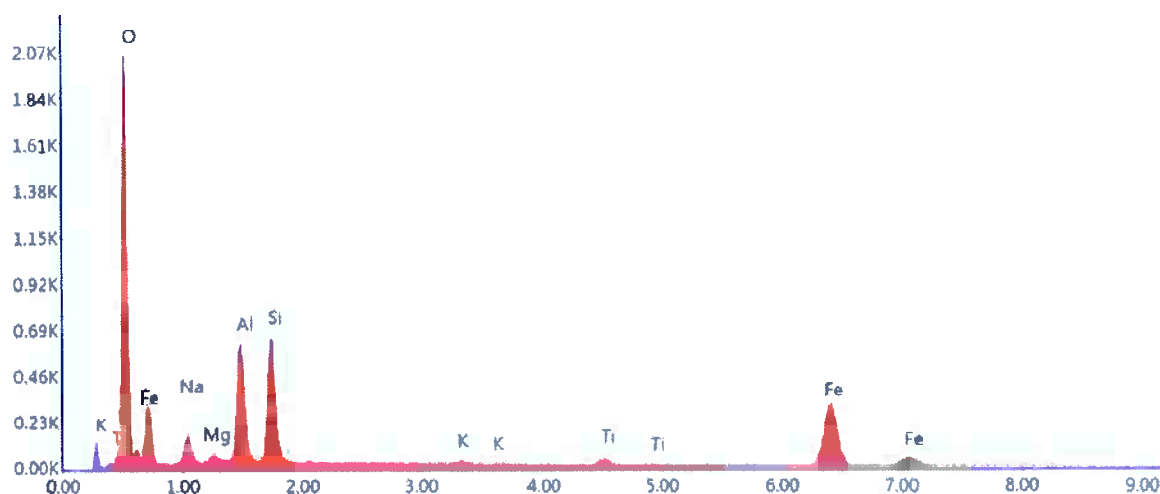


Figura 108: Espectro obtido para a área selecionada 1 da Figura 107

Tabela 25: Composição química obtida via EDS da área selecionada 1 da Figura 107

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	43,43	63,36
Fe	26,49	11,07
Na	4,64	4,71
Mg	0,71	0,68
Al	11,02	9,53
Si	11,36	9,44
K	0,65	0,39
Ti	1,70	0,83

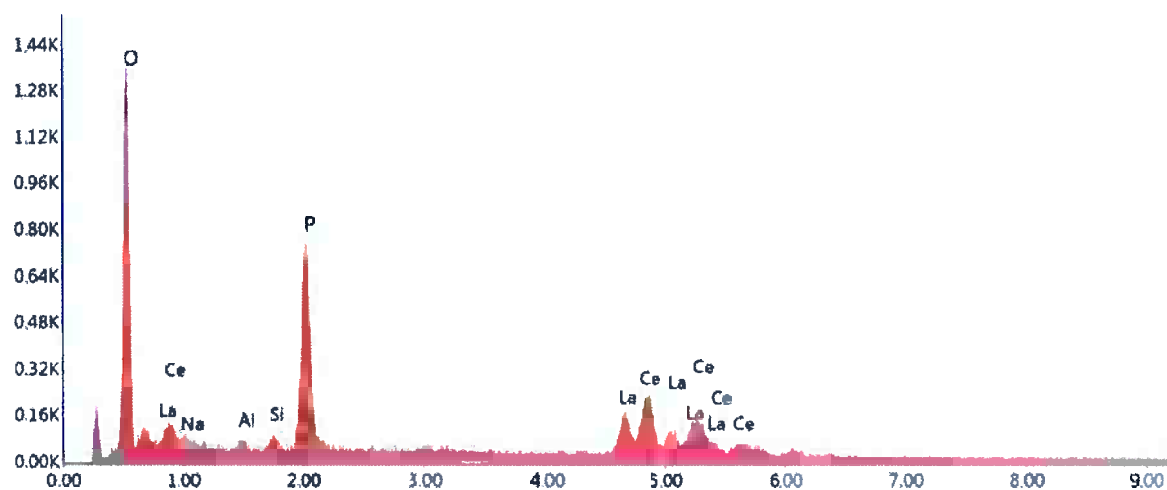


Figura 109: Espectro obtido para a área selecionada 2 da Figura 107

Tabela 26: Composição química obtida via EDS da área selecionada 2 da Figura 107

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	29,68	64,95
Na	1,71	2,61
Al	0,92	1,20
Si	0,78	0,97
P	15,35	17,35
La	18,17	4,58
Ce	33,39	8,34

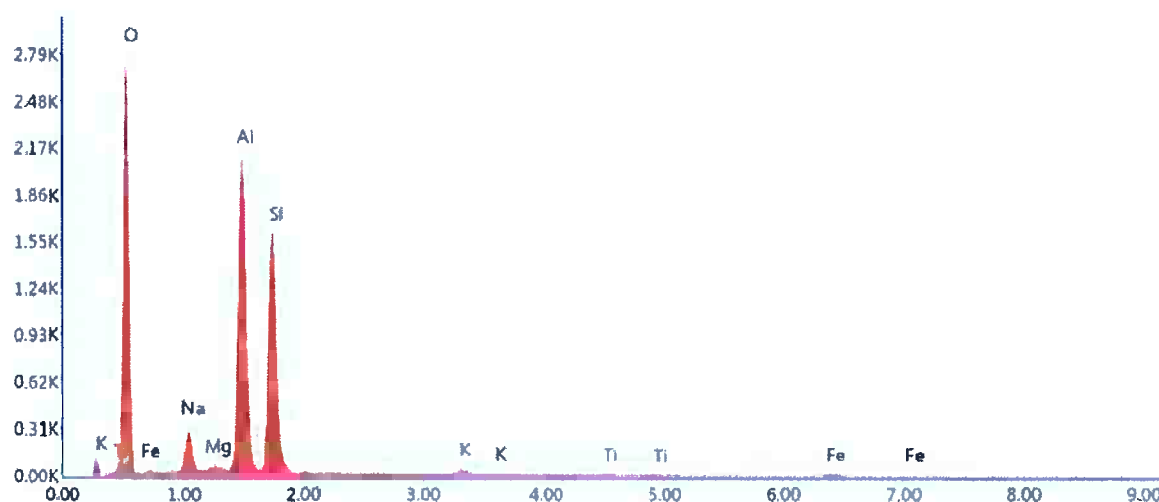


Figura 110: Espectro obtido para o ponto 1 da Figura 107

Tabela 27: Composição química obtida via EDS do ponto 1 da Figura 107

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	47,83	61,16
Na	4,54	4,04
Mg	0,55	0,46
Al	23,36	17,71
Si	21,55	15,69
K	0,75	0,39
Ti	0,41	0,17
Fe	1,01	0,37

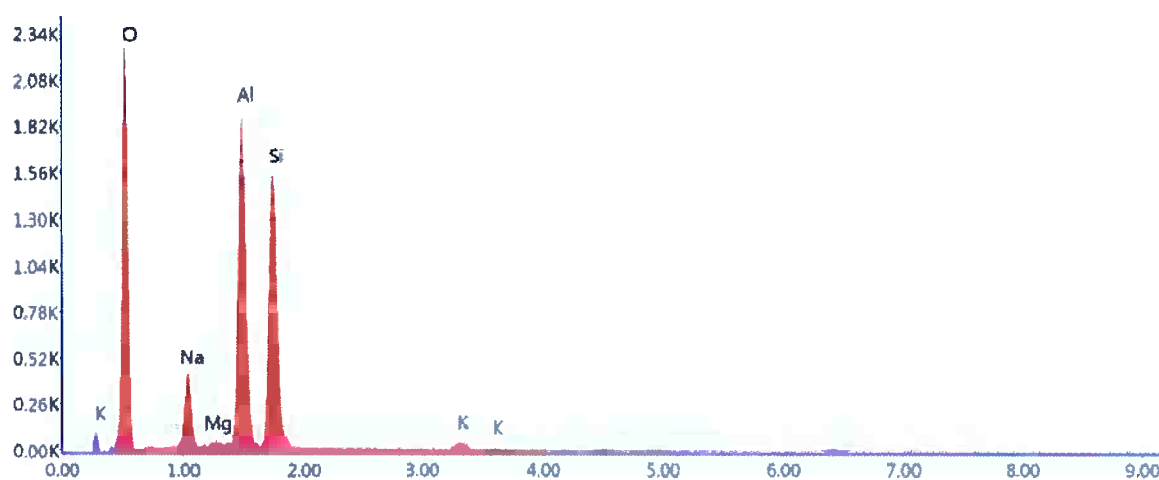


Figura 111: Espectro obtido para a área selecionada 3 da Figura 107

Tabela 28: Composição química obtida via EDS da área selecionada 3 da Figura 107

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	45,96	58,91
Na	7,03	6,27
Mg	0,32	0,27
Al	22,78	17,32
Si	22,82	16,66
K	1,09	0,57

#### 4.2.6. Conclusões sobre os ensaios de MEV e EDS

Analizando as micrografias obtidas, pode-se ver que em todas as amostras foram encontrados poros fechados que não são conectados. Isso é um ponto positivo do material, pois influencia na densidade e na resistência mecânica e, nesse caso de poros fechados não-interconectados a resistência mecânica é favorecida.

Além disso, vê-se que a estrutura está ceramizada evidenciado pelas fraturas de aspecto liso e conchoidais (fraturas de aspecto vitrificado), como pode ser visto perfeitamente na Figura 76, o que indica que o material é proveniente de fases finamente divididas e bem sinterizadas, indicando que o processo e roteiro escolhidos para a fabricação não só funciona, mas também produz um material de alta qualidade.

Ainda, foi observada a presença de compostos de titânio que está de acordo com a composição especificada do metacaulim utilizado na Tabela 1 e a estrutura que este composto apresentou foi dendrítica (conforme vistos nas figuras: Figura 71, Figura 72, Figura 82, Figura 83, Figura 84, Figura 85, Figura 90 e Figura 91), o que indica que foi produto de cristalização da fase líquida durante a sinterização.

Foram vistas também inclusões de ferro e sódio o que também condiz com a composição química do metacaulim utilizado.

#### 4.3. Análise de porosidade via Software

A análise de porosidade de cada amostra foi feita utilizando-se das micrografias obtidas no MEV com o software ImageJ para utilizar a técnica de estereologia quantitativa descrita pela norma ASTM E562-11 [14] .

Para analisar a imagem da micrografia e determinar a porosidade final, a técnica impõe o uso de uma malha quadriculada aplicada sobre a micrografia e, de forma resumida, o número de pontos da malha que estão sobre poros dividido pelo número total de pontos da malha indica um valor equivalente à porosidade da amostra.



Figura 112: Análise da amostra 15M sinterizada a 1100°C mostrando a grade feita de 3cm<sup>2</sup> por ponto (em azul) e os pontos de coincidência com poros.

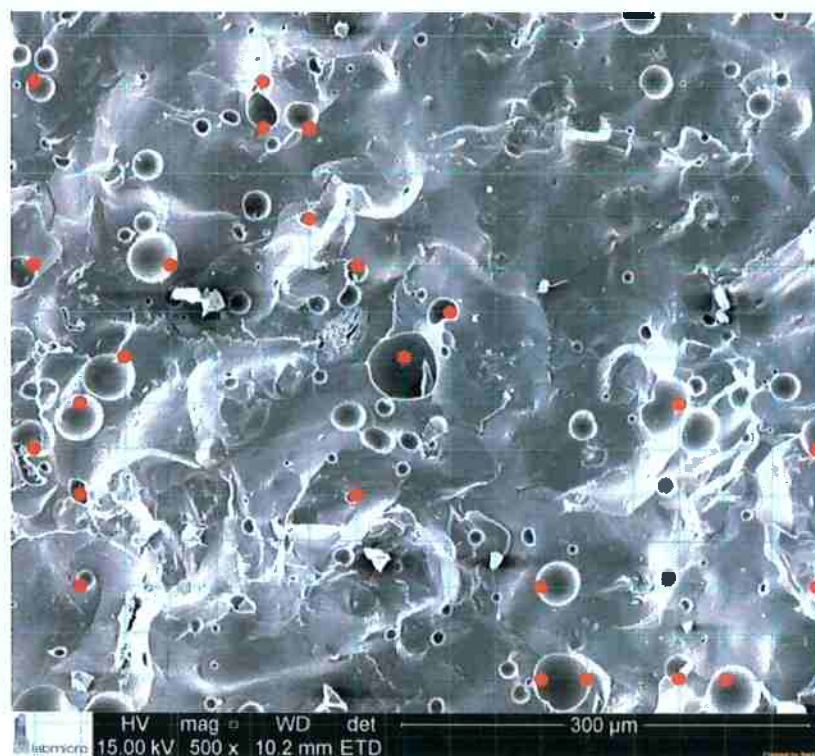


Figura 113: Análise da amostra 10M sinterizada a 1100°C mostrando a grade feita de 3cm<sup>2</sup> por ponto (em azul) e os pontos de coincidência com poros.





Figura 114: Análise da amostra 12,5M sinterizada a 1100°C mostrando a grade feita de 3cm<sup>2</sup> por ponto (em azul) e os pontos de coincidência com poros

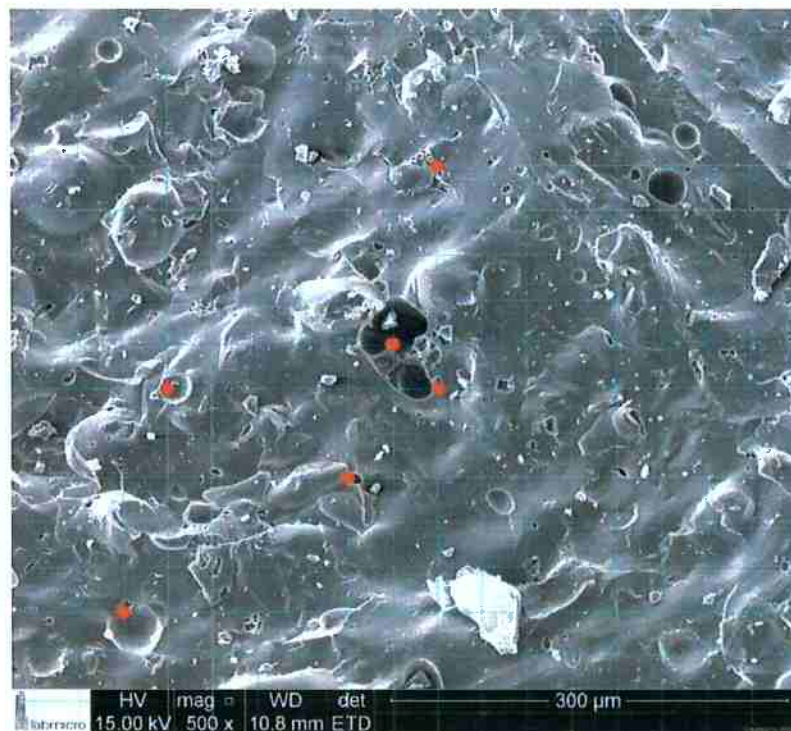


Figura 115: Análise da amostra 7,5M sinterizada a 1100°C mostrando a grade feita de 3cm<sup>2</sup> por ponto (em azul) e os pontos de coincidência com poros

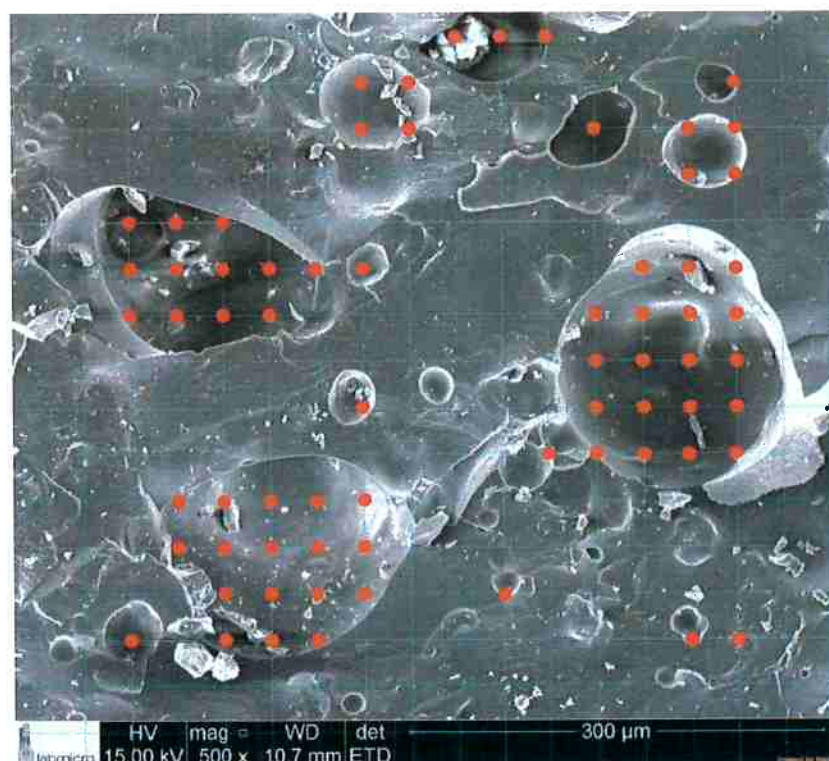


Figura 116: Análise da amostra 7,5M sinterizada a 1200°C mostrando a grade feita de 3cm<sup>2</sup> por ponto (em azul) e os pontos de coincidência com poros

Todas as micrografias utilizadas são da mesma magnificação e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 29 abaixo.

Tabela 29: Porosidade das amostras calculada através de estereologia quantitativa

Amostra	Número de pontos de poros	Número de pontos totais	Porosidade (%)
15M – 1100°C	16	270	5,9
10M – 1100°C	24	270	8,9
12,5M – 1100°C	15	270	5,6
7,5M – 1100°C	6	270	2,2
7,5M – 1200°C	68	270	25,2

Assim, pode-se ver que a amostra com resultado de resistência mecânica mais baixo é a que apresenta maior porosidade de fato. Na amostra de 7,5-1100°C, apesar da porosidade calculada ter resultado em um número baixo se comparado aos demais, há a presença de poros interconectados, como pode ser visto na Figura 117, que justifica a resistência mecânica mais baixa pois poros interconectados prejudicam o material nesse quesito.

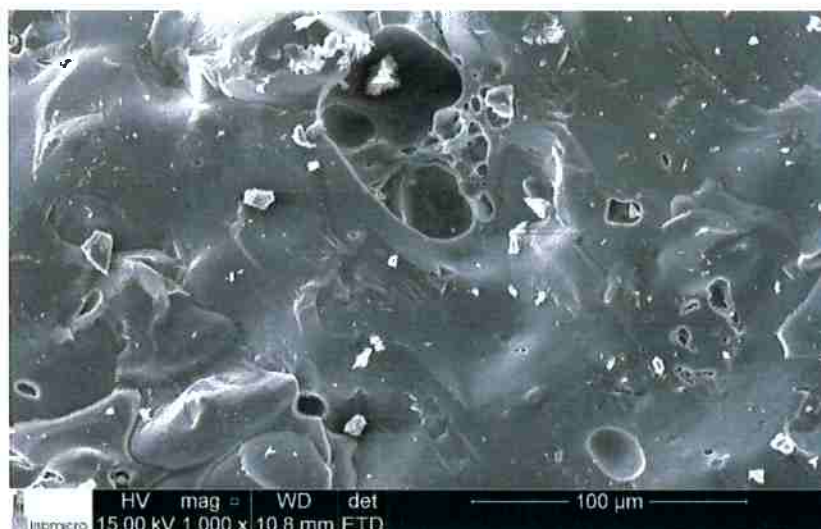


Figura 117: Micrografia da amostra 7,5M sinterizada a 1100°C com magnificação de 1000x mostrando a presença de poro interconectado

#### 4.4. Difração de Raios X

As análises de DRX mostraram a presença das fases cristalinas de quartzo, mulita e coríndon para todas as cinco amostras analisadas, conforme pode ser visto na Figura 118 abaixo.

No entanto, de acordo com o estudo do diagrama ternário o esperado era que formasse albita, nefelina e coríndon. Assim, o coríndon foi formado conforme o esperado, mas as outras duas fases não, formaram fases diferentes. Uma explicação possível é que as fases com sódio estão amorfizadas (visto que na análise via MEV viu-se que a fratura tem estrutura vitrificada) e/ou que o tempo de tratamento no forno não foi suficiente para alcançar o equilíbrio termodinâmico indicado previamente pelo diagrama ternário. Essa teoria é enaltecida pela presença de um halo amorfo para valores 2Theta de 17 a 27 que indica a presença de estrutura amorfa.

Adicionalmente, o fato de não poder ser visto fase de Na, pois deve ter amorfizado indica que o sódio inibe a formação de mulita, o que é uma característica negativa do material, pois a mulita é cristalina e eleva a resistência à corrosão do



material que é uma propriedade importante tendo em vista que os propantes são usados em meios de alta pressão e corrosivos.

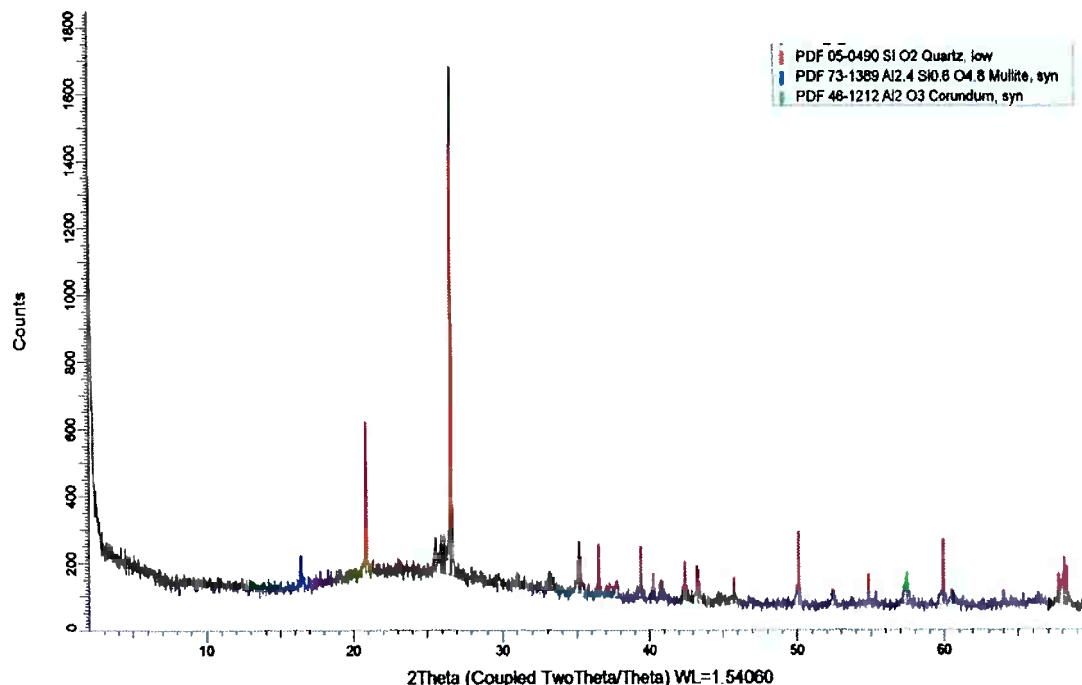


Figura 118: Resultados encontrados na análise de DRX para todas as amostras indicando a presença de mullita (em azul), quartzo (em vermelho) e coríndon (em verde)

Para efeito de comparação, também foram feitos DRX de amostras puras de metacaulim sinterizados a 1100°C e a 1200°C, que podem ser vistos nas Figura 119 e Figura 120 abaixo.

Também foram feitos DRX das amostras 15M, 12,5M e 7,5M sem sinterizar para verificar se a sinterização no forno estava levando à formação de fases cristalinas diferentes, que podem ser vistos na Figura 121, Figura 122 e fig abaixo.

De acordo com esses espectros encontrados, pode-se perceber que a adição de NaOH ao metacaulim inibiu a formação da fase mullita, pois nos DRX do metacaulim puro acima foi formado uma quantidade maior de mullita do que na amostra misturada com NaOH.

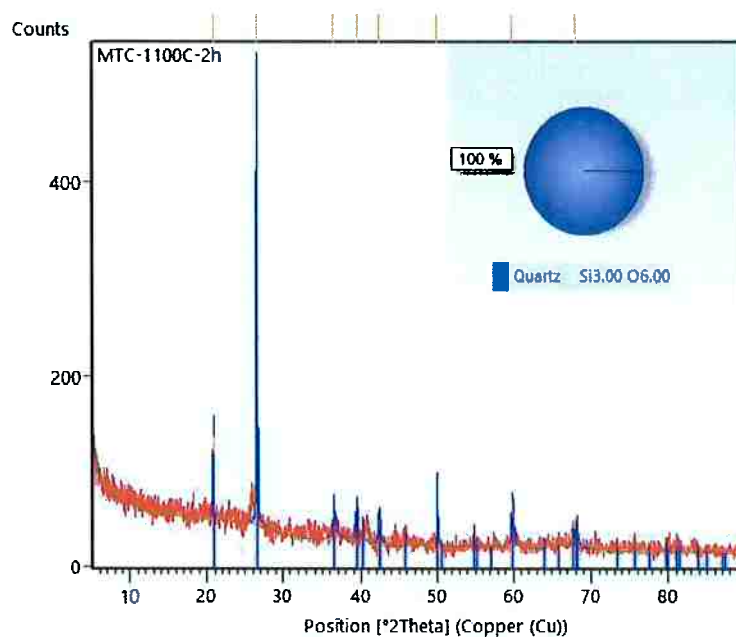


Figura 119: Resultados encontrados na análise de DRX para a amostra de metacaulim puro sinterizado a 1100 $^{\circ}$ C por duas horas

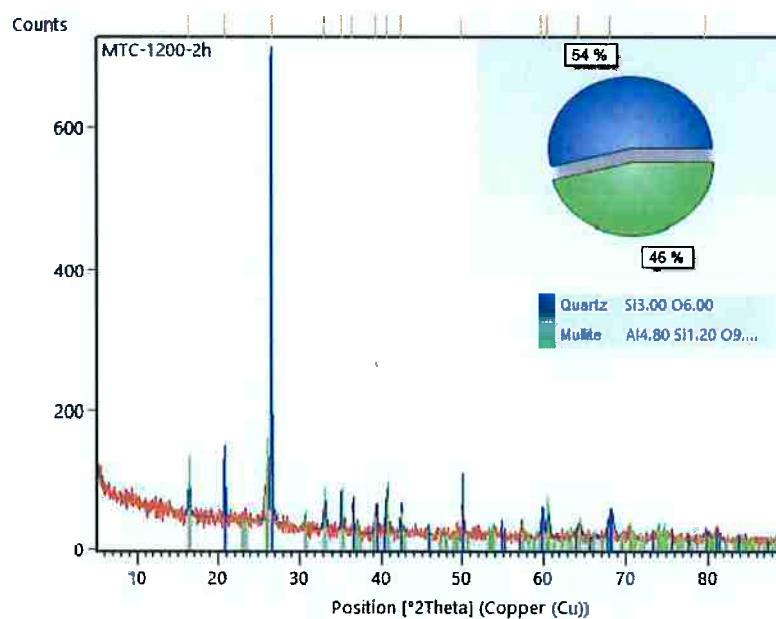


Figura 120: Resultados encontrados na análise de DRX para a amostra de metacaulim puro sinterizado a 1200 $^{\circ}$ C por duas horas

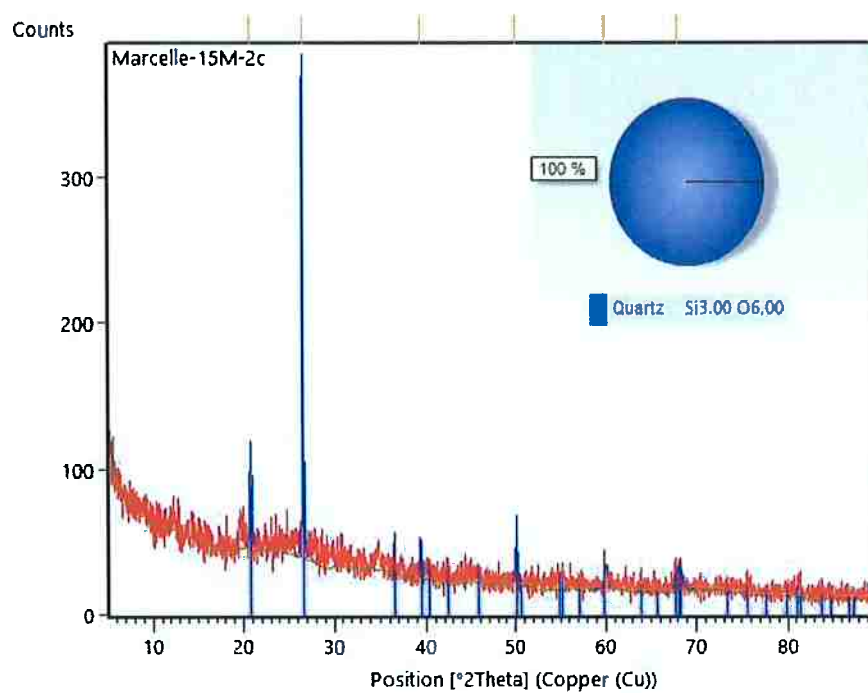


Figura 121: Resultados encontrados na análise de DRX para a amostra de 15M não-sinterizado

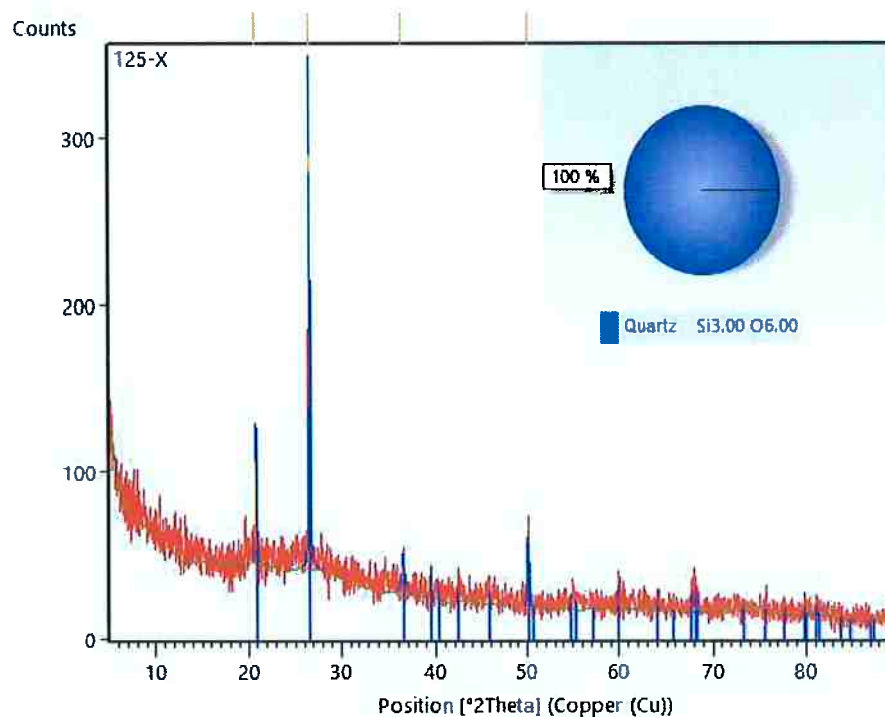


Figura 122: Resultados encontrados na análise de DRX para a amostra de 12,5M não-sinterizado

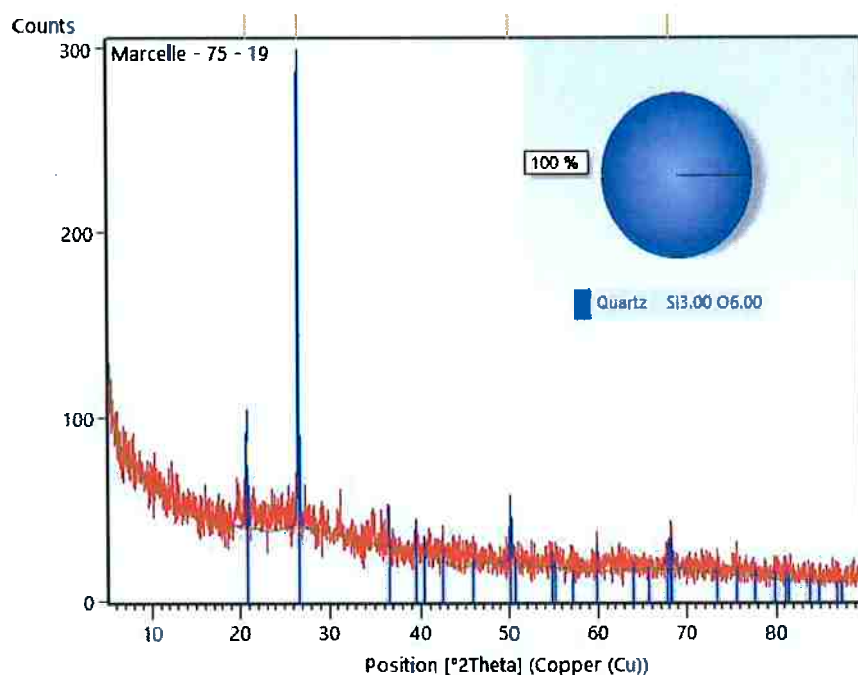


Figura 123: Resultados encontrados na análise de DRX para a amostra de 7,5M não-sinterizado

Os difratogramas das amostras não-sinterizadas mostram-se com muito ruído impedindo a identificação de alguns picos, mostrando que a amostra estava muito amorfa e só permitiu a identificação do quartzo, mas provavelmente deve conter caulinita, como mostrado no ANEXO A – Difratograma para o metacaulim puro não-sinterizado.

## 5. CONCLUSÕES

Considerando todos os processos, análises, testes e resultados apresentados ao longo do presente trabalho, conclui-se que o material cerâmico produzido para ser utilizado como propante possui propriedades adequadas e promissoras.

Com relação à resistência mecânica, vê-se que os melhores resultados de resistência à compressão se deram para os maiores teores de sódio adicionados ao metacaulim com a menor temperatura de sinterização utilizada. O aumento da molaridade da solução (aumento do teor de sódio adicionado ao metacaulim) permite o uso de uma temperatura menor de sinterização que forma uma estrutura mais vítrea e menos porosa, justificando os melhores resultados de resistência mecânica à compressão e levando à conclusão de que o aumento do teor de sódio foi efetivo para aumentar a resistência mecânica do material. No entanto, como os melhores resultados de resistência mecânica à compressão foram obtidas para a menor temperatura de sinterização utilizada, seria interessante para trabalhos futuros testar para temperaturas menores para ver qual a temperatura ótima que maximiza a resistência mecânica e, além disso, estudar molaridades ainda maiores de soluções para determinar o teor de sódio limítrofe que, se superado, levaria à diminuição da resistência à compressão.

Ademais, a partir das micrografias obtidas conclui-se que o material apresentava poros fechados e não-interconectados que favorecem a resistência mecânica à compressão e também possuía estrutura ceramizada vista no aspecto liso e conchoidal das fraturas, evidenciando que o material provém de fases finamente divididas e bem sinterizadas. Também vê-se a formação de inclusões metálicas de titânio provenientes de cristalização de fase líquida durante a sinterização no forno.

Adicionalmente, a análise de porosidade levou à conclusão de que as amostras que apresentaram os melhores resultados à compressão são as amostras com menor porosidade.

Além disso, as análises de DRX mostram a presença de halo amorfo para valores de 2Theta de 17 a 27 indicando a presença de material amorfo. Também mostra a presença das fases cristalinas de quartzo, mulita e coríndon. A presença do halo amorfo ainda indica que existem outras fases amorfizadas (considerando que a superfície de fratura vista pelo MEV tem estrutura vitrificada) e/ou o tempo de

sinterização não foi suficiente para que fosse alcançado o equilíbrio termodinâmico previsto pelo diagrama ternário para formar as fases esperadas de albita e nefelina.

Ainda, o fato de não poder ser vista fase de Na, pois deve ter amorfizado indica que o sódio inibe a formação de mulita ao estimular a formação de vidro, o que é uma característica negativa do material, pois a mulita é cristalina e eleva a resistência à corrosão do material que é uma propriedade importante tendo em vista que os propantes são usados em meios de alta pressão e corrosivos.

Por fim, o material cerâmico obtido através da adição de NaOH ao metacaulim produziu um produto muito satisfatório considerando as elevadas resistências mecânicas obtidas e baixa porosidade com poros fechados. Estudos futuros poderiam determinar a temperatura mínima suficiente e a molaridade limitrofe para os melhores resultados de resistência mecânica à compressão, além de estudar a resistência mecânica com o material em esferas (crush test) para comparação com os dados de propantes utilizados pelo mercado atual.

## REFERÊNCIAS

- [1] DOMESTIC PRODUCTION. Press & News de Wintershall. Disponível em:  
<<http://www.wintershall.com/en/press-news/domestic-production.html>>.  
Acesso em: 28 mai. 2013.
- [2] DAVIDOVITS, Joseph. **Geopolymer for newcomers by Prof. Dr. Joseph Davidovits**. Institut Géopolymère. 2008. Video.
- [3] ROBERTS, J. Gas fuels proppants aspects. **Industrial Minerals**. p. 37-43.  
Nov. 2009.
- [4] SILVA, G. F. B. L. E. **Publicação eletrônica** [mensagem pessoal].  
Mensagem recebida por <guilhermelenz@hotmail.com> em 25 mai. 2013.
- [5] ENCANA. Hydraulic Fracturing. *Open access*. Disponível em:  
<<http://www.encana.com/news-stories/multimedia-gallery/video/>>. Acesso  
em 28 mai. 2013.
- [6] MWD / LWD SERVICES, SYSTEMS AND TOOLS. SDI, Worldwide Provider  
of Directional & Horizontal Drilling Services. Disponível em:  
<<http://www.scientificdrilling.com/index.php/technologies/mwd/>>. Acesso em:  
28 mai. 2013.
- [7] PINTO, E. N. M. G. **Aditivação de pastas geopoliméricas com  
tetraborato de sódio e látex não iônico para cimentação de poços de  
petróleo**. Natal, 2007. Disponível em:  
<[http://bdtd.bczm.ufrn.br/tde\\_arquivos/25/TDE-2007-11-09T054102Z-916/Publico/EricaNMGP.pdf](http://bdtd.bczm.ufrn.br/tde_arquivos/25/TDE-2007-11-09T054102Z-916/Publico/EricaNMGP.pdf)>. Acesso em: 29 mai. 2013.
- [8] PAIVA, M. D. D. M. **Otimização e análise mecânica de pastas  
geopoliméricas para uso em poços sujeitos à injeção cíclica de vapor**.  
Natal, 2008. Disponível em:  
<[http://ftp.ufrn.br/pub/biblioteca/ext/bdtd/MariaDMP\\_pre\\_textuais\\_ate\\_cap\\_3.pdf](http://ftp.ufrn.br/pub/biblioteca/ext/bdtd/MariaDMP_pre_textuais_ate_cap_3.pdf)>. Acesso em: 29 mai. 2013.
- [9] METACAULIM DO BRASIL. Metacaulim HP Ultra. Disponível em:  
<<http://www.metacaulim.com.br/impermeabilizantes-metacaulim-hp-ultra.html>>. Acesso em: 12 jan. 2016.
- [10] VEREIN DEUTCHER EISENHÜTTENLEUTE (VDEh). **Slag Atlas**. p. 117.  
Verlag Stahleisen GmbH. Reimpresso 2012. Düsseldorf. 1995.

- [11] DAVIDOVITS, J. **GEOPOLYMER Chemistry & Applications**. Institut Géopolymère. 3. ed. Saint-Quentin, 2011.
- [12] ZOULGAMI, M. **New preparations of biomaterials, hydroxyapatite cement and inorganic phosphates with a poly(sialate-siloxo) type geopolymer**. 2001. Tese (doutorado) – Rennes 1 University. 2001.
- [13] DUXSON, P. **Structure and Thermal Conductivity of Metakaolin Geopolymers**. 2006. Tese (doutorado em engenharia química e biomolecular) – University of Melbourne. 2006.
- [14] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E562-11: Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count**. West Conshohocken. 2011.
- [15] CAMPOS, V. P. P. de. **Desenvolvimento de propantes cerâmicos sintéticos aditivados com nanomateriais de carbono**. Exame de qualificação de doutorado, Escola Politécnica da USP. São Paulo, 2016.
- [16] WANG, J., ZHANG, C., XU, J., QU, P., ZHOU, Y. e HAN, H. The Effect of Alkali on Compressive of Metakaolin Based Geopolymeric Cement. **Advanced Materials Research**. v. 554-556, p. 327-330, 2012.



## APÊNDICE A – CÁLCULOS DE PROPORÇÃO PARA A SOLUÇÃO 7,5M

Para o preparo de uma solução 7,5M e sabendo que a massa molar de NaOH é 39,997 g/mol, tem-se:

$$\frac{7,5\text{mols}}{1L} = \frac{7,5 \cdot 39,997}{1L} = \frac{299,977g \text{ de NaOH}}{1L \text{ de solução}}$$

Portanto, em 1L de solução, há 299,977g de NaOH. Agora como foram produzidos 0,2L de solução, tem-se que:

$$\frac{0,2L \cdot 299,977g}{1L} = 59,995g$$

Agora, cada amostra preparada terá 50g que serão divididas depois para a produção de briquetes cilíndricos. Para obedecer à proporção metacaulim:solução=70:30 estabelecida no item 3.1, conclui-se que serão utilizados 35g de metacaulim e 15g de solução para cada tipo de amostra. Assim, pode-se fazer a regressão linear abaixo:

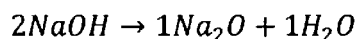
$$\begin{array}{l} 200g \text{ de solução} - 59,995g \text{ de NaOH} \\ 15g \text{ de solução} - x g \text{ de NaOH} \end{array}$$

E, com isso, conclui-se que:

$$x = \frac{15 \cdot 59,995}{200} = 4,499 \cong 4,5g \text{ de NaOH}$$

Assim, serão colocados o equivalente a 4,5g de NaOH em 35g de metacaulim.

Agora deve-se considerar a reação abaixo para poder calcular a quantidade de Na<sub>2</sub>O na amostra:



Utilizando-se de regressão linear novamente e sabendo que a massa molar do Na<sub>2</sub>O é 61,9789g:

$$\begin{array}{l} 2 \cdot 39,997g \text{ de NaOH} - 61,9789g \text{ de Na}_2\text{O} \\ 4,5g \text{ de NaOH} - y g \text{ de Na}_2\text{O} \end{array}$$

Calculando por fim o valor de y:

$$y = \frac{4,5 \cdot 61,9789}{2 \cdot 39,997} = 3,486 \cong 4,49g \text{ de Na}_2\text{O}$$

Assim, a massa total de metacaulim+Na<sub>2</sub>O será:

$$Massatotal = M_{metacaulim} + M_{Na_2O} = 35g + 4,49g = 39,49g$$

Por fim, com uma última regressão linear, descobre-se a percentagem de cada um dos elementos:

$$\%Metacaulim = \frac{35}{39,49} \cdot 100 = 88,63 \cong 88,6\%$$

$$\%Na_2O = \frac{4,49}{39,49} \cdot 100 = 11,36\% \cong 11,4\%$$

Determinada a percentagem de  $Na_2O$ , ainda falta determinar a percentagem de  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  para poder analisar o diagrama ternário que envolve esses três compostos.

A partir da Tabela 1, pode-se ver que a percentagem de  $SiO_2$  contida no metacaulim é de 57% e a de  $Al_2O_3$  é 34%. Como todos os outros componentes estão presentes em quantidade abaixo de 0,1%, pode-se aproximar as quantidades de  $Al_2O_3$  e de  $SiO_2$  como se fossem 100% do metacaulim para fins de análise. Assim, com mais uma regressão linear:

$$57\% + 34\% - 100\%$$

$$57\% - z\% \text{ (percentagem de } SiO_2 \text{)}$$

E fazendo o cálculo chega-se a:

$$z = \frac{57 \cdot 100}{57 + 34} = 62,64\% \text{ de } SiO_2$$

Por fim:

$$\%Al_2O_3 = 100 - 11,4 - 62,64 = 25,96\%$$

## APÊNDICE B – CÁLCULOS DE PROPORÇÃO PARA A SOLUÇÃO 10M

Para o preparo de uma solução 10M e sabendo que a massa molar de NaOH é 39,997 g/mol, tem-se:

$$\frac{10\text{mols}}{1\text{L}} = \frac{10.39,997}{1\text{L}} = \frac{399,97\text{g de NaOH}}{1\text{L de solução}}$$

Portanto, em 1L de solução, há 399,97g de NaOH. Agora como foram produzidos 0,2L de solução, tem-se que:

$$\frac{0,2\text{L} \cdot 399,97\text{g}}{1\text{L}} = 79,994\text{g}$$

Agora, cada amostra preparada terá 50g que serão divididas depois para a produção de briquetes cilíndricos. Para obedecer à proporção metacaulim:solução=70:30 estabelecida no item 3.1, conclui-se que serão utilizados 35g de metacaulim e 15g de solução para cada tipo de amostra. Assim, pode-se fazer a regressão linear abaixo:

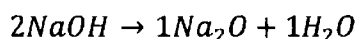
$$\begin{aligned} 200\text{g de solução} &- 79,994\text{g de NaOH} \\ 15\text{g de solução} &- x\text{g de NaOH} \end{aligned}$$

E, com isso, conclui-se que:

$$x = \frac{15.79,994}{200} = 5,999 \cong 6\text{g de NaOH}$$

Assim, serão colocados o equivalente a 6g de NaOH em 35g de metacaulim.

Agora deve-se considerar a reação abaixo para poder calcular a quantidade de Na<sub>2</sub>O na amostra:



Utilizando-se de regressão linear novamente e sabendo que a massa molar do Na<sub>2</sub>O é 61,9789g:

$$\begin{aligned} 2.39,997\text{g de NaOH} &- 61,9789\text{g de Na}_2\text{O} \\ 6\text{g de NaOH} &- y\text{g de Na}_2\text{O} \end{aligned}$$

Calculando por fim o valor de y:

$$y = \frac{6.61,9789}{2.39,997} = 4,648 \cong 4,65\text{g de Na}_2\text{O}$$

Assim, a massa total de metacaulim+Na<sub>2</sub>O será:

$$Massatotal = M_{metacaulim} + M_{Na_2O} = 35g + 4,65g = 39,65g$$

Por fim, com uma última regressão linear, descobre-se a percentagem de cada um dos elementos:

$$\%Metacaulim = \frac{35}{39,65} \cdot 100 = 88,27 \cong 88,3\%$$

$$\%Na_2O = \frac{4,65}{39,65} \cdot 100 = 11,7\%$$

Determinada a percentagem de  $Na_2O$ , ainda falta determinar a percentagem de  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  para poder analisar o diagrama ternário que envolve esses três compostos.

A partir da Tabela 1, pode-se ver que a percentagem de  $SiO_2$  contida no metacaulim é de 57% e a de  $Al_2O_3$  é 34%. Como todos os outros componentes estão presentes em quantidade abaixo de 0,1%, pode-se aproximar as quantidades de  $Al_2O_3$  e de  $SiO_2$  como se fossem 100% do metacaulim para fins de análise. Assim, com mais uma regressão linear:

$$57\% + 34\% - 100\%$$

$$57\% - z\% \text{ (percentagem de } SiO_2 \text{)}$$

E fazendo o cálculo chega-se a:

$$z = \frac{57 \cdot 100}{57 + 34} = 62,64\% \text{ de } SiO_2$$

Por fim:

$$\%Al_2O_3 = 100 - 11,7 - 62,64 = 25,66\%$$

## APÊNDICE C – CÁLCULOS DE PROPORÇÃO PARA A SOLUÇÃO 12,5M

Para o preparo de uma solução 12,5M e sabendo que a massa molar de NaOH é 39,997 g/mol, tem-se:

$$\frac{12,5\text{mols}}{1L} = \frac{12,5 \cdot 39,997}{1L} = \frac{499,96g \text{ de NaOH}}{1L \text{ de solução}}$$

Portanto, em 1L de solução, há 499,96g de NaOH. Agora como foram produzidos 0,2L de solução, tem-se que:

$$\frac{0,2L \cdot 499,96g}{1L} = 99,992g$$

Agora, cada amostra preparada terá 50g que serão divididas depois para a produção de briquetes cilíndricos. Para obedecer à proporção metacaulim:solução=70:30 estabelecida no item 3.1, conclui-se que serão utilizados 35g de metacaulim e 15g de solução para cada tipo de amostra. Assim, pode-se fazer a regressão linear abaixo:

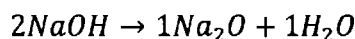
$$\begin{array}{l} 200g \text{ de solução} - 99,992g \text{ de NaOH} \\ 15g \text{ de solução} - x g \text{ de NaOH} \end{array}$$

E, com isso, conclui-se que:

$$x = \frac{15 \cdot 99,992}{200} = 7,49 \cong 7,5g \text{ de NaOH}$$

Assim, serão colocados o equivalente a 7,5g de NaOH em 35g de metacaulim.

Agora deve-se considerar a reação abaixo para poder calcular a quantidade de Na<sub>2</sub>O na amostra:



Utilizando-se de regressão linear novamente e sabendo que a massa molar do Na<sub>2</sub>O é 61,9789g:

$$\begin{array}{l} 2 \cdot 39,997g \text{ de NaOH} - 61,9789g \text{ de Na}_2O \\ 7,5g \text{ de NaOH} - y g \text{ de Na}_2O \end{array}$$

Calculando por fim o valor de y:

$$y = \frac{7,5 \cdot 61,9789}{2 \cdot 39,997} = 5,8109 \cong 5,81g \text{ de Na}_2O$$

Assim, a massa total de metacaulim+Na<sub>2</sub>O será:

$$Massatotal = M_{metacaulim} + M_{Na_2O} = 35g + 5,81g = 40,81g$$

Por fim, com uma última regressão linear, descobre-se a percentagem de cada um dos elementos:

$$\%Metacaulim = \frac{35}{40,81} \cdot 100 = 85,76 \cong 85,8\%$$

$$\%Na_2O = \frac{5,81}{40,81} \cdot 100 = 14,23\% \cong 14,2\%$$

Determinada a percentagem de  $Na_2O$ , ainda falta determinar a percentagem de  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  para poder analisar o diagrama ternário que envolve esses três compostos.

A partir da Tabela 1, pode-se ver que a percentagem de  $SiO_2$  contida no metacaulim é de 57% e a de  $Al_2O_3$  é 34%. Como todos os outros componentes estão presentes em quantidade abaixo de 0,1%, pode-se aproximar as quantidades de  $Al_2O_3$  e de  $SiO_2$  como se fossem 100% do metacaulim para fins de análise. Assim, com mais uma regressão linear:

$$57\% + 34\% - 100\%$$

$$57\% - z\% \text{ (percentagem de } SiO_2 \text{)}$$

E fazendo o cálculo chega-se a:

$$z = \frac{57 \cdot 100}{57 + 34} = 62,64\% \text{ de } SiO_2$$

Por fim:

$$\%Al_2O_3 = 100 - 14,2 - 62,64 = 23,16\%$$

## APÊNDICE D – CÁLCULOS DE PROPORÇÃO PARA A SOLUÇÃO 15M

Para o preparo de uma solução 15M e sabendo que a massa molar de NaOH é 39,997 g/mol, tem-se:

$$\frac{15\text{mols}}{1\text{L}} = \frac{15.39,997}{1\text{L}} = \frac{599,955\text{g de NaOH}}{1\text{L de solução}}$$

Portanto, em 1L de solução, há 599,955g de NaOH. Agora como foram produzidos 0,2L de solução, tem-se que:

$$\frac{0,2\text{L} \cdot 599,955\text{g}}{1\text{L}} = 119,991\text{g}$$

Agora, cada amostra preparada terá 50g que serão divididas depois para a produção de briquetes cilíndricos. Para obedecer à proporção metacaulim:solução=70:30 estabelecida no item 3.1, conclui-se que serão utilizados 35g de metacaulim e 15g de solução para cada tipo de amostra. Assim, pode-se fazer a regressão linear abaixo:

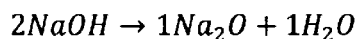
$$\begin{array}{l} 200\text{g de solução} - 119,991\text{g de NaOH} \\ 15\text{g de solução} - x\text{ g de NaOH} \end{array}$$

E, com isso, conclui-se que:

$$x = \frac{15 \cdot 119,991}{200} = 8,99 \cong 9\text{g de NaOH}$$

Assim, serão colocados o equivalente a 9g de NaOH em 35g de metacaulim.

Agora deve-se considerar a reação abaixo para poder calcular a quantidade de Na<sub>2</sub>O na amostra:



Utilizando-se de regressão linear novamente e sabendo que a massa molar do Na<sub>2</sub>O é 61,9789g:

$$\begin{array}{l} 2.39,997\text{g de NaOH} - 61,9789\text{g de Na}_2\text{O} \\ 9\text{g de NaOH} - y\text{ g de Na}_2\text{O} \end{array}$$

Calculando por fim o valor de y:

$$y = \frac{9 \cdot 61,9789}{2.39,997} = 6,973 \cong 6,97\text{g de Na}_2\text{O}$$

Assim, a massa total de metacaulim+Na<sub>2</sub>O será:

$$Massatotal = M_{metacaulim} + M_{Na_2O} = 35g + 6,97g = 41,97g$$

Por fim, com uma última regressão linear, descobre-se a percentagem de cada um dos elementos:

$$\%Metacaulim = \frac{35}{41,97} \cdot 100 = 83,39 \cong 83,4\%$$

$$\%Na_2O = \frac{6,97}{41,97} \cdot 100 = 16,60\% \cong 16,6\%$$

Determinada a percentagem de  $Na_2O$ , ainda falta determinar a percentagem de  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  para poder analisar o diagrama ternário que envolve esses três compostos.

A partir da Tabela 1, pode-se ver que a percentagem de  $SiO_2$  contida no metacaulim é de 57% e a de  $Al_2O_3$  é 34%. Como todos os outros componentes estão presentes em quantidade abaixo de 0,1%, pode-se aproximar as quantidades de  $Al_2O_3$  e de  $SiO_2$  como se fossem 100% do metacaulim para fins de análise. Assim, com mais uma regressão linear:

$$57\% + 34\% - 100\%$$

$$57\% - z\% \text{ (percentagem de } SiO_2 \text{)}$$

E fazendo o cálculo chega-se a:

$$z = \frac{57 \cdot 100}{57 + 34} = 62,64\% \text{ de } SiO_2$$

Por fim:

$$\%Al_2O_3 = 100 - 16,6 - 62,64 = 20,76\%$$



## APÊNDICE E – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE COMPRESSÃO

- Amostras sinterizadas a 1100°C

Tabela 30: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 5M sinterizadas a 1100°C

Amostra No.	FORÇA MÁXIMA N	LIMITE DE RESISTÊNCIA MPa
1	-9434,15	-107,82
2	-14082,57	-160,94
3	-11101,30	-126,87
Valor Mínimo	-9434,15	-107,82
Valor Máximo	-14082,57	-160,94
V. Médio	-11539,34	-131,88
D. Padrão	2354,97	26,91

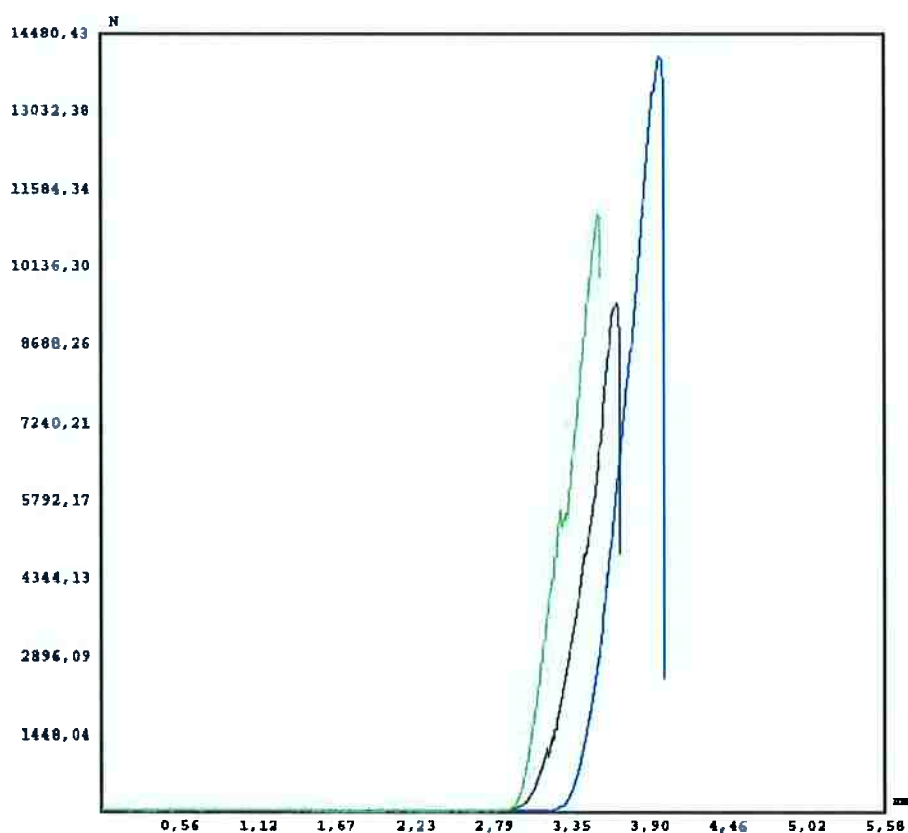


Gráfico 5: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 5M sinterizadas a 1100°C

Tabela 31: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 7,5M sinterizadas a 1100°C

Amostra No.	FORÇA MÁXIMA N	LIMITE DE RESISTÊNCIA MPa
■ 1	-24762,19	-283,00
■ 2	-35206,43	-402,36
■ 3	-18829,07	-215,19
Valor Mínimo	-18829,07	-215,19
Valor Máximo	-35206,43	-402,36
V. Médio	-26265,90	-300,18
D. Padrão	8291,58	94,76

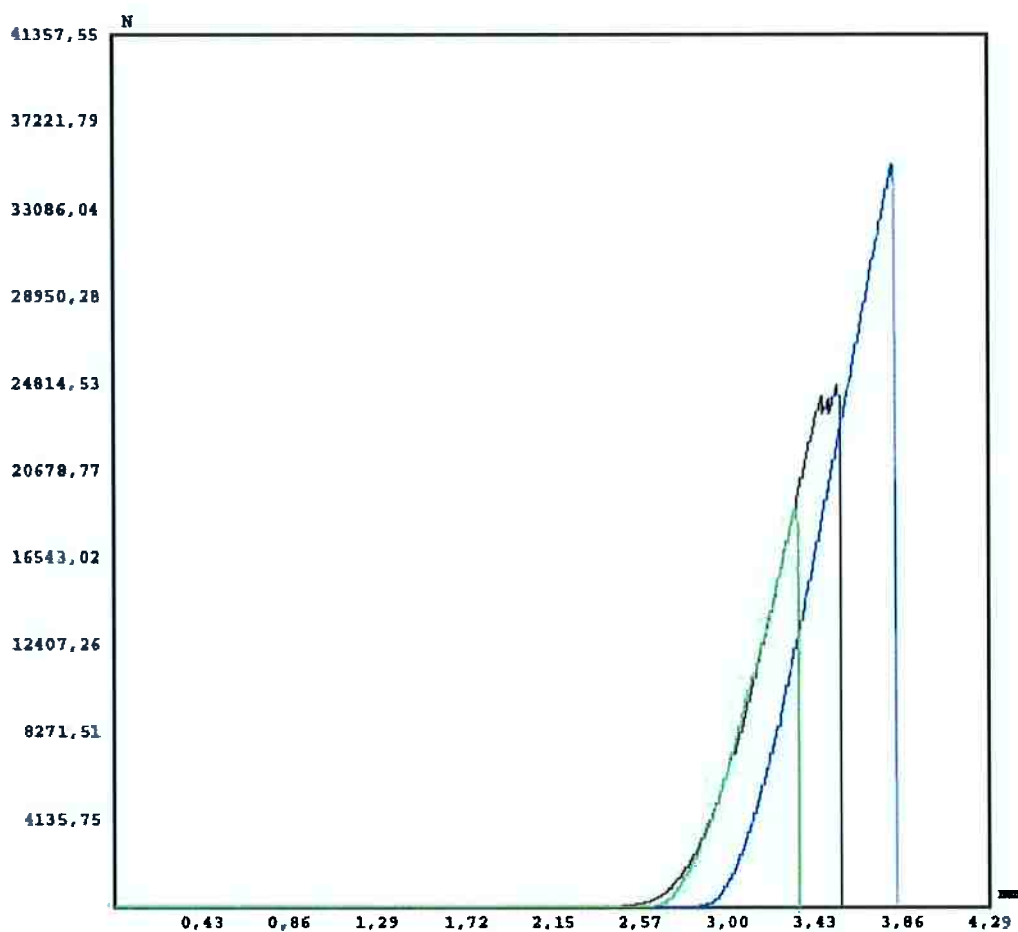


Gráfico 6: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 7,5M sinterizadas a 1100°C

Tabela 32: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 10M sinterizadas a 1100°C

Amostra No.	FORÇA MÁXIMA N	LIMITE DE RESISTÊNCIA MPa
1	-33441,21	-382,19
2	-34667,06	-396,20
3	-35500,64	-405,72
Valor Mínimo	-33441,21	-382,19
Valor Máximo	-35500,64	-405,72
V. Médio	-34536,30	-394,70
D. Padrão	1035,92	11,84

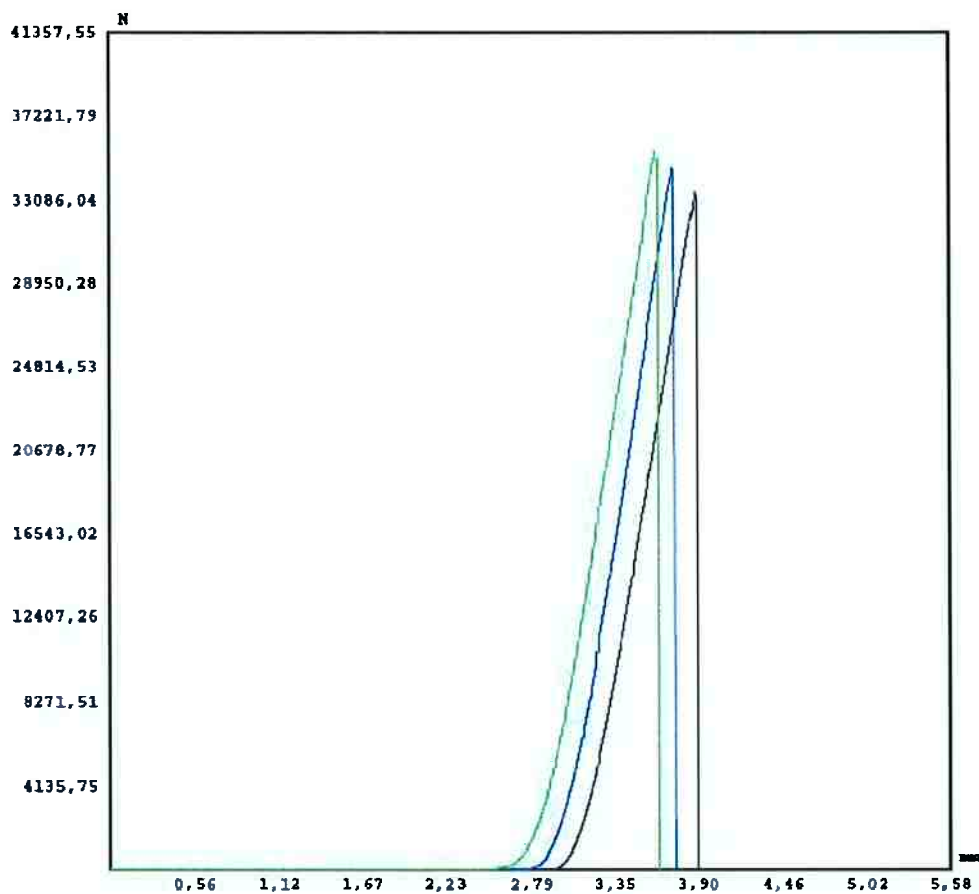


Gráfico 7: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 10M sinterizadas a 1100°C

Tabela 33: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 12,5M sinterizadas a 1100°C

Amostra No.	FORÇA MÁXIMA N	LIMITE DE RESISTÊNCIA MPa
1	-34348,34	-392,55
2	-16995,20	-194,23
3	-33612,83	-384,15
Valor Mínimo	-16995,20	-194,23
Valor Máximo	-34348,34	-392,55
V. Médio	-28318,79	-323,64
D. Padrão	9813,41	112,15

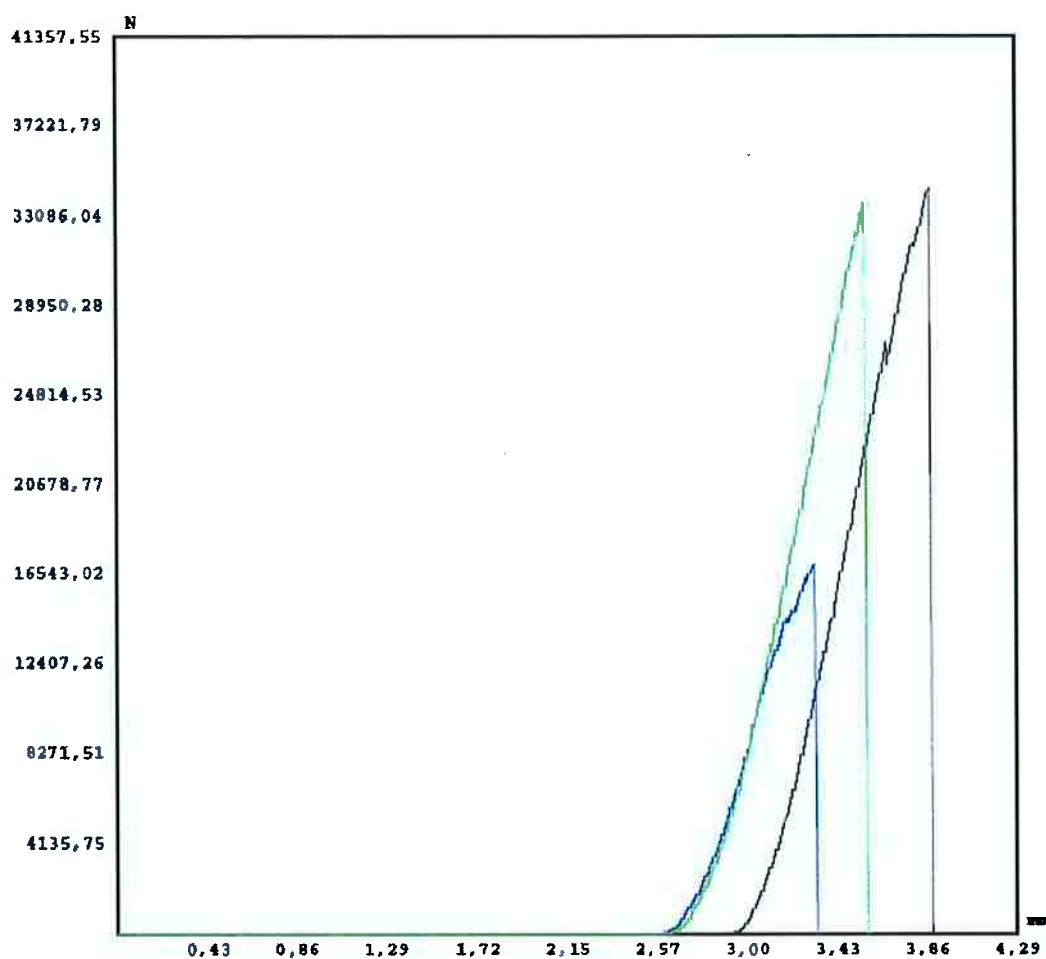


Gráfico 8: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 12,5M sinterizadas a 1100°C

Tabela 34: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 15M sinterizadas a 1100°C

Amostra No.	FORÇA MÁXIMA N	LIMITE DE RESISTÊNCIA MPa
1	-44473,87	-508,27
2	-32141,81	-367,34
3	-5982,15	-68,37
Valor Mínimo	-5982,15	-68,37
Valor Máximo	-44473,87	-508,27
V. Médio	-27532,61	-314,66
D. Padrão	19655,45	224,63

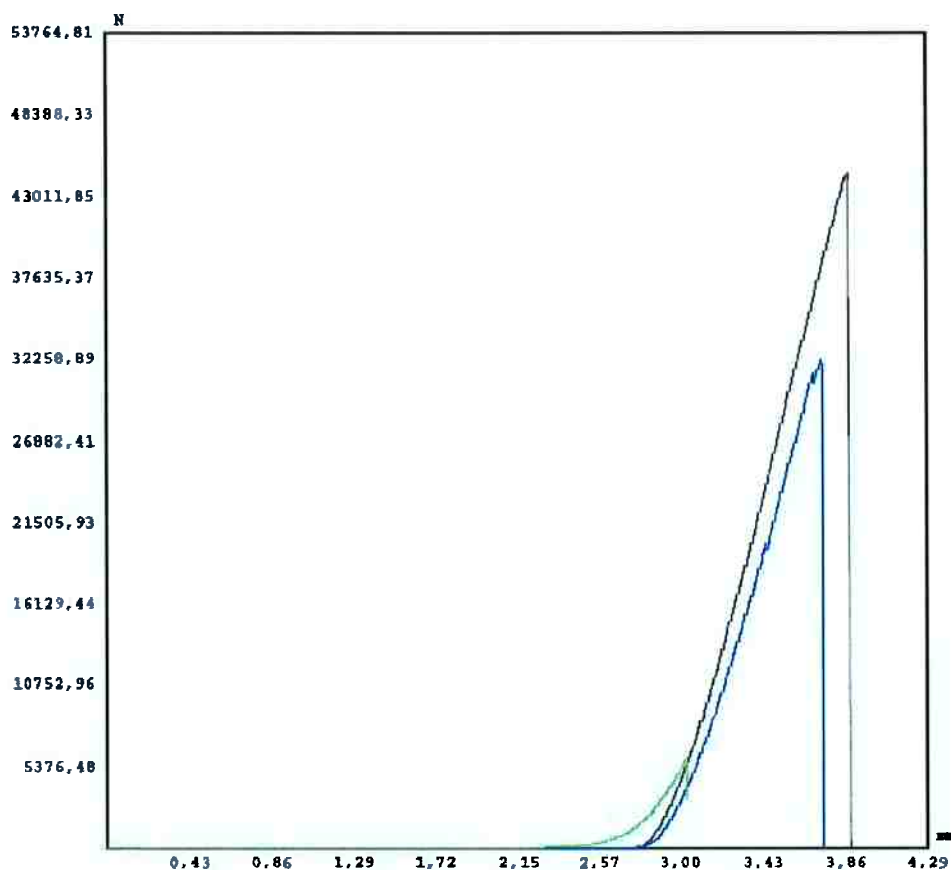


Gráfico 9: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 15M sinterizadas a 1100°C

Nesse caso das amostras de 15M, a máquina teve mau funcionamento e interrompeu o ensaio da amostra 2, então foi feito um a mais e depois recalculada e média e desvio padrão conforme será apresentado mais à frente.

Tabela 35: Resultado do ensaio de compressão da amostra extra de 15M sinterizada a 1100°C

Amostra No.	FORÇA MÁXIMA N	LIMITE DE RESISTÊNCIA MPa
■ 4	-34519,96	-394,52

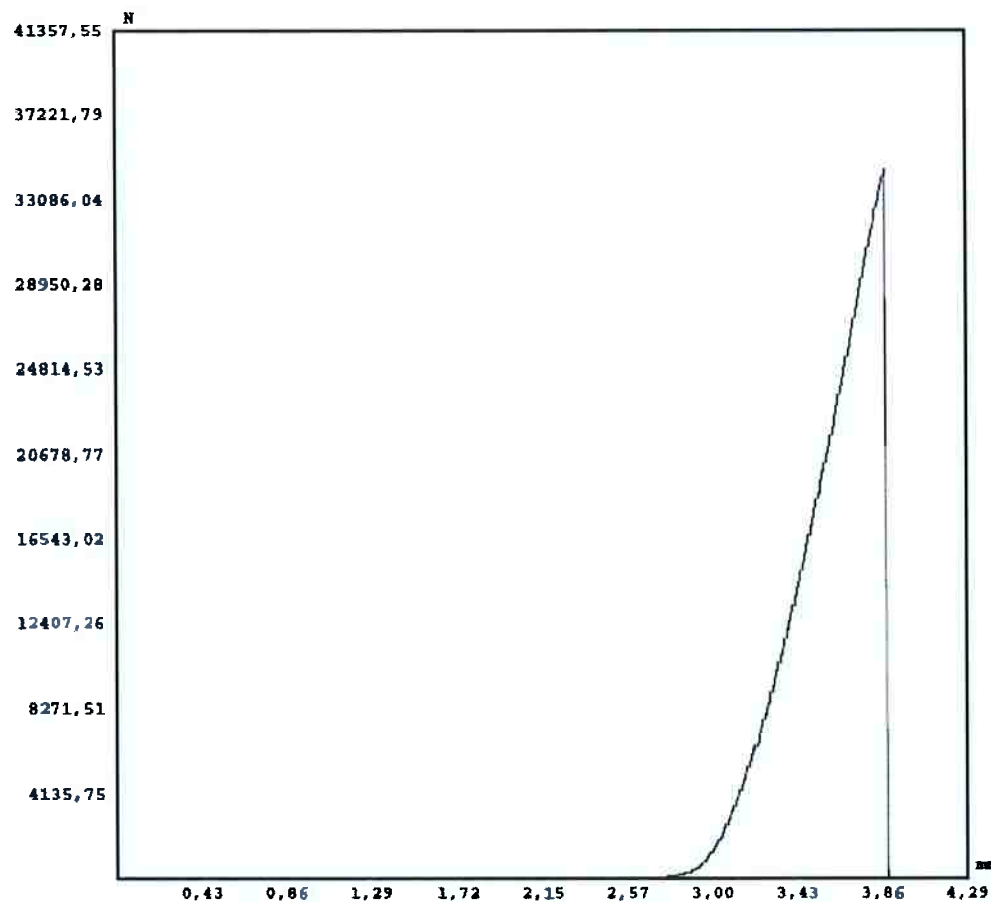


Gráfico 10: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostra extra de 15M sinterizada a 1100°C

- Amostras sinterizadas a 1200°C

Tabela 36: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 5M sinterizadas a 1200°C

Amostra No.	FORÇA MÁXIMA N	LIMITE DE RESISTÊNCIA MPa
■ 5	-14219,87	-162,51
■ 6	-24198,29	-276,55
■ 7	-16073,36	-183,70
Valor Mínimo	-14219,87	-162,51
Valor Máximo	-24198,29	-276,55
V. Médio	-18163,84	-207,59
D. Padrão	5307,53	60,66

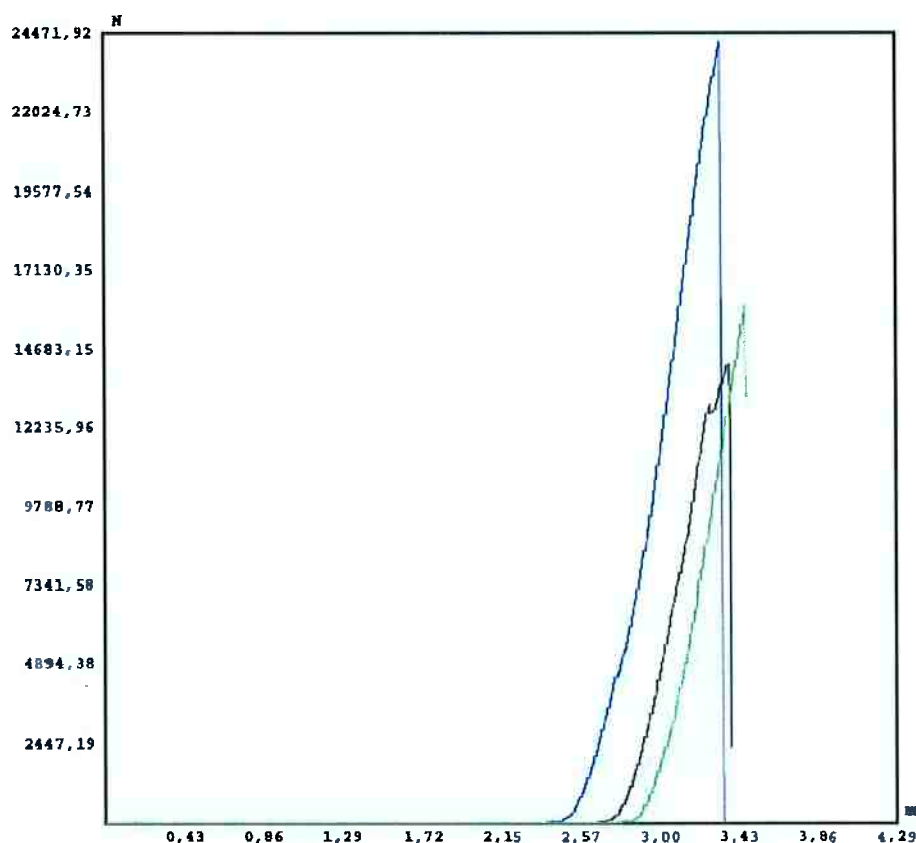


Gráfico 11: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 5M sinterizadas a 1200°C

Tabela 37: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 7,5M sinterizadas a 1200°C

Amostra No.	FORÇA MÁXIMA N	LIMITE DE RESISTÊNCIA MPa
■ 5	-20202,02	-230,88
■ 6	-17152,10	-196,02
■ 7	-22408,55	-256,10
Valor Mínimo	-17152,10	-196,02
Valor Máximo	-22408,55	-256,10
V. Médio	-19920,89	-227,67
D. Padrão	2639,48	30,17

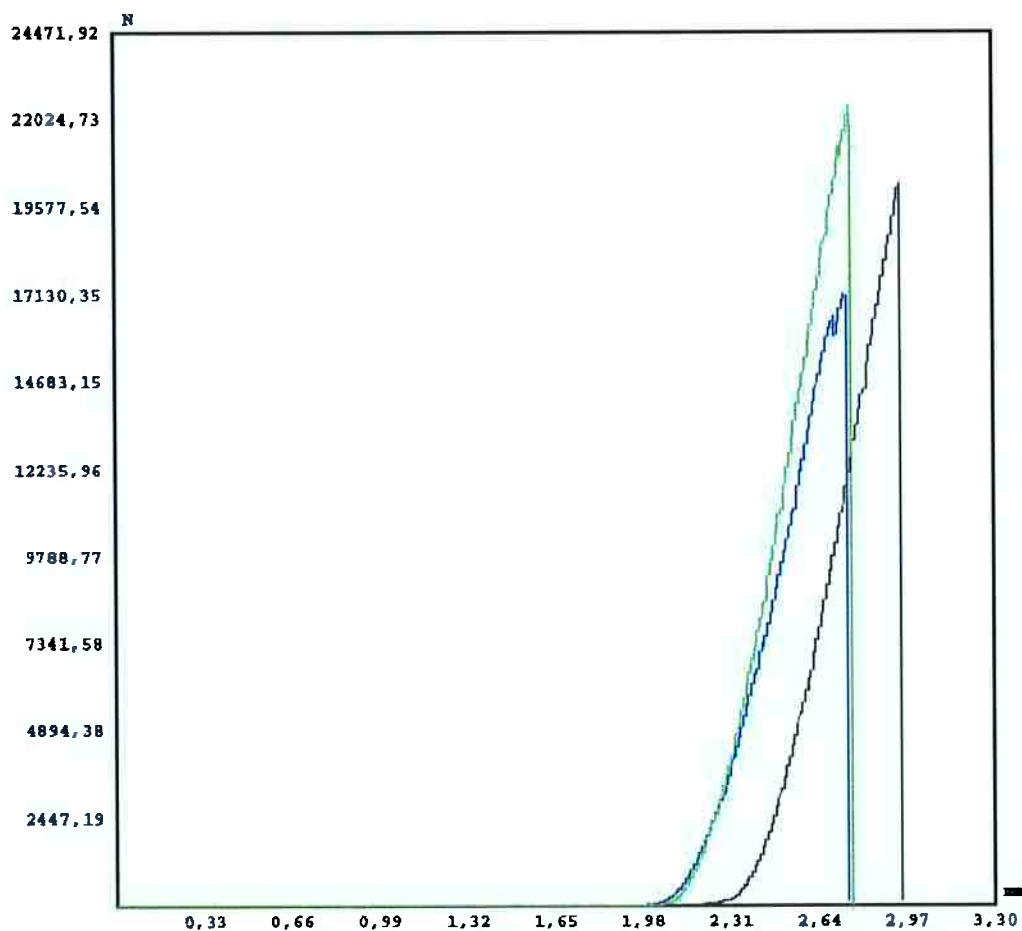


Gráfico 12: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 7,5M sinterizadas a 1200°C



Tabela 38: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 10M sinterizadas a 1200°C

Amostra No.	FORÇA MÁXIMA N	LIMITE DE RESISTÊNCIA MPa
■ 5	-12650,78	-144,58
■ 6	-9149,75	-104,57
■ 7	-12366,38	-141,33
■ x	-19,61	-0,22
Valor Mínimo	-19,61	-0,22
Valor Máximo	-12650,78	-144,58
V. Médio	-8546,63	-97,68
D. Padrão	5902,21	67,45

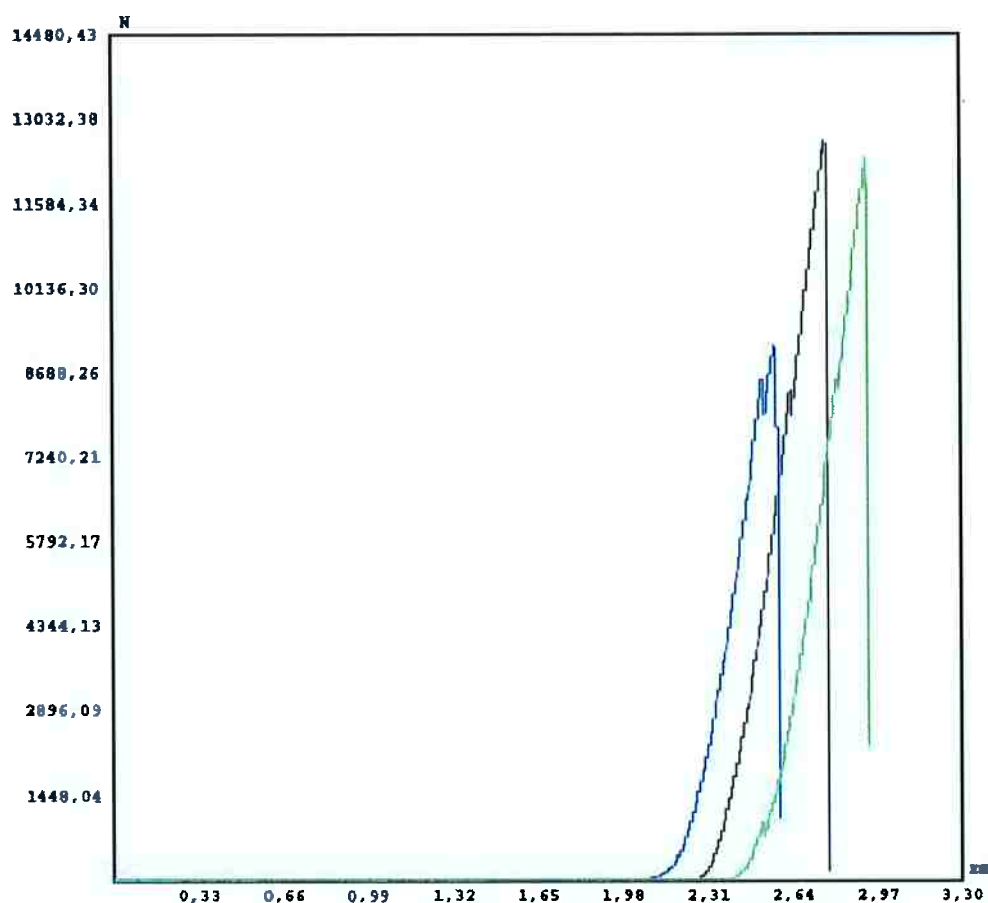


Gráfico 13: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 10M sinterizadas a 1200°C

Nesse caso houve mau funcionamento da máquina ao iniciar uma amostra x que não existia. A média e desvio padrão nesse caso foram recalculados depois.

Tabela 39: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 12,5M sinterizadas a 1200°C

Amostra No.	FORÇA MÁXIMA N	LIMITE DE RESISTÊNCIA MPa
■ 5	-9855,84	-112,64
■ 6	-15269,20	-174,51
■ 7	-10414,83	-119,03
Valor Mínimo	-9855,84	-112,64
Valor Máximo	-15269,20	-174,51
V. Médio	-11846,62	-135,39
D. Padrão	2977,19	34,03

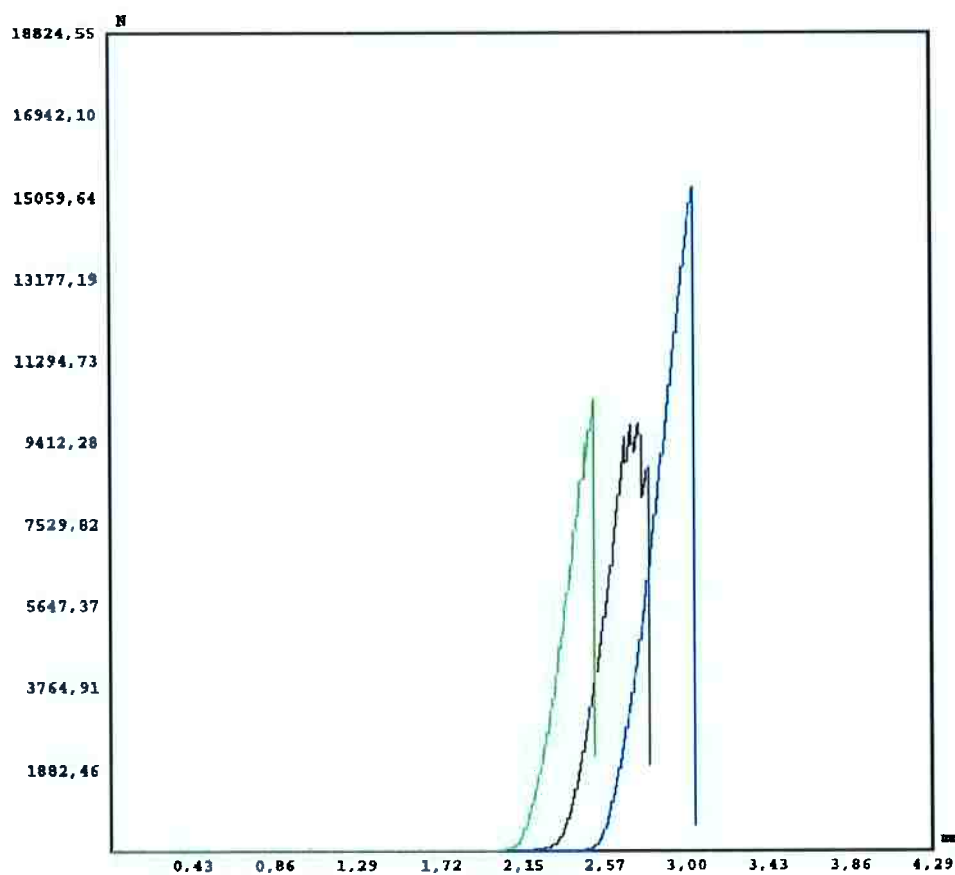


Gráfico 14: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 12,5M sinterizadas a 1200°C

Tabela 40: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 15M sinterizadas a 1200°C

Amostra No.	FORÇA MÁXIMA N	LIMITE DE RESISTÊNCIA MPa
■ 5	-11758,36	-134,38
■ 6	-10287,34	-117,57
■ 7	-9012,46	-103,00
Valor Mínimo	-9012,46	-103,00
Valor Máximo	-11758,36	-134,38
V. Médio	-10352,72	-118,32
D. Padrão	1374,12	15,70

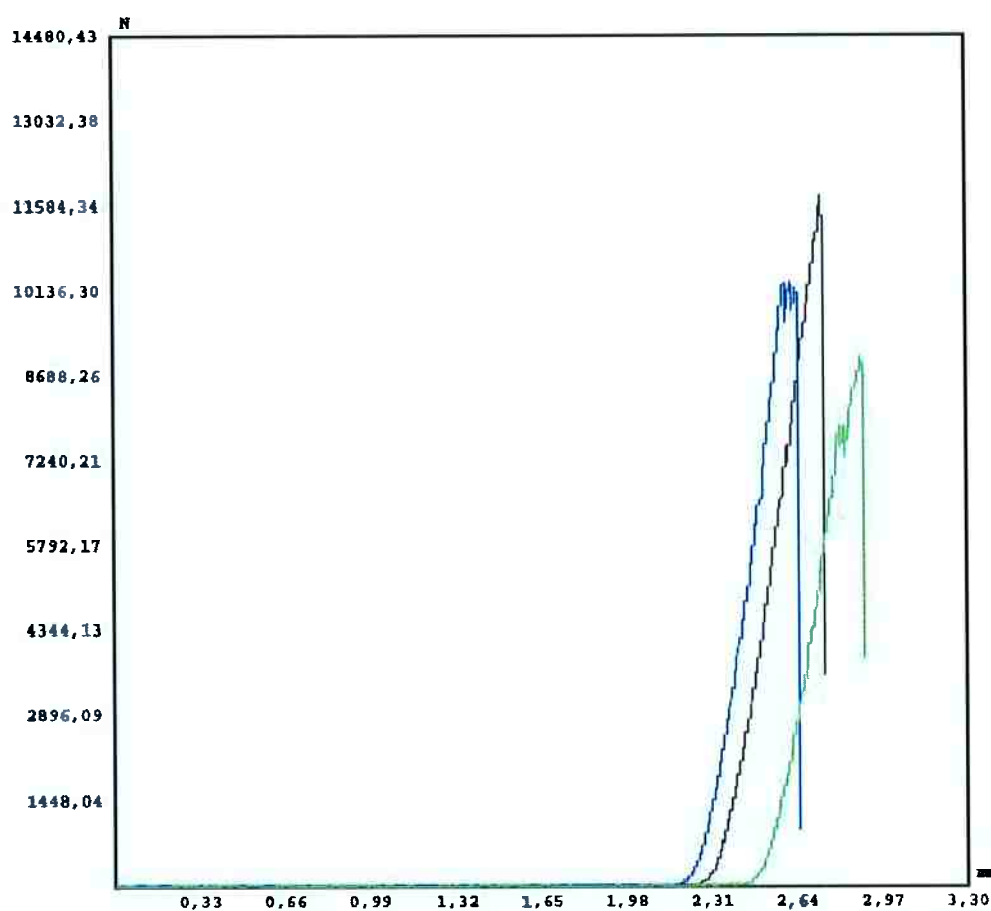


Gráfico 15: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 15M sinterizadas a 1200°C

- Amostras sinterizadas a 1250°C

Tabela 41: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 5M sinterizadas a 1250°C

Amostra No.	FORÇA MÁXIMA N	LIMITE DE RESISTÊNCIA MPa
■ 9	-11925,08	-136,29
■ 10	-6565,66	-75,04
■ 11	-10228,50	-116,90
Valor Mínimo	-6565,66	-75,04
Valor Máximo	-11925,08	-136,29
V. Médio	-9573,08	-109,41
D. Padrão	2739,17	31,30

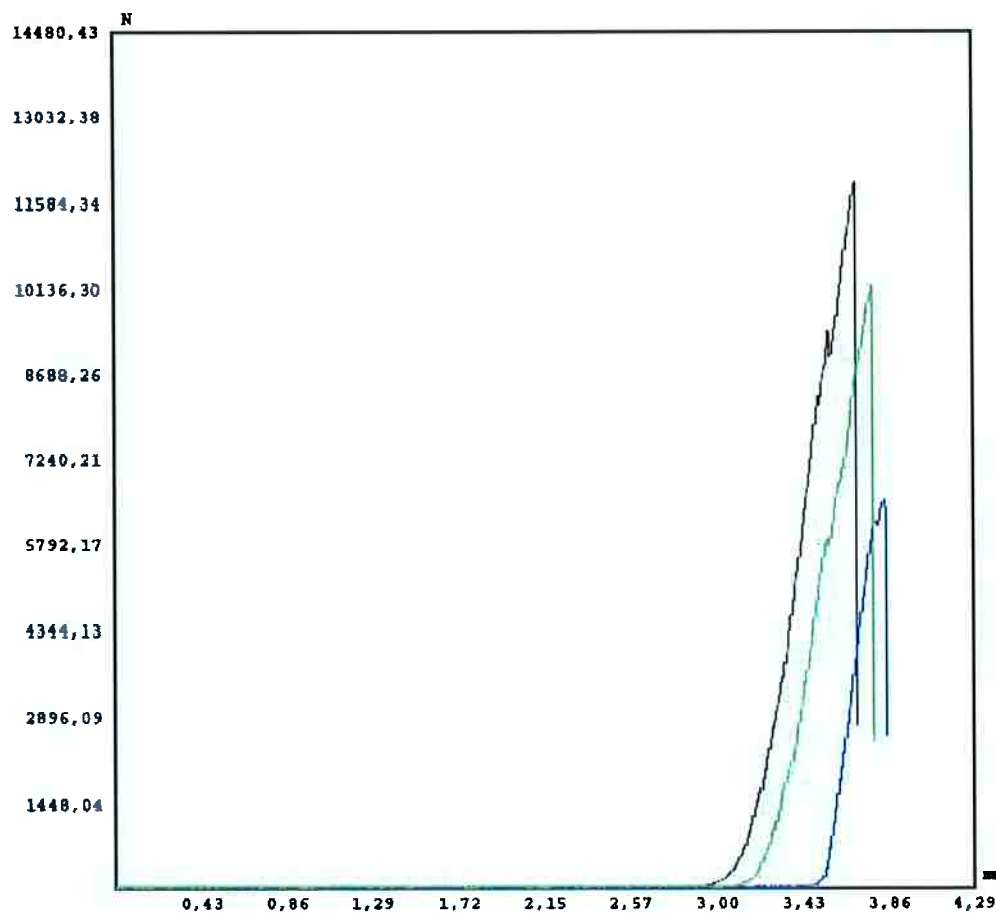


Gráfico 16: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 5M sinterizadas a 1250°C

Tabela 42: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 7,5M sinterizadas a 1250°C

Amostra No.	FORÇA MÁXIMA N	LIMITE DE RESISTÊNCIA MPa
■ 9	-4388,55	-50,16
■ 10	-2760,62	-31,55
■ 11	-4628,81	-52,90
■ x	-19,61	-0,22
Valor Mínimo	-19,61	-0,22
Valor Máximo	-4628,81	-52,90
V. Médio	-2949,40	-33,71
D. Padrão	2122,17	24,25

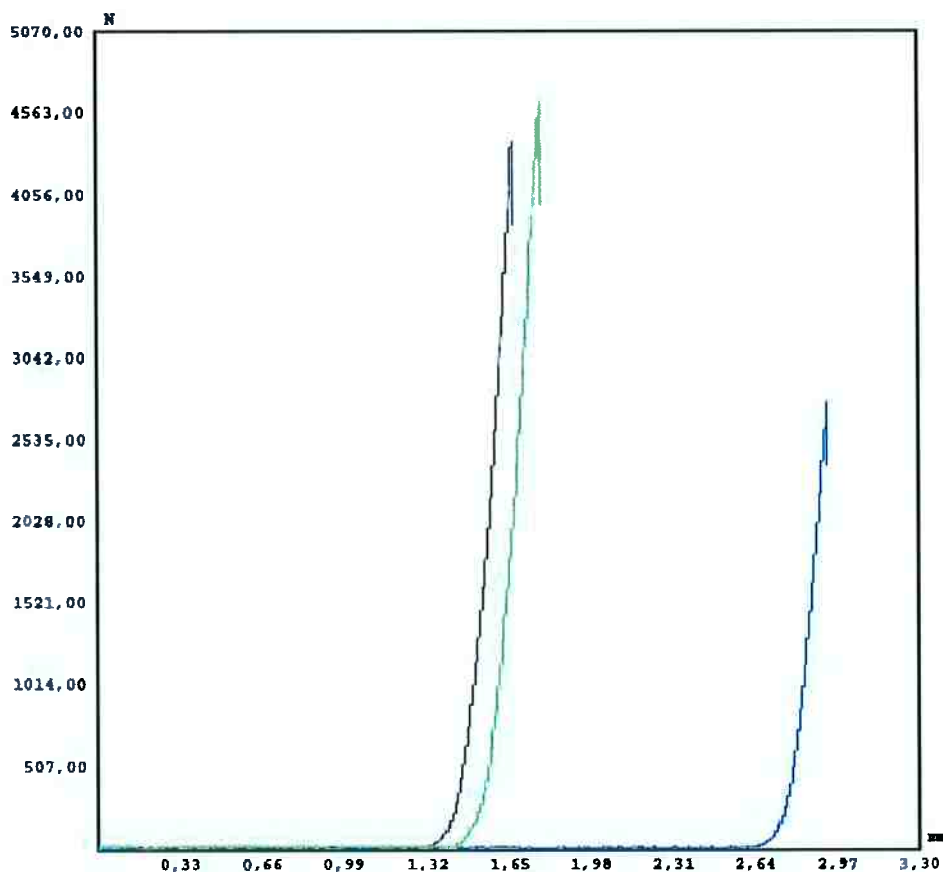


Gráfico 17: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 7,5M sinterizadas a 1250°C

Nesse caso houve mau funcionamento da máquina ao iniciar uma amostra x que não existia. A média e desvio padrão nesse caso foram recalculados depois.

Tabela 43: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 10M sinterizadas a 1250°C

Amostra No.	FORÇA MÁXIMA N	LIMITE DE RESISTÊNCIA MPa
■ 9	-3510,84	-40,12
■ 10	-4133,57	-47,24
■ 11	-3908,01	-44,66
■ x	-24,52	-0,28
Valor Mínimo	-24,52	-0,28
Valor Máximo	-4133,57	-47,24
V. Médio	-2894,23	-33,08
D. Padrão	1930,39	22,06

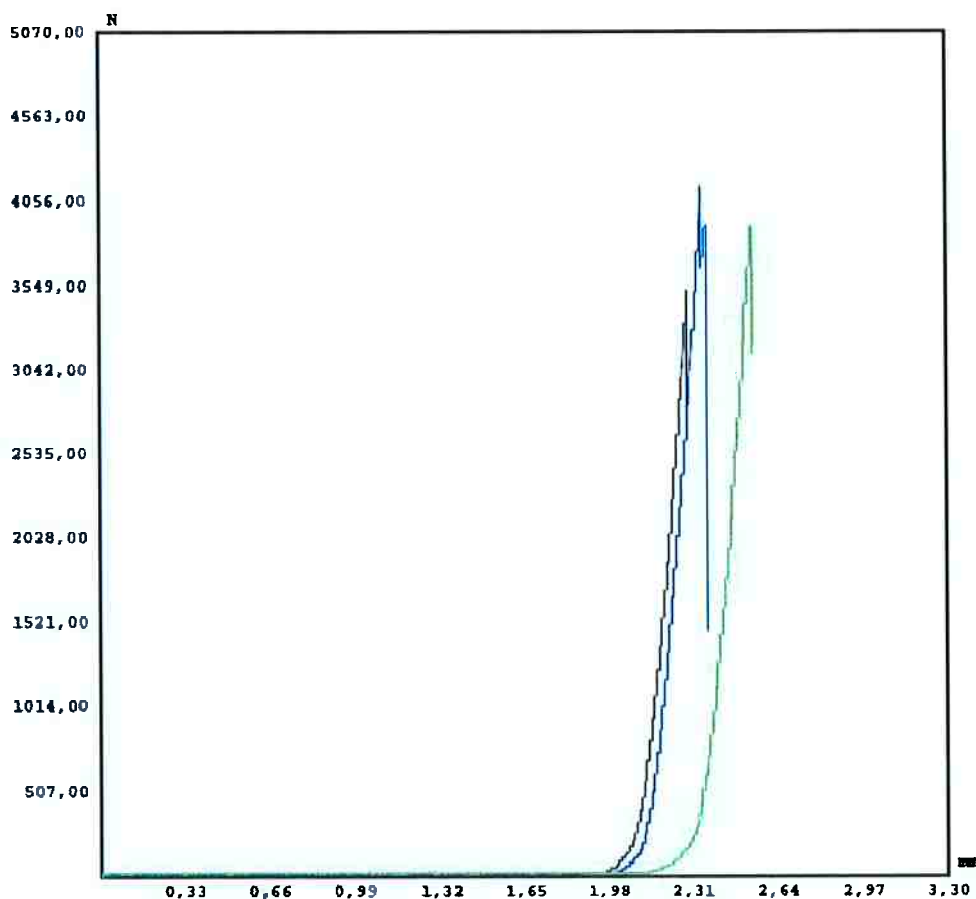


Gráfico 18: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 10M sinterizadas a 1250°C

Nesse caso houve mau funcionamento da máquina ao iniciar uma amostra x que não existia. A média e desvio padrão nesse caso foram recalculados depois.

Tabela 44: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 12,5M sinterizadas a 1250°C

Amostra No.	FORÇA MÁXIMA N	LIMITE DE RESISTÊNCIA MPa
■ 9	-3589,29	-41,02
■ 10	-3324,51	-37,99
■ 11	-3579,48	-40,91
Valor Mínimo	-3324,51	-37,99
Valor Máximo	-3589,29	-41,02
V. Médio	-3497,76	-39,97
D. Padrão	150,12	1,72

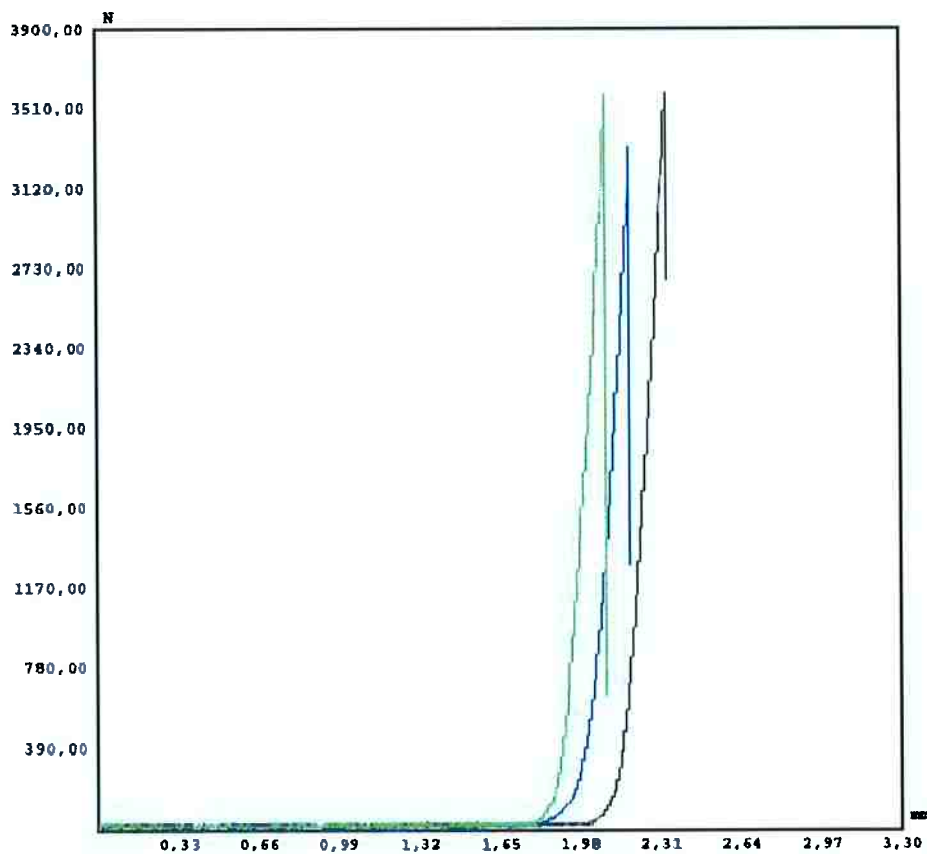


Gráfico 19: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 12,5M sinterizadas a 1250°C

Tabela 45: Resultados do ensaio de compressão das amostras de 15M sinterizadas a 1250°C

Amostra No.	FORÇA MÁXIMA N	LIMITE DE RESISTÊNCIA MPa
■ 9	-2677,26	-30,60
■ 10	-4182,60	-47,80
■ 11	-3221,54	-36,82
Valor Mínimo	-2677,26	-30,60
Valor Máximo	-4182,60	-47,80
V. Médio	-3360,47	-38,41
D. Padrão	762,23	8,71

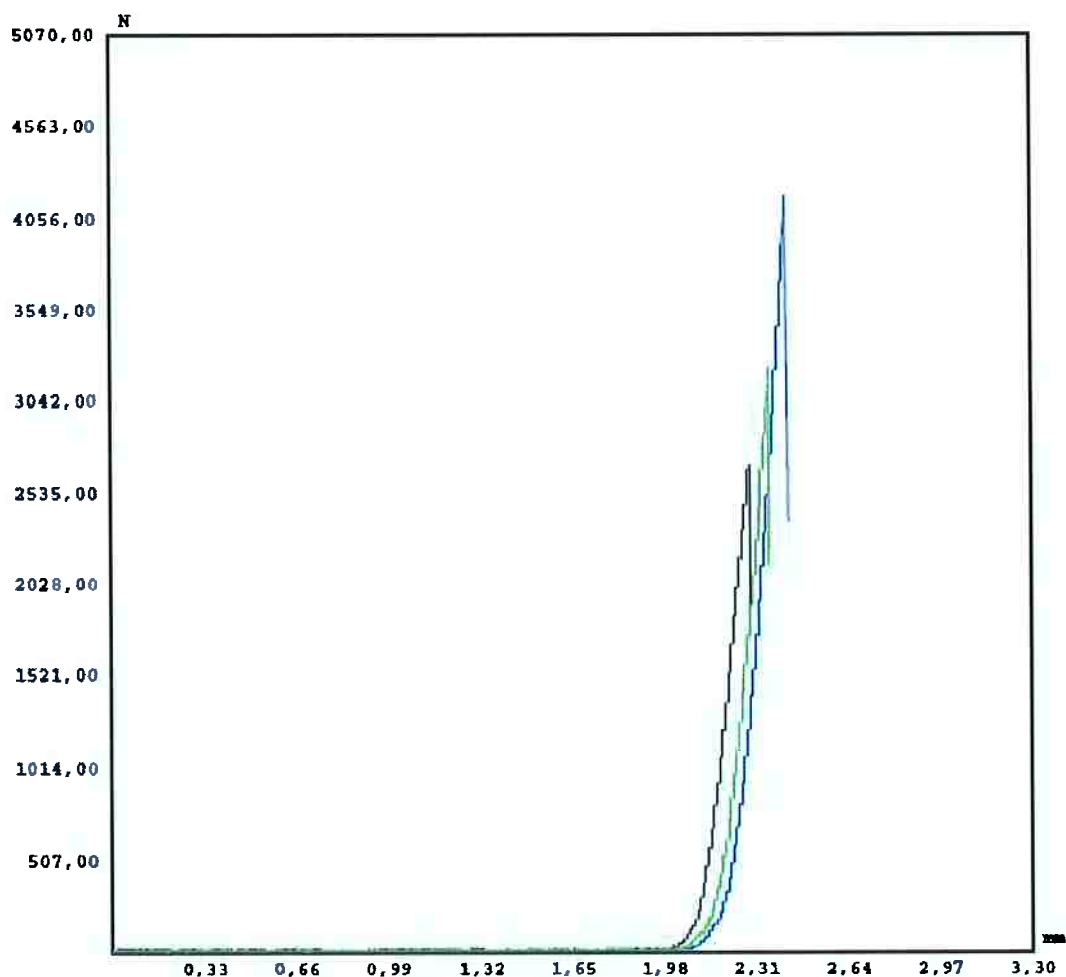


Gráfico 20: Gráfico da força (N) x deformação (mm) representativo do ensaio de compressão das amostras de 15M sinterizadas a 1250°C



## ANEXO A – DIFRATOGRAMA PARA O METACAILIM PURO NÃO-SINTERIZADO

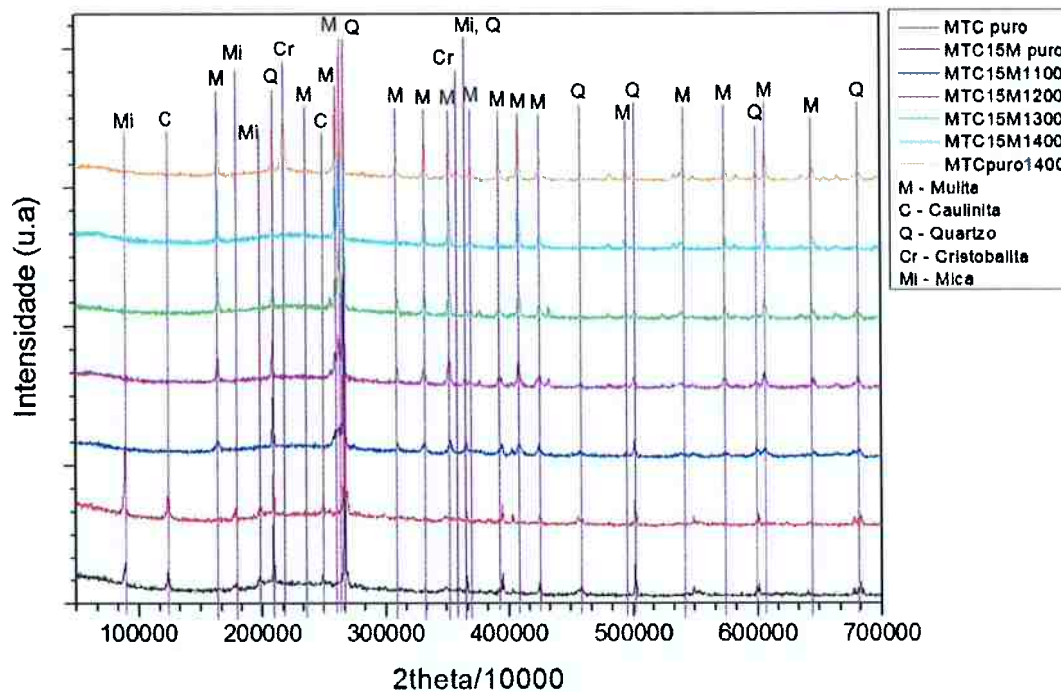


Figura 124: Espectro de DRX para o metacaulim puro não-sinterizado mostrando que contém quartzo e caulinita [15]