

CARLOS EDUARDO CARDOSO GONÇALVES

**Estudo da reologia de geopolímero para processo de extrusão
aplicado em impressora 3D**

Carlos Eduardo Cardoso Gonçalves

**Estudo da reologia de geopolímero para processo de extrusão
aplicado em impressora 3D**

Dissertação apresentada ao Conselho de Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia e Ciências do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Francisco dos Santos

Guaratinguetá - SP
2023

G635e	Gonçalves, Carlos Eduardo Cardoso Estudo da reologia de geopolímero para processo de extrusão aplicado em impressora 3D / Carlos Eduardo Cardoso Gonçalves - Guaratinguetá, 2023. 141 f : il. Bibliografia: f. 113-123 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2023. Orientador: Prof. Dr. Sérgio Francisco dos Santos 1. Reologia. 2. Reômetros. 3. Polímeros inorgânicos. I. Título CDU 531.44(043)
-------	--

Luciana Máximo

Bibliotecária/CRB-8 3595

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Este trabalho impacta na área de pesquisa ligada à busca de um material cimentício mais ecológico, de acordo com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU, além de permitir uma futura junção entre geopolímero e indústria 4.0, utilizando uma técnica de manufatura aditiva por impressão 3D e evoluindo para a produção automatizada de elementos construtivos em larga escala.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

This work impacts the research field related to the quest for a more environmental-friendly cementitious material, in line with the United Nations Sustainable Development Goals. Moreover, it paves the way for a future integration between geopolymers and Industry 4.0, employing additive manufacturing techniques through 3D printing and progressing towards the large-scale automated production of construction elements.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

CARLOS EDUARDO CARDOSO GONÇALVES

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE

“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA

CURSO: MESTRADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO



Documento assinado digitalmente
MANOEL CLEBER DE SAMPAIO ALVES
Data: 27/09/2023 12:12:01-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Manoel Cleber de Sampaio Alves
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Documento assinado digitalmente
SERGIO FRANCISCO DOS SANTOS
Data: 23/09/2023 19:13:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. SERGIO FRANCISCO DOS SANTOS
Orientador - UNESP

Prof. Dr. SEBASTIÃO RIBEIRO
EEL/USP



Documento assinado digitalmente
RONALDO SOARES TEIXEIRA
Data: 18/09/2023 14:06:41-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. RONALDO SOARES TEIXEIRA
FZEA/USP

SETEMBRO de 2023



USP Assina - Autenticação digital de documentos da USP Registro de assinatura(s) eletrônica(s)

Este documento foi assinado de forma eletrônica pelos seguintes participantes e sua autenticidade pode ser verificada através do código YVGD-NYSJ-YJKW-1RQN no seguinte link:

<https://portalservicos.usp.br/iddigital/YVGD-NYSJ-YJKW-1RQN>

Sebastiao Ribeiro

Nº USP: 1922320

Data: 21/09/2023 20:54

DADOS CURRICULARES

CARLOS EDUARDO CARDOSO GONÇALVES

NASCIMENTO	04.10.1989 – Mogi das Cruzes / SP
FILIAÇÃO	Antonio Carlos Gonçalves Marcia Cardoso da Silva Gonçalves
2009/2016	Engenharia Mecânica – Engenheiro Mecânico UNESP – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
2017/2018	Gerenciamento de Projetos – Práticas do PMI – Especialista em Gerenciamento de Projetos Centro Universitário SENAC
2018/2019	Formação Pedagógica Para Graduados Não Licenciados – Especialista em Docência para Ensino Técnico CEETEPS – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza
PUBLICAÇÕES	Artigo “A mini-review on the use of waste in the production of sustainable Portland cement composites”, publicado na Revista Waste Management & Research (2022) – DOI: 10.1177/0734242X221135246 Artigo “Zeólitas: aplicação para desenvolvimento sustentável – revisão”, publicado no IV Workshop de Engenharia Mecânica e de Produção realizado na Faculdade de Engenharia e Ciências, campus de Guaratinguetá – UNESP (2020) – ISBN: 978-65-89235-00-2 Artigo “Impressão 3D com geopolímeros à base de metacaulim – desafios”, Cerâmica n. XX (2023) pg. XX. Aceito para Publicação.
PALESTRA	Apresentação da palestra “Geopolímeros para moldagem e impressão 3D”, realizada na Faculdade de Engenharia e Ciências, campus de Guaratinguetá – UNESP (2023)

dedico este trabalho
à minha família e amigos

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, que me deu forças a todo instante e me permitiu chegar até este ponto superando todas as dificuldades;

ao meu orientador, Prof. Dr. Sergio Francisco dos Santos, o qual acreditou no meu potencial e esteve sempre presente, fornecendo total apoio durante a execução deste projeto;

a todos os membros da banca examinadora, titulares e suplentes, por aceitarem o convite e também por fazerem parte da construção do meu aprendizado;

aos meus pais Antonio Carlos Gonçalves e Marcia Cardoso da Silva Gonçalves, que sempre incentivaram meus estudos e nunca me deixaram desistir;

aos funcionários da Biblioteca da Unesp, da Faculdade de Engenharia e Ciências do Campus de Guaratinguetá, pela dedicação, presteza e principalmente pela vontade de ajudar;

aos técnicos dos laboratórios e oficinas do Departamento de Materiais e Tecnologia, sem os quais este trabalho nunca teria saído do papel;

ao amigo Fernando Manente Perrella Balestieri, por orar pelos nossos trabalhos, participar dos nossos experimentos e por sempre me apoiar nas minhas estadias em Guaratinguetá;

à amiga Thaís Marchetti Ribeiro, por sempre ter participado dos meus experimentos, auxiliando em todos os processos e me encorajando a superar os desafios da pesquisa;

aos amigos Anderson e Luís, principalmente pelo apoio prestado durante a realização dos ensaios reológicos;

aos alunos das disciplinas de pesquisa por terem participado e auxiliado na execução dos experimentos;

a todos os professores que fizeram parte da minha formação, desde o ensino básico até o mestrado;

à FAPESP, processo nº 2019/23603-9, pelo aporte financeiro à pesquisa;

às empresas Metacaulim do Brasil, Diatom Mineração Ltda. e GCP Applied Technologies, pelas doações de matérias-primas essenciais para a pesquisa;

ao Laboratório de Construções e Ambiente, da FZEA/USP – campus Pirassununga pelos materiais e apoio fornecidos;

e aos meus amigos de Mogi das Cruzes, por também me apoiarem na minha jornada e compreenderem a minha ausência durante a execução deste projeto.

“Pode-se encontrar a felicidade mesmo nas horas mais sombrias, se a pessoa se lembrar de acender a luz.”

Dumbledore

RESUMO

Tendo em vista a crescente busca pela sustentabilidade, novos materiais cimentícios vêm sendo desenvolvidos, tais como os ligantes produzidos a partir da ativação alcalina de aluminossilicatos, resultando nos chamados geopolímeros. Um dos tipos de geopolímero bastante estudados tem como base o metacaulim e ativação através de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na_2SiO_3). O objetivo deste trabalho é avaliar a reologia de geopolímeros, com e sem fibras de polipropileno, usando um reômetro extrusor, para aplicação em impressora 3D. Para tanto, foram preparadas 11 diferentes formulações, variando-se a molaridade, relação mássica $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ e razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para execução de ensaios reológicos e tratamento de dados pelo modelo de Benbow. Foram utilizados dois lotes distintos de metacaulim. Com o primeiro lote, a formulação GP1 foi a que se apresentou como a melhor opção, de acordo com avaliação dos efeitos das razões sinal/ruído em comparação com o comportamento reológico da argila de referência utilizada na impressora 3D. Tal formulação passou por ajustes finos na molaridade, reduzindo de 5 M para 4,75 M e a reologia se mostrou adequada para a impressão 3D, produzindo com sucesso uma amostra cilíndrica com diâmetro 35 mm e altura 70 mm. As pressões de extrusão calculadas com a Equação de Benbow para o GP1-4,75M exibiram valores quase 50% abaixo daqueles calculados para a GP1, demonstrando estarem muito próximos dos esforços calculados para a argila de testes, que foram de $334,827 \pm 20,227$ kPa. Todavia, com o segundo lote de metacaulim, novos ajustes foram necessários nas formulações, pois as características físicas e químicas eram significativamente diferentes em relação às do primeiro lote, tais como distribuição granulométrica e composição química. A nova formulação de melhor desempenho reológico (GP11-7,46 M) foi produzida a partir de redução de molaridade e uso de diferentes teores de aditivos, tais como plastificante e surfactante e o seu comportamento foi avaliado por meio de cálculos de tensões de escoamento e de cisalhamento novamente com a Equação de Benbow. Com a impressão bem-sucedida de uma amostra cilíndrica com o GP11-7,46 M, esta formulação foi utilizada para avaliar a reologia da pasta com adição de fibras de polipropileno. Novos ensaios reológicos foram realizados usando o método de Benbow, encontrando-se, ao contrário do esperado, pressões de extrusão até 75% abaixo dos valores calculados para o GP11-7,46 M. A formulação GP11-0,05% F foi também testada na impressora e produziu com sucesso uma nova amostra cilíndrica, enquanto que a formulação GP11-0,25% F causou obstrução da boquilha do cabeçote de extrusão da impressora 3D.

PALAVRAS-CHAVE: Geopolimerização; Ativação alcalina; Reômetro extrusor; Reologia do geopolímero; Manufatura aditiva.

ABSTRACT

Given the increasing interest on sustainability, novel cementitious materials have been under development, such as binders produced through alkali activation of aluminosilicates, resulting in the so-called geopolymers. One extensively studied type of geopolymer is based on metakaolin and activated through a solution of sodium hydroxide (NaOH) and sodium silicate (Na_2SiO_3). This research aims to assess the rheology of geopolymers with and without polypropylene fibers using a ram rheometer for 3D printing purposes. To achieve this, 11 different formulations were prepared, varying in molarity, mass ratio of $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, and molar ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ for rheological testing and data treatment following the Benbow model. Two distinct batches of metakaolin were employed. With the first batch, the GP1 formulation emerged as the prime candidate, based on signal-to-noise ratio assessments in comparison with the rheological behavior of the reference clay used in the 3D printer. The GP1 formulation underwent fine-tuning in molarity, reducing it from 5 M to 4.75 M, and its rheology proved suitable for 3D printing, successfully producing a cylindrical sample with 35 mm diameter and 70 mm height. Extrusion pressures calculated using the Benbow Equation for GP1-4.75M displayed values nearly 50% lower than those calculated for GP1, demonstrating proximity to the calculated efforts for the test clay, which amounted to 334.827 ± 20.227 kPa. However, adjustments were necessary for the formulations using the second batch of metakaolin, as their physical and chemical characteristics differed significantly from the first batch, like granulometry and chemical composition. The new best performing rheological formulation (GP11-7,46 M) was achieved through molarity reduction and the utilization of various additive levels, such as plasticizer and surfactant. Its behavior was evaluated through calculations of flow and shear stresses using the Benbow Equation again. After the successful printing of a cylindrical sample with GP11-7,46 M, this formulation was employed to assess the rheology of the paste with added polypropylene fibers. Further rheological tests were conducted using the Benbow method, yielding unexpectedly extrusion pressures up to 75% below the calculated values for GP11-7,46 M. The GP11-0.05% F formulation was also printer-tested, successfully producing a new cylindrical sample, while the GP11-0.25% F formulation led to nozzle obstruction of the 3D printer's extrusion head.

KEYWORDS: Geopolymerization; Alkaline activation; Ram rheometer; Geopolymer's rheology; Additive manufacturing.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Gráfico com a quantidade de resultados sobre geopolímeros de 2006 a 2023 na plataforma Science Direct (a) e Gráfico com a quantidade de resultados sobre geopolímeros e impressão 3D no Brasil no mesmo período na mesma plataforma (b).....	22
Figura 2 – Estruturas das principais cadeias poliméricas dos geopolímeros.....	26
Quadro 1 – Classificação dos geopolímeros e suas aplicações	26
Figura 3 – Foto do caulim conforme extraído da natureza (a) e Estrutura cristalina mostrando os tetraedros de sílica e alumina unidos por pontes de hidrogênio (b)	27
Figura 4 – Gráfico da solubilidade da sílica e da alumina em função do pH.....	30
Figura 5 – Fluxograma do processo de preparação do geopolímero.....	31
Figura 6 – Ilustração das etapas de geopolymerização	31
Figura 7 – Representação da reação química de dissolução dos aluminossilicatos	32
Figura 8 – Representação da reação química de policondensação.....	33
Figura 9 – Gráfico da concentração de Si e Al em função da molaridade de NaOH	34
Figura 10 – Gráficos da resistência à compressão do geopolímero após 7 dias de cura	35
Figura 11 – Gráficos do módulo de Young do geopolímero após 7 dias de cura.....	36
Figura 12 – Gráficos de resistência à compressão do geopolímero em função da umidade relativa durante o processo de cura	39
Figura 13 – Esquema simplificado do processo de impressão 3D utilizando-se um cabeçote de impressão por extrusão.....	41
Figura 14 – Esquema de um sistema de impressão 3D por extrusão montado em um braço robótico .	42
Figura 15 – Gráfico com esquema da curva da tensão de cisalhamento versus a taxa de cisalhamento para um fluido tixotrópico.....	43
Figura 16 – Esquemas de gráficos que ilustram curvas da tensão de cisalhamento e da taxa de cisalhamento constante em função do tempo para um fluido tixotrópico	43
Figura 17 – Gráficos mostrando o comportamento de um fluido pseudoplástico.....	44
Figura 18 – Gráfico da tensão de escoamento em função do tempo de reação.....	46
Figura 19 – Gráficos da tensão de escoamento para as amostras A (a) e C (b) após o período de aquecimento	47
Figura 20 – Foto da amostra A aquecida durante 12,5 min e impressa após 40 min de reação (a) Foto da amostra A aquecida durante 15 min e impressa após 40 min de reação (b) Foto da amostra C aquecida durante 27,5 min e impressa após 50 min de reação (c).....	48
Figura 21 – Ilustração do esquema de um reômetro extrusor	50
Figura 22 – Representação de uma curva experimental de pressão em função do deslocamento do pistão para uma pasta de material cerâmico genérico.....	54
Figura 23 – Curvas de pressão mínima em função da velocidade do extrudado.....	54

Figura 24 – Pressão mínima em função da relação L/D.....	55
Figura 25 – Sequência de atividades para execução da parte experimental deste trabalho.....	57
Figura 26 – Difratoograma do primeiro lote de metacaulim.....	59
Figura 27 – Difratoograma do segundo lote de metacaulim	60
Figura 28 – Gráficos das distribuições granulométricas dos dois lotes de metacaulim	60
Figura 29 – Foto da base do reômetro extrusor	64
Figura 30 – Fotos do barril (a) e do pistão (b) do reômetro extrusor	65
Figura 31 – Fotos das três boquilhas do reômetro extrusor	65
Figura 32 – Reômetro extrusor montado e acoplado à máquina universal de ensaios.....	65
Figura 33 – Esquema simplificado do deslocamento do pistão ao longo do barril no reômetro extrusor durante o ensaio reológico.....	67
Figura 34 – Fotos que ilustram as etapas do ensaio reológico. Barril preenchido (a), Processo de extrusão, com o pistão empurrando a massa geopolimérica para a boquilha (b) e Saída do extrudado (c).....	68
Figura 35 – Foto da impressora 3D desmontada.....	70
Figura 36 – Foto do reservatório pneumático ISO 6431 original em liga de alumínio.....	70
Figura 37 – Fotos do atuador pneumático em aço INOX 304 desmontado (a) e montado (b)	70
Figura 38 – Fotos do cabeçote extrusor desmontado (a) e montado (b)	71
Figura 39 – Foto do sistema de impressão 3D utilizado (montado)	71
Figura 40 – Gráfico da pressão da argila em função do deslocamento do pistão	74
Figura 41 – Gráfico da pressão mínima em função da velocidade do extrudado de argila.....	75
Figura 42 – Gráfico da pressão mínima em função da relação L/D da argila	75
Figura 43 – Gráfico da tensão de cisalhamento da argila em função da velocidade.....	76
Figura 44 – Gráfico da tensão de cisalhamento da formulação GP1 em função da velocidade.....	79
Figura 45 – Gráfico da tensão de cisalhamento da formulação GP2 em função da velocidade.....	79
Figura 46 – Gráfico da tensão de cisalhamento da formulação GP5 em função da velocidade.....	80
Figura 47 – Gráfico da tensão de cisalhamento da formulação GP6 em função da velocidade.....	80
Figura 48 – Gráfico da tensão de cisalhamento da formulação GP1-4,75 M versus velocidade	82
Figura 49 – Gráfico da tensão de cisalhamento da formulação GP9 em função da velocidade.....	84
Figura 50 – Gráfico da tensão de cisalhamento da formulação GP10 em função da velocidade.....	84
Figura 51 – Gráfico da tensão de cisalhamento da formulação GP11 em função da velocidade.....	85
Figura 52 – Gráfico da tensão de cisalhamento da formulação GP11-0,05% F em função da velocidade de extrusão	88
Figura 53 – Gráfico da tensão de cisalhamento da formulação GP11-0,10% F em função da velocidade de extrusão	88
Figura 54 – Gráfico da tensão de cisalhamento da formulação GP11-0,15% F em função da velocidade de extrusão	89
Figura 55 – Gráfico da tensão de cisalhamento da formulação GP11-0,20% F em função da velocidade	

de extrusão	89
Figura 56 – Gráfico da tensão de cisalhamento da formulação GP11-0,25% F em função da velocidade de extrusão	89
Figura 57 – Gráfico dos efeitos das razões S/N das formulações	90
Figura 58 – Gráfico da tensão de cisalhamento para cada material ensaiado	91
Figura 59 – Gráfico da tensão de escoamento para cada material ensaiado	91
Figura 60 – Gráfico da tensão de cisalhamento para a argila e formulações GP1 e GP1-4,75 M.....	93
Figura 61 – Gráfico da tensão de escoamento para a argila e formulações GP1 e GP1-4,75 M.....	94
Figura 62 – Gráfico da tensão de cisalhamento para a argila e formulações GP9, GP10 e GP11	96
Figura 63 – Gráfico da tensão de escoamento para a argila e formulações GP9, GP10 e GP11.....	96
Figura 64 – Gráfico de comparação das tensões de cisalhamento das formulações GP11, GP11-0,05% F e GP11-0,25% F	98
Figura 65 – Gráfico de comparação das tensões de escoamento das formulações GP11, GP11-0,05% F e GP11-0,25% F	98
Figura 66 – Fotos do cilindro (a) e do vaso decorativo (b) em argila impressos em 3D.....	100
Figura 67 – Amostra cilíndrica impressa em 3D com a formulação GP1-4,75 M.....	102
Figura 68 – Esquema da faixa de molaridades possíveis para uma nova formulação ótima de geopolímero com o segundo lote de metacaulim	104
Figura 69 – Amostra de geopolímero impressa com a formulação GP9 exibindo falhas no fluxo e na reologia.....	106
Figura 70 – Amostra de geopolímero impressa com a formulação GP10 exibindo falhas no fluxo e na reologia.....	107
Figura 71 – Amostra cilíndrica impresso em 3D com a formulação GP11 de geopolímero na molaridade de 7,46 M	108
Figura 72 – Amostra cilíndrica impressa em 3D com a formulação GP11 de geopolímero na molaridade de 7,46 M e com 0,05% de reforço de fibras de polipropileno	109
Figura A1 – Desenho do barril do reômetro extrusor.....	124
Figura A2 – Desenho das boquilhas do reômetro extrusor	124
Figura A3 – Desenho da base do reômetro extrusor	125
Figura A4 – Desenho do pistão (a) e da haste (b) do reômetro extrusor.....	125
Figura B1 – Gráfico da pressão da formulação GP1 versus deslocamento do pistão	126
Figura B2 – Gráfico da pressão mínima versus velocidade do extrudado da formulação GP1	126
Figura B3 – Gráfico da pressão mínima em função da relação L/D da formulação GP1	127
Figura B4 – Gráfico da pressão da formulação GP2 versus deslocamento do pistão	127
Figura B5 – Gráfico da pressão mínima versus velocidade do extrudado da formulação GP2	128
Figura B6 – Gráfico da pressão mínima em função da relação L/D da formulação GP2	128
Figura B7 – Gráfico da pressão da formulação GP5 versus deslocamento do pistão	129

Figura B8 – Gráfico da pressão mínima versus velocidade do extrudado da formulação GP5	129
Figura B9 – Gráfico da pressão mínima em função da relação L/D da formulação GP5	130
Figura B10 – Gráfico da pressão da formulação GP6 versus deslocamento do pistão	130
Figura B11 – Gráfico da pressão mínima versus velocidade do extrudado da formulação GP6	131
Figura B12 – Gráfico de pressão mínima em função da relação L/D da formulação GP6	131
Figura B13 – Gráfico de pressão da formulação GP1-4,75 M versus deslocamento do pistão	132
Figura B14 – Gráfico de pressão mínima em função da velocidade do extrudado para a formulação GP1-4,75 M	132
Figura B15 – Gráfico de pressão mínima versus relação L/D da formulação GP1-4,75 M.....	133
Figura C1 – Gráfico da pressão da formulação GP9 versus deslocamento do pistão	134
Figura C2 – Gráfico da pressão mínima versus velocidade do extrudado da formulação GP9	134
Figura C3 – Gráfico de pressão mínima em função da relação L/D da formulação GP9	135
Figura C4 – Gráfico da pressão da formulação GP10 versus deslocamento do pistão	135
Figura C5 – Gráfico da pressão mínima versus velocidade do extrudado da formulação GP10	136
Figura C6 – Gráfico de pressão mínima em função da relação L/D da formulação GP10	136
Figura C7 – Gráfico da pressão da formulação GP11 versus deslocamento do pistão	137
Figura C8 – Gráfico da pressão mínima versus velocidade do extrudado da formulação GP11	137
Figura C9 – Gráfico de pressão mínima em função da relação L/D da formulação GP11	138
Figura D1 – Gráfico de pressão da formulação GP11-0,05% F versus deslocamento do pistão	139
Figura D2 – Gráfico de pressão mínima em função da velocidade do extrudado para a formulação GP11-0,05% F	139
Figura D3 – Gráfico de pressão mínima em função da relação L/D da formulação GP11-0,05% F ..	140
Figura D4 – Gráfico de pressão da formulação GP11-0,25% F versus deslocamento do pistão	140
Figura D5 – Gráfico de pressão mínima em função da velocidade do extrudado para a formulação GP11-0,25% F	141
Figura D6 – Gráfico de pressão mínima em função da relação L/D da formulação GP11-0,25% F ..	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Lista de trabalhos relacionando temperaturas e tempos utilizados por diferentes autores para calcinação da caulinita	28
Tabela 2 – Resultado da análise química de uma amostra de caulim	28
Tabela 3 – Relação dos tipos de precursores de aluminossilicato, temperatura de cura e resistência à compressão.....	38
Tabela 4 – Composições químicas dos dois lotes de metacaulim obtidas por meio da espectroscopia por fluorescência de raios X.....	59
Tabela 5 – Condições experimentais para o Método de Taguchi	62
Tabela 6 – Parâmetros para o ensaio reológico usando o reômetro extrusor	66
Tabela 7 – Correspondência entre as boquilhas e a relação L/D	67
Tabela 8 – Razões mássicas entre ativador alcalino (AA) e metacaulim (MK) e as relações molares entre H ₂ O e Na ₂ O das formulações GP3, GP4, GP7 e GP8	73
Tabela 9 – Valores de σ_0 , α , τ_0 , β e pressões para a argila de referência	76
Tabela 10 – Características e reagentes das formulações GP1, GP2, GP5 e GP6.....	77
Tabela 11 – Valores de σ_0 , α , τ_0 , β e pressões para as formulações GP1, GP2, GP5 e GP6.....	78
Tabela 12 – Valores calculados de σ para as formulações GP1, GP2, GP5 e GP6.....	79
Tabela 13 – Valores de σ_0 , α , τ_0 , β e pressões para a formulação GP1 ativada a 4,75 M.....	81
Tabela 14 – Características e reagentes das formulações GP9, GP10 e GP11	83
Tabela 15 – Valores de σ_0 , α , τ_0 , β e pressões para as formulações GP9, GP10 e GP11.....	83
Tabela 16 – Valores calculados de σ para as formulações GP9, GP10 e GP11.....	84
Tabela 17 – Quantidades de fibras de polipropileno para as formulações reforçadas.....	86
Tabela 18 – Valores de σ_0 , α , τ_0 , β e pressões para as formulações GP11 com fibras PP	87
Tabela 19 – Valores calculados de σ para as formulações GP11 com fibras PP	88
Tabela 20 – Valores das pressões totais calculadas para a argila, GP1, GP2, GP5 e GP6 na velocidade de 16,2 mm/s	92
Tabela 21 – Valores das pressões totais calculadas para a argila, GP1 e GP1-4,75 M na velocidade de 16,2 mm/s	93
Tabela 22 – Valores das pressões calculadas para a argila e as formulações GP9, GP10 e GP11 com o segundo lote de metacaulim para todas as velocidades nas três boquilhas	95
Tabela 23 – Valores das pressões totais calculadas para as formulações obtidas com GP11, GP11-0,05% F e GP11-0,25% F na velocidade de 16,2 mm/s.....	99
Tabela 24 – Parâmetros de preparo da formulação GP1 do geopolímero para impressão	100

Tabela 25 – Parâmetros para as formulações de geopolímero GP1 e GP1 _{L2} produzidas com os lotes 1 e 2 de metacaulim	103
Tabela 26 – Parâmetros de preparo da formulação GP9 do geopolímero para impressão	105
Tabela 27 – Parâmetros de preparo da formulação GP10 do geopolímero para impressão ...	106
Tabela 28 – Parâmetros de preparo da formulação GP11-7,46 M para impressão	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA – Ativador Alcalino

AISI – American Iron and Steel Institute

BET – Brunauer, Emmet e Teller

CAD – Computer-aided Design

DRX – Difractometria de raios X

FRX – Fluorescência de raios X

GP1 – Geopolímero na condição experimental 1

GP1-4,75 – Geopolímero na condição experimental 1 ativado a 4,75 M

GP2 – Geopolímero na condição experimental 2

GP3 – Geopolímero na condição experimental 3

GP4 – Geopolímero na condição experimental 4

GP5 – Geopolímero na condição experimental 5

GP6 – Geopolímero na condição experimental 6

GP7 – Geopolímero na condição experimental 7

GP8 – Geopolímero na condição experimental 8

GP9 – Geopolímero obtido com a formulação 9

GP10 – Geopolímero obtido com a formulação 10

GP11 – Geopolímero obtido com a formulação 11

GP11-0,05% F – Geopolímero obtido com a formulação 11 e 0,05% de reforço com fibras

GP11-0,10% F – Geopolímero obtido com a formulação 11 e 0,10% de reforço com fibras

GP11-0,15% F – Geopolímero obtido com a formulação 11 e 0,15% de reforço com fibras

GP11-0,20% F – Geopolímero obtido com a formulação 11 e 0,20% de reforço com fibras

GP11-0,25% F – Geopolímero obtido com a formulação 11 e 0,25% de reforço com fibras

GP_{L2} – Geopolímero preparado com o segundo lote de metacaulim ativado a 7,5 M

HPMC – Hidroxipropilmetilcelulose

ISO – International Organization for Standardization

L/D – Length to Diameter (comprimento em relação ao diâmetro)

MK – Metacaulim

PP – Polipropileno

PVA – Poli Vinil Álcool

S/N – Signal to Noise ratio (razão sinal/ruído)

SAE – Society of Automotive Engineers

LISTA DE SÍMBOLOS

P = pressão aplicada no barril

σ_0 = tensão de escoamento inicial

τ_0 = tensão de cisalhamento inicial na parede da matriz

α = fator de velocidade na entrada da matriz

β = fator de velocidade na boquilha

V = velocidade do extrudado

D_0 = diâmetro do barril

D = diâmetro da boquilha

L = comprimento da boquilha

A_0 = área da seção transversal do barril

A = área da seção transversal do extrudado

l_0 = comprimento inicial dentro do barril

l = comprimento do extrudado

W = trabalho necessário para elevar o comprimento da pasta extrudada em um total de “ dl ”

σ = tensão de escoamento

W_1 = trabalho para extrudar uma pasta com pressão inicial P_1

P_1 = pressão inicial

F_c = força de cisalhamento

τ = tensão de cisalhamento

P_2 = perda de carga

V_0 = velocidade 0 do extrudado

V_1 = velocidade 1 do extrudado

V_2 = velocidade 2 do extrudado

V_3 = velocidade 3 do extrudado

V_4 = velocidade 4 do extrudado

P_{B1} = pressão na boquilha 1

P_{B2} = pressão na boquilha 2

P_{B3} = pressão na boquilha 3

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	24
2.1	GERAL	24
2.2	ESPECÍFICOS	24
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1	GEOPOLÍMEROS	25
3.1.1	Precursores	27
3.1.2	Ativadores alcalinos	29
3.1.3	Preparo e obtenção dos geopolímeros: mecanismos de reação	31
3.1.4	Parâmetros influentes na geopolimerização	33
3.2	IMPRESSÃO 3D	40
3.2.1	Impressão 3D por extrusão	40
3.3	GEOPOLÍMEROS E IMPRESSÃO 3D: REOLOGIA	42
3.3.1	Parâmetros influentes nas propriedades reológicas	44
3.3.2	Reforço com fibras	49
3.3.3	Reômetro extrusor	50
4	MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1	MATERIAIS E CARACTERIZAÇÕES	57
4.1.1	Caracterização do Metacaulim	58
4.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	61
4.3	PRODUÇÃO DO GEOPOLÍMERO	62
4.3.1	Definição das formulações	62
4.3.2	Preparo da massa geopolimérica	63
4.4	ENSAIO REOLÓGICO	64
4.4.1	Confecção do reômetro extrusor	64
4.4.2	Execução dos ensaios reológicos	66
4.5	PROCEDIMENTOS PARA IMPRESSÃO 3D	68
4.5.1	Definição do cilindro em 3D	68
4.5.2	Impressora 3D	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5.1	RESULTADOS DOS ENSAIOS REOLÓGICOS	73
5.1.1	Argila de referência	74

5.1.2	Geopolímeros obtidos com as formulações GP1, GP2, GP5 e GP6.....	77
5.1.3	Geopolímero com a formulação GP1 ativada a 4,75 M	80
5.1.4	Geopolímeros obtidos com as formulações GP9, GP10 e GP11	82
5.1.5	Considerações sobre o geopolímero preparado com a formulação GP10	85
5.1.6	Geopolímeros preparados a partir da formulação GP11 com fibras de polipropileno	86
5.1.7	Determinação da formulação ótima de geopolímero utilizando-se do lote 1 de metacaulim	90
5.1.8	Determinação da formulação ótima de geopolímero utilizando-se do lote 2 de metacaulim com e sem o reforço de fibras de polipropileno	94
5.2	TESTES DE IMPRESSÃO 3D	99
5.2.1	Testes iniciais de impressão com argila.....	99
5.2.2	Testes de impressão com geopolímero (primeiro lote de metacaulim).....	100
5.2.3	Testes de impressão com geopolímero (segundo lote de metacaulim).....	102
5.2.4	Testes de impressão usando geopolímero reforçado com as fibras de polipropileno	108
6	CONCLUSÕES	110
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	112
	REFERÊNCIAS	113
	APÊNDICE A – Desenhos 2D do reômetro extrusor com os seus respectivos componentes	124
	APÊNDICE B – Gráficos obtidos com o tratamento dos dados do reômetro extrusor de acordo com a Equação de Benbow para os geopolímeros produzidos com o lote 1 de metacaulim	126
	APÊNDICE C – Gráficos obtidos com o tratamento dos dados do reômetro extrusor de acordo com a Equação de Benbow para os geopolímeros produzidos com o lote 2 de metacaulim sem fibras de polipropileno	134
	APÊNDICE D – Gráficos obtidos com o tratamento dos dados do reômetro extrusor de acordo com a Equação de Benbow para os geopolímeros produzidos com o lote 2 de metacaulim com fibras de polipropileno	139

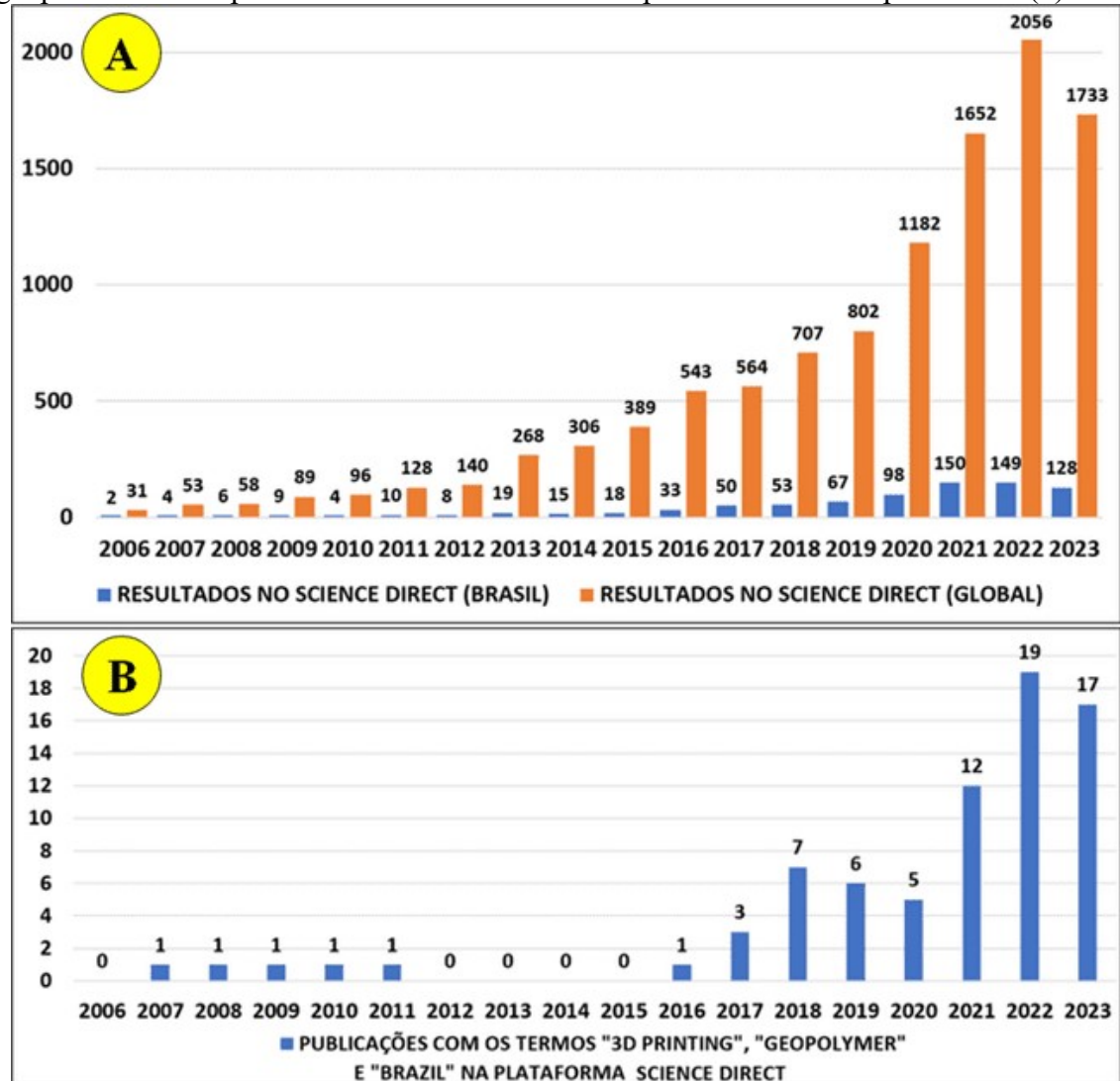
1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com as mudanças climáticas se deve ao aumento da concentração de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, grande parte em decorrência das emissões de poluentes na produção de materiais pelo setor da construção civil (PACHECO-TORGAL *et al.*, 2015). O cimento Portland, segundo Stafford *et al.* (2016), é o material de construção mais utilizado ao redor do mundo, sendo que, no Brasil, sua produção aumentou de 39 milhões de toneladas em 2001 para 72 milhões de toneladas em 2014 e as altas emissões de CO_2 provêm da queima de diversos tipos de combustíveis, tais como carvão mineral, óleo combustível, coque de petróleo, gás natural, diesel ou até biomassa, para o processo de clínquerização, o qual também necessita de grandes quantidades de energias térmica e elétrica. Ferreira *et al.* (2012) também compartilharam a informação de que a indústria cimentícia é uma das grandes fontes de diversos poluentes atmosféricos. Uma pesquisa realizada pelos autores mostrou o acúmulo destes poluentes nas cascas das árvores no estado brasileiro de Sergipe e as análises deixaram claro que as árvores das cidades de Laranjeiras e de Nossa Senhora do Socorro estavam contaminadas com poluentes oriundos de um grande complexo industrial que abriga duas das maiores produtoras de cimento Portland da região Nordeste do Brasil. A questão da poluição atmosférica devido à produção deste cimento também foi citada por diversos autores em pesquisas no Brasil, como Lermen *et al.* (2021), Souza *et al.* (2021), Pelisser *et al.* (2018), Livi e Repette (2017), dentre outros, sempre corroborando com a afirmação acerca das altas emissões de gases de efeito estufa provocadas pelo processo de clínquerização serem um dos motivos da necessidade de se desenvolver um material cimentício mais ecológico.

Diante dos problemas sociais, econômicos e ambientais causados pela produção do cimento Portland, Provis e Van Deventer (2009) afirmaram que o setor de materiais de construção vem passando por uma evolução com o desenvolvimento de um ligante alternativo, denominado geopolímero, o qual gera menores emissões de CO_2 durante sua produção. O desenvolvimento do geopolímero resultou em um amplo interesse científico e desenvolvimento de diversas pesquisas e aplicações (DAVIDOVITS, 2020), o que pode ser visto através da quantidade de publicações de artigos com os termos “*geopolymer*” e “*geopolymer Brazil*” de 2006 a 2023 na plataforma **Science Direct**, de acordo com a Figura 1 (a), na qual fica perceptível o aumento do interesse por estes materiais, salientando-se o fato de que o total referente a 2023 teve contabilizadas apenas as publicações realizadas ao longo do primeiro semestre deste ano.

A Figura 1 (b), obtida através da busca na mesma plataforma, porém utilizando-se dos termos “*geopolymer*”, “*Brazil*” e “*3D Printing*”, mostra o quão raras as publicações durante o mesmo período no Brasil se tornam quando se trata de unir geopolímeros e manufatura aditiva.

Figura 1 – Gráfico com a quantidade de resultados sobre geopolímeros de 2006 a 2023 na plataforma Science Direct (a) e Gráfico com a quantidade de resultados sobre geopolímeros e impressão 3D no Brasil no mesmo período na mesma plataforma (b)



Fonte: Produção do próprio autor

O crescente interesse por ligantes mais ecológicos se deve às cada vez mais presentes preocupações ambientais, econômicas e sociais, visto que o aumento populacional e a expansão da urbanização esperada para as próximas décadas terão impacto direto na construção civil, no que diz respeito ao consumo de recursos naturais, o que contribuirá para o aumento da procura por materiais de construção alternativos (OMER e NOGUCHI, 2020).

Aliada à construção civil, a impressão 3D pode contribuir para a redução do tempo necessário para a conclusão das obras, exibindo potencial para diminuição da quantidade de resíduos gerados, resultando no aumento da segurança dos envolvidos, eliminação de custos de diversas formas e viabilização da produção em larga escala de elementos construtivos pré-moldados (CRAVEIRO *et al.*, 2019). Segundo Cui *et al.* (2023), a impressão 3D já foi utilizada com concreto de cimento Portland para a construção de moradias inteiras, escritórios, pontes e pavilhões. Porém, para a viabilização do geopolímero na manufatura aditiva por impressão 3D, Jaji *et al.* (2023), Thomas *et al.* (2022) e Souayfan *et al.* (2023) alertaram que as pesquisas não são tão triviais, pois há uma grande dificuldade em encontrar um comportamento reológico adequado para a impressão, devido à sensibilidade deste material ao tipo de ativador alcalino, proporção entre os componentes da solução ativadora, porcentagem de água, teor de fibras, distribuição de tamanho e morfologia das partículas, composição química e origem das partículas de aluminossilicatos, além da influência de aditivos plastificantes e surfactantes.

Este trabalho é, portanto, justificável diante da considerável importância deste material como possível substituto para o cimento Portland a fim de possibilitar que o setor da construção civil seja mais sustentável e financeiramente viável, em consonância com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU). Para tanto, foram imprescindíveis os estudos sobre a reologia dos geopolímeros no estado fresco para empregá-los com sucesso na impressão 3D, o que proporcionaria uma maior contribuição para a comunidade científica e industrial.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

O objetivo geral desta proposta é avaliar o comportamento reológico de materiais geopoliméricos à base de metacaulim ativados por uma solução de hidróxido de sódio e silicato de sódio com ou sem fibras de polipropileno para produzir elementos construtivos por meio do processo de impressão 3D.

2.2 ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- Realizar um planejamento experimental a fim de encontrar as quantidades adequadas de cada matéria-prima para a produção de pastas geopoliméricas à base de metacaulim ativado com NaOH e Na_2SiO_3 , com e sem adição de fibras de polipropileno, capazes de serem impressas em 3D;
- Utilizar o reômetro extrusor para avaliar o comportamento reológico das formulações geopoliméricas à base de metacaulim para aplicação na impressão 3D;
- Imprimir corpos cilíndricos de geopolímero, com e sem reforços de fibra de polipropileno, por meio de uma impressora 3D.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Apesar de haver discussões e muitas controvérsias a respeito do geopolímero ter sido utilizado por civilizações antigas, tais como os egípcios com suas grandes pirâmides (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009) e o povo pré-colombiano do Império Tiauanaco, na Bolívia (DAVIDOVITS *et al.*, 2019), as evidências do uso de cimentos produzidos a partir de processos similares à geopolimerização surgiram com maior expressividade a partir da década de 1950 com uma demanda natural por um ligante alternativo ao cimento Portland, devido à escassez deste material após a destruição causada pela Segunda Guerra Mundial no leste europeu (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009). Os autores ainda informaram que o referido cimento alternativo, proposto por Victor Glukhovsky para a finalidade descrita, embora fosse à base de aluminossilicatos ativados por carbonatos, assemelhava-se àquele obtido por ativação alcalina, que mais tarde viria a ser chamado de geopolímero. O termo geopolímero, segundo Garces *et al.* (2021), foi proposto pelo pesquisador Joseph Davidovits em 1979. Os autores explicaram que Davidovits realizou estudos mais aprofundados e detalhados, tendo publicado inúmeros artigos posteriormente e registrado várias patentes, enquanto que Glukhovsky executou trabalhos de forma mais empírica anteriormente.

3.1 GEOPOLÍMEROS

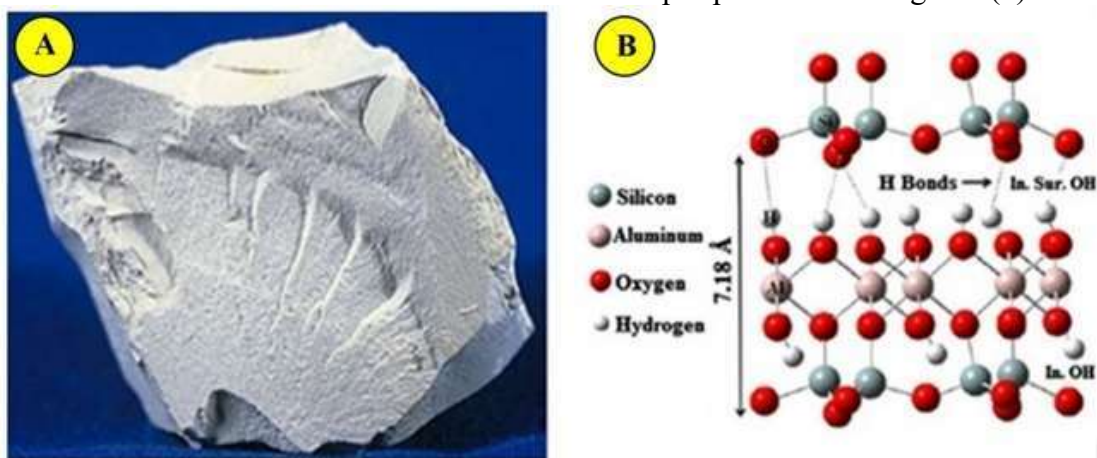
De acordo com Caballero *et al.* (2019), geopolímeros são polímeros inorgânicos definidos como materiais sólidos e estáveis, à base de aluminossilicatos, com estrutura amorfa ou semicristalina, obtidos através da ativação alcalina. Feng *et al.* (2012) complementaram com a informação de que os geopolímeros apresentam estruturas originadas da condensação de unidades tetraédricas de SiO_4 e AlO_4 ligadas através da divisão de átomos de oxigênio, com íons de metais alcalinos balanceando as cargas associadas ao alumínio tetraédrico, da mesma forma como também citado por Sotelo-Piña *et al.* (2019). Segundo os autores, existem diversos tipos de geopolímeros, como os fosfatos, ferro-sialatos, orgânico-inorgânicos e os sialatos, cujas cadeias principais estão ilustradas na Figura 2, sendo diferenciados de acordo com as suas cadeias, seus ativadores e suas aplicações, conforme dados do Quadro 1. Para melhor ilustrar a fórmula empírica dos geopolímeros, Li *et al.* (2005) citaram a representação proposta por Davidovits, a qual foi $\text{R}_n\{-(\text{SiO}_2)_z-\text{AlO}_2-\}_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$, sendo **R** um cátion (Na^+ ou K^+), **n** o grau de policondensação, **z** igual a 1, 2 ou 3 e **w** a quantidade de moléculas de água ligadas.

Singh *et al.* (2019) afirmaram que os geopolímeros, uma importante alternativa ao cimento Portland, são materiais cimentícios de natureza amorfa, contendo cadeias de sílica, oxigênio e alumina, similares às cadeias poliméricas orgânicas, originando o termo geopolímero, embora a matéria-prima, a base físico-química e os mecanismos de formação do geopolímero e de um polímero orgânico sejam totalmente diferentes.

3.1.1 Precursores

Para Rashad (2013), o metacaulim é utilizado como substituto total ou parcial do cimento Portland com o objetivo de reduzir o impacto ambiental das indústrias cimentícias. O termo *Kao-ling* foi o que deu origem ao nome caulim, referindo-se a uma colina em Jauchau Fu, no norte da China, de onde é extraído este mineral há séculos para a produção de cerâmica. O autor ainda acrescenta que o principal constituinte do caulim é a caulinita, cuja representação em cerâmica é dada por $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e em química por $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$. Na Figura 3 podem ser vistos (a) o caulim extraído da natureza e (b) uma representação esquemática deste mineral.

Figura 3 – Foto do caulim conforme extraído da natureza (a) e Estrutura cristalina mostrando os tetraedros de sílica e alumina unidos por pontes de hidrogênio (b)



Fonte: Adaptado de Rashad (2013)

O metacaulim, segundo Longhi *et al.* (2016), tem sido um dos precursores mais utilizados na geopolimerização, devido à sua alta reatividade e capacidade de formar produtos com estruturas mais homogêneas do que aqueles produzidos com a utilização de aluminossilicatos provenientes de outras fontes ou resíduos industriais. Este precursor, conforme Caballero *et al.* (2019) e Provis e Van Deventer (2009), é obtido a partir da calcinação (desidroxilação) da

caulinita em temperaturas que variam entre 500°C e 800°C e a reação química, conforme Davidovits (2020), é representada pela Equação 1.



Existe mais de uma forma para se realizar a desidroxilação da caulinita para a obtenção do metacaulim. Algumas formas descritas por Rashad (2013) envolvem a utilização de fornos rotativos cujo tamanho varia entre Ø1,0 x 6,5 m e Ø3,0 x 40,0 m. A fonte de calor, segundo o autor, pode ser oriunda da queima de óleo combustível, gás natural ou até mesmo processos em leito fluidizado e o tempo de reação costuma levar em torno de uma hora, embora vários autores tenham realizado experimentos com tempos e temperaturas diferentes, conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Lista de trabalhos relacionando temperaturas e tempos utilizados por diferentes autores para calcinação da caulinita

Pesquisas	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Mleza e Hajjaji (2012)	600	2
Komnitsas <i>et al.</i> (2009)	600	4
Yunsheng <i>et al.</i> (2006)	700	12
Razak <i>et al.</i> (2004)	700	7
Saikia <i>et al.</i> (2006)	800	1
Wang <i>et al.</i> (2012)	800	3

Fonte: Adaptado de Rashad (2013)

Além da caulinita, podem ser encontrados outros minerais no caulim, como quartzo, feldspato e calcita (ARAS *et al.*, 2007). Da análise com espectroscopia por fluorescência de raios X feita pelos autores com uma amostra de caulim obtida na Turquia, as porcentagens de cada componente mineral foram obtidas e se encontram relacionadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultado da análise química de uma amostra de caulim

Porcentagem	Componentes									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO ₂	P ₂ O ₅
média	61,0	24,5	2,2	1,1	0,2	0,5	0,1	2,0	< 1,0	< 1,0

Fonte: Aras *et al.* (2007)

Além do metacaulim, existem outros precursores ricos em Al e Si que podem ser utilizados para a produção dos geopolímeros, tais como cinzas volantes, argilas, cinzas de casca de arroz, escória de alto-forno, fumo de sílica e muitos outros (SINGH *et al.*, 2019). Devido às impurezas constantes nos precursores citados, Pereira *et al.* (2019) desenvolveram

aluminossilicatos sintéticos para o processo de geopolimerização e obtiveram um geopolímero com características bastante similares às daquele obtido com metacaulim.

Amoni *et al.* (2022) destacaram a importância da queima de carvão mineral para a geração de energia elétrica, porém, lembraram que a queima deste combustível fóssil gera pós finos que são carregados pelos gases de combustão, acumulando-se nos filtros das chaminés. Tais partículas, de acordo com os autores, são chamadas de cinzas volantes e, por serem resíduos sólidos, são frequentemente descartados em aterros ou depósitos a céu aberto, o que contribui para a liberação de metais pesados no ambiente. As cinzas volantes, conforme exposto por Olivia e Nikraz (2012), são matérias-primas populares para a produção dos geopolímeros, pois são facilmente encontrados em aterros e possuem alto teor de sílica e alumina.

Segundo Eliche-Quesada *et al.* (2020), outros precursores para os geopolímeros são pós finos ricos em alumina e cinzas de casca de arroz. Tal fonte de alumínio, conforme explicaram os autores, pode ser obtida nos filtros de indústrias de alumínio secundário, as quais, apesar de contribuírem com o ambiente ao realizarem a reciclagem deste metal, também geram subprodutos, que são levados em grandes quantidades para os aterros sem prévio tratamento.

Outra fonte de sílica que pode ser utilizada para produção de geopolímeros são os resíduos de vidro, que representam um grande problema ambiental, de acordo com o exposto no trabalho de Ibrahim e Meawad (2018) e também segundo Polat e Güden (2021). Os geopolímeros produzidos pelos referidos autores se mostraram bastante promissores.

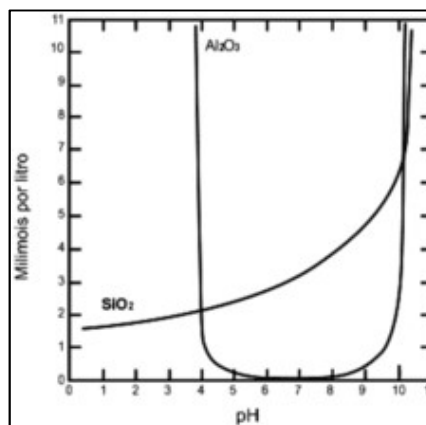
Outro resíduo bastante estudado que pode servir de fonte alternativa de aluminossilicatos para a geopolimerização é o lodo oriundo de estações de tratamento de esgoto, conforme visto no artigo de revisão de Collins *et al.* (2020) e nas pesquisas realizadas por Santos *et al.* (2018) e Kaish *et al.* (2018).

3.1.2 Ativadores alcalinos

Conforme será abordado na seção 3.1.3, para que a reação de geopolimerização ocorra, os precursores devem reagir de alguma forma com outra substância, a qual, de acordo com Bankowski *et al.* (2004), é definida como aquela que é responsável por hidrolisar as superfícies das matérias-primas, bem como, segundo Severo *et al.* (2013), permitir a dissolução dos aluminossilicatos a fim de que os mesmos possam se estabilizar em uma nova estrutura. Tal substância, conhecida como ativador alcalino, faz-se necessária para a produção de geopolímeros à base de metacaulim destinados ao uso como cimentos para o setor da construção,

pois, ainda de acordo com Severo *et al.* (2013), os principais componentes do precursor são altamente solúveis em meio básico, como se percebe na Figura 4.

Figura 4 – Gráfico da solubilidade da sílica e da alumina em função do pH



Fonte: Severo *et al.* (2013)

Os principais ativadores alcalinos utilizados são, conforme exposto no artigo de revisão de Singh *et al.* (2019), o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, silicato de sódio, silicato de potássio e silicato de lítio.

Severo *et al.* (2013) informaram que, ao se iniciar o ataque alcalino sobre o precursor, haverá formação de aluminatos e silicatos em solução. Dado que a liberação de silicatos é mais lenta, de acordo com informações de Sagoe-Crentsil e Weng (2007), recomenda-se o uso de soluções básicas que contenham silicato em sua composição, tal como explorado nos trabalhos de Xu e Deventer (2000), Duxson *et al.* (2007), Azevedo *et al.* (2020), Longhi *et al.* (2020) e Freire *et al.* (2020). Alguns destes autores, inclusive, fizeram uso de uma mistura de silicato de sódio com hidróxido de sódio ou de potássio, que, apesar de serem muito utilizadas na geopolimerização, têm sido alvo de pesquisas com o objetivo de serem substituídas total ou parcialmente, pois os processos produtivos destes ativadores alcalinos envolvem um elevado consumo de energia elétrica e térmica, afetando negativamente o meio ambiente, de acordo com informações obtidas nas publicações de Provis e Van Deventer (2009), Habert *et al.* (2011) e De Filippis *et al.* (2021), os quais avaliaram a possibilidade de utilizar hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio, sulfato de cálcio e óxido de magnésio.

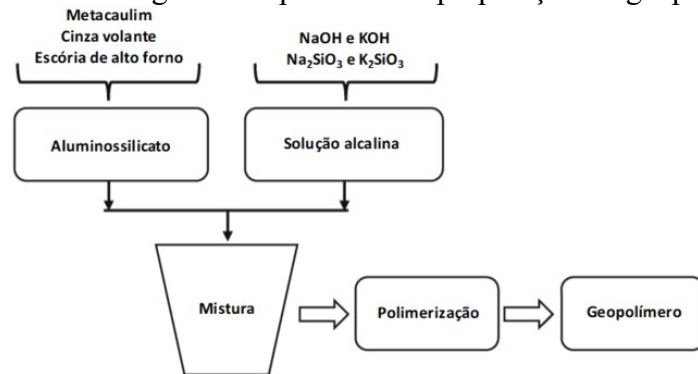
Além das pesquisas a respeito da substituição do hidróxido e do silicato de sódio, há trabalhos que avaliaram a possibilidade da obtenção de hidróxido de potássio a partir de rejeitos industriais, tal como descrito por Grangeiro (2009), o qual estudou a água de lavagem oriunda da produção do biodiesel e, através de análises físico-químicas, concluiu que esta não poderia

ser despejada diretamente em qualquer corpo hídrico. Sousa (2011), baseando-se nestas análises, propôs que o hidróxido de potássio obtido fosse empregado na produção de geopolímeros.

3.1.3 Preparo e obtenção dos geopolímeros: mecanismos de reação

Para a obtenção dos geopolímeros, segundo Singh *et al.* (2019), os precursores ricos em sílica e alumina, como metacaulim, cinzas volantes, cinzas de casca de arroz ou também resíduos de vidro, são misturados com diferentes concentrações de soluções alcalinas, como hidróxido de sódio ou de potássio ou também silicato de sódio ou de potássio. Um fluxograma do processo de preparação deste material pode ser visto na Figura 5.

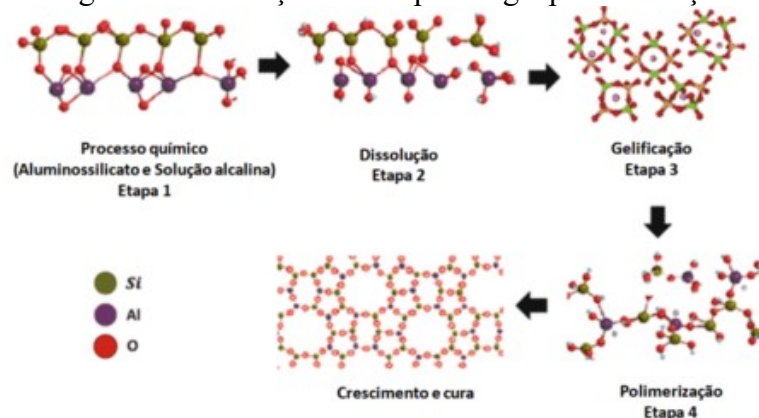
Figura 5 – Fluxograma do processo de preparação do geopolímero



Fonte: Adaptado de Singh *et al.* (2019)

Para ilustrar o processo de geopolimerização, Sotelo-Piña *et al.* (2019), baseados na pesquisa de Fernández-Jiménez *et al.* (2005), também elaboraram um fluxograma simplificado, conforme Figura 6.

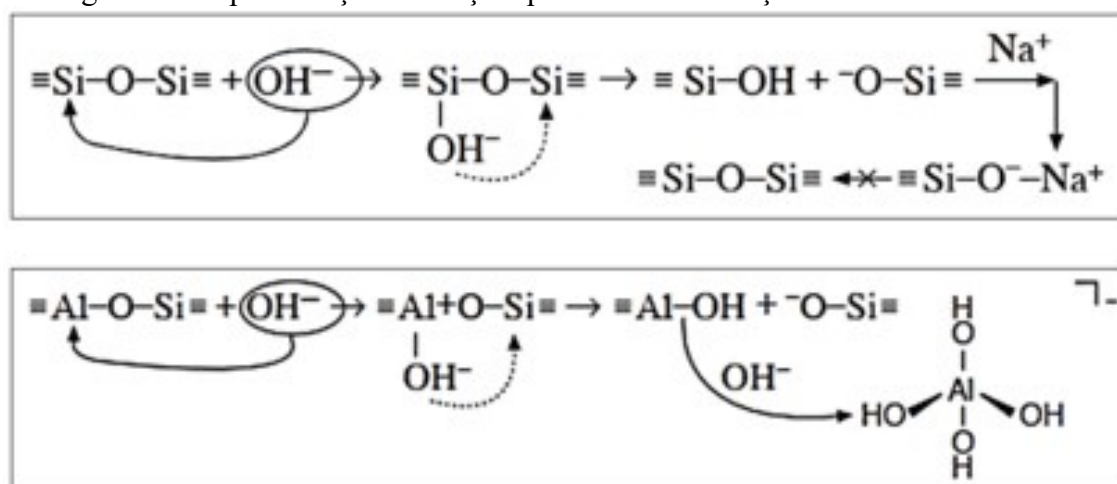
Figura 6 – Ilustração das etapas de geopolimerização



Fonte: Adaptado de Sotelo-Piña *et al.* (2019)

Fernández-Jiménez *et al.* (2005) informaram que as etapas de 1 a 4 ocorrem quase que simultaneamente. Na etapa 1, de acordo com os autores, ocorre o primeiro contato entre precursor e a solução alcalina. Dados do teste de calorimetria mostraram que, imediatamente após o contato entre os referidos componentes, há uma súbita e intensa liberação de calor, o que indica que a etapa 2 já está em andamento e é altamente exotérmica. Esta dissolução, segundo o entendimento de Sotelo-Piña *et al.* (2019) ocorre em um pH acima de 10 e, logo após o processo, os aluminatos e silicatos ficam livres como monômeros. Segundo Provis e Van Deventer (2009), o alto grau de covalência das ligações entre os átomos de oxigênio, silício e alumínio faz com que sejam necessárias condições de reação que somente são atingidas com a variação de uma força iônica, o que é possível através da adição de metais alcalinos, os quais são provenientes das soluções básicas. Conforme exposto no trabalho de Palomo *et al.* (2014), durante a etapa de dissolução dos aluminossilicatos, os íons OH^- em solução, provenientes dos ativadores alcalinos, enfraquecem as ligações Si-O-Si e Si-O-Al . Além disso, os autores completaram com a informação de que um dos produtos da dissolução dos silicatos impede a reação inversa e, por consequência, não se formam mais ligações Si-O-Si , de acordo com as reações ilustradas na Figura 7.

Figura 7 – Representação da reação química de dissolução dos aluminossilicatos

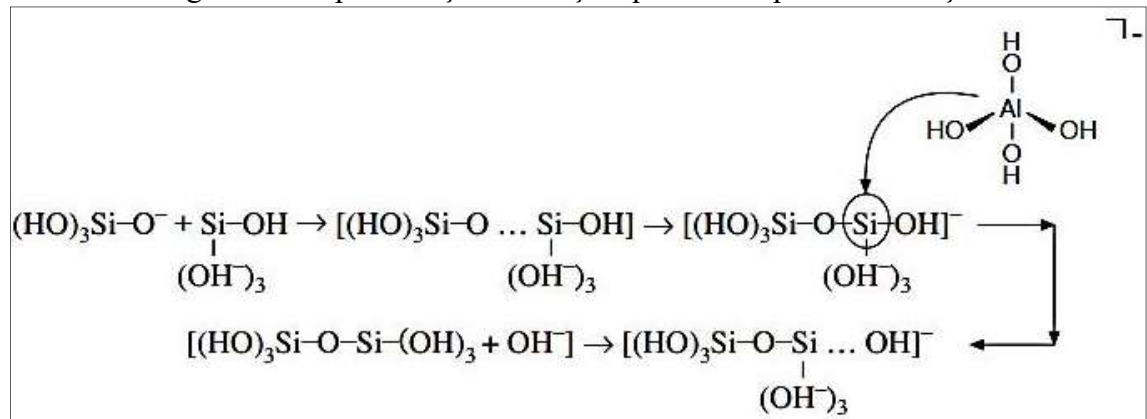


Fonte: Adaptado de Palomo *et al.* (2014)

Sotelo-Piña *et al.* (2019) dão continuidade à explicação da Figura 6 afirmando que os referidos monômeros começam a se aglomerar, produzindo moléculas maiores, as quais precipitam na forma de gel e começam a formar anéis secundários com os tetraedros de Si e Al alternadamente, com cátions no interior dos anéis para balancear a carga elétrica, como ilustrado na etapa 3. Palomo *et al.* (2014) afirmaram que os produtos desagregados das reações anteriores

reagem entre si, dando início à policondensação, conforme as reações na Figura 8. Para finalizar o processo, de acordo com Sotelo-Piña *et al.* (2019), as ligações Si–O são dissolvidas e os géis resultantes apresentam um teor de Si aproximadamente igual ao dobro da quantidade de Al, permitindo a polimerização e a geração de redes poliméricas compostas de sialatos e aluminatos, tal como visto na etapa 4, após a qual ocorre o crescimento e a cura do geopolímero.

Figura 8 – Representação da reação química de policondensação



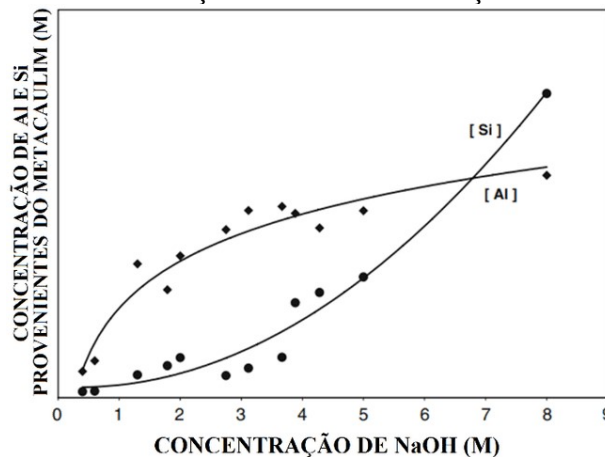
Fonte: Adaptado de Palomo *et al.* (2014)

3.1.4 Parâmetros influentes na geopolimerização

Cada etapa do processo de geopolimerização deve ser controlada cuidadosamente, pois há vários parâmetros que influenciam nas propriedades do geopolímero, conforme revisado por Severo *et al.* (2013). Os autores citaram, com base no trabalho de Sagoe-Crentsil e Weng (2007) e Van Jaarsveld e Van Deventer (1999), que a concentração de hidroxilas em solução exerce uma importante influência sobre a taxa de dissolução da sílica e da alumina, além de a temperatura e a reatividade da matéria-prima também serem fatores determinantes.

As análises químicas feitas por Sagoe-Crentsil e Weng (2007) deixaram claro que, ao se aumentar a molaridade da solução de NaOH, ocorre um aumento da concentração de Si e Al provenientes do metacaulim, conforme Figura 9. Os autores também investigaram o comportamento calorimétrico da geopolimerização. Os resultados obtidos indicaram que a dissolução é a etapa mais rápida e que libera maior quantidade de calor e o restante do processo é mais lento. Ao se adicionarem algumas porcentagens de NaOH (8%, 13% e 18%), foi verificada uma redução no tempo de reação após a dissolução, indicando que a presença de hidroxilas catalisa o processo.

Figura 9 – Gráfico da concentração de Si e Al em função da molaridade de NaOH



Fonte: Adaptado de Sagoe-Crentsil e Weng (2007)

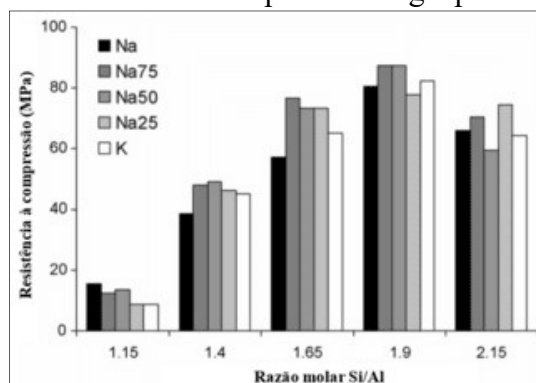
Segundo a pesquisa de Van Jaarsveld e Van Deventer (1999), outro fator que pode impactar no processo de formação do geopolímero é a presença de contaminantes contendo metais pesados, o que acaba por modificar as propriedades mecânicas e químicas (composição e reatividade) do produto final. Os autores explicaram que a presença de uma baixa concentração (em torno de 0,1% em massa) de metais pesados como Cu e Pb pode afetar a estrutura e a área superficial específica.

A respeito dos impactos nas qualidades do geopolímero, conforme Severo *et al.* (2013), existem na literatura vários outros parâmetros influentes, tais como as propriedades do metacaulim, tipos de ativadores alcalinos, razão molar entre Si e Al, umidade relativa durante a cura, tempo e temperatura de cura.

Com relação às propriedades do metacaulim, Zhang *et al.* (2016) informaram que elas dependem diretamente do histórico de tratamento térmico, composição mineralógica e área superficial específica. De acordo com os autores, a composição ideal esperada do metacaulim deveria ser $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, caso ele fosse obtido a partir da calcinação da caulinita pura. Porém, os depósitos de caulim encontram-se distribuídos em uma ampla faixa de assentamentos geológicos, o que faz com que haja uma variação na composição química e mineralógica desta matéria-prima, consequentemente levando a resultados distintos na geopolimerização. Com base nisso, Autef *et al.* (2012) utilizaram metacaulim contendo quartzo e sílica amorfa e verificaram que somente a fase amorfa reagiu por completo durante a geopolimerização. Tchakoute *et al.* (2015) acrescentaram que uma pequena porcentagem de quartzo (10%) pode melhorar as propriedades mecânicas dos geopolímeros, enquanto que a gibsita está ligada a uma baixa resistência à compressão.

A respeito dos tipos de ativadores alcalinos, Severo *et al.* (2013), baseados no trabalho de Sagoe-Crentsil e Weng (2007), citaram que, durante a etapa de dissolução dos aluminossilicatos, a liberação de Al ocorre antes do Si, o que faz com que seja necessária a utilização de sais com caráter básico que contenham silicato em sua composição. Isso se deve à alta reatividade dos tetraedros de alumina em relação às unidades de sílica, pois o átomo de alumínio possui maior carga parcial e quatro grupos hidroxila, além do maior raio atômico em comparação ao Si. Segundo Severo *et al.* (2013), há pesquisas demonstrando um ganho em propriedades mecânicas do geopolímero quando este é sintetizado com uma solução alcalina que envolva a mistura de hidróxidos e silicatos. Já quando se utiliza uma solução de NaOH com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para ativar cinzas volantes, segundo estudo realizado por Vargas *et al.* (2007), a resistência à compressão do geopolímero decaiu com o passar do tempo. Duxson *et al.* (2007) realizaram uma pesquisa para investigar a influência nas propriedades mecânicas do geopolímero fazendo uso de KOH e Na_2SiO_3 com diferentes porcentagens de NaOH, além de variar a razão molar entre Si e Al. Os resultados obtidos se encontram nas Figuras 10 e 11.

Figura 10 – Gráficos da resistência à compressão do geopolímero após 7 dias de cura



Fonte: Adaptado de Duxson et al. (2007)

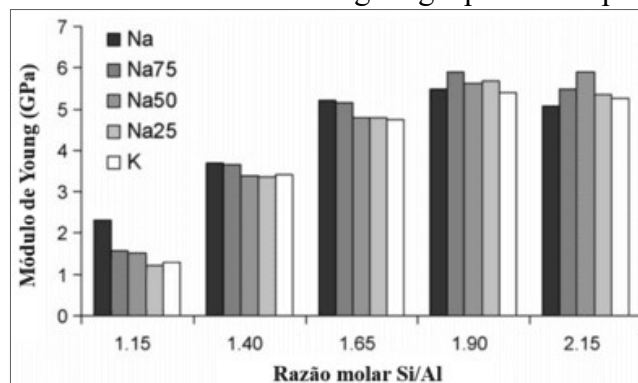
Conforme verificado na Figura 10, a resistência média à compressão do geopolímero após um período de 7 dias de cura aumenta quando se eleva a relação entre Si e Al, com exceção do último valor (2,15). Quanto ao tipo de solução alcalina, as análises mostraram o seguinte:

- Si/Al (1,15): a resistência à compressão é maior considerando-se apenas a solução de silicato de sódio (Na). Com a redução de 25% na quantidade de sódio (Na75), verificou-se uma leve queda na referida propriedade mecânica, a qual teve um pequeno aumento ao se reduzir para 50% a quantidade de sódio (Na50). Reduzindo-se ainda mais a quantidade de sódio (Na25), o valor da resistência à

compressão mostrou uma queda um pouco mais expressiva e praticamente idêntica àquela quando se utiliza apenas uma solução com KOH;

- Si/Al (1,4): verificaram-se resultados opostos aos descritos anteriormente nos extremos (Na e K), ou seja, a resistência à compressão se mostrou melhor com a utilização de KOH no lugar da solução de Na_2SiO_3 . Já nas porcentagens intermediárias (Na75, Na50 e Na25), os resultados foram melhores, porém, com pouca diferença entre eles;
- Si/Al (1,65): a maior resistência à compressão foi verificada para a solução Na75 e os extremos novamente mostraram um comportamento oposto ao primeiro caso, ou seja, a solução com KOH apresentou melhor resultado do que a solução de Na_2SiO_3 . Já as soluções Na50 e Na25 não apresentaram diferença entre elas, porém, resultados melhores do que os extremos;
- Si/Al (1,9): as melhores resistências à compressão foram verificadas com o uso das soluções Na75 e Na50. Os extremos apresentaram resistências bem próximas, com a solução de KOH resultando em um valor levemente superior. A menor resistência neste caso ocorreu com a utilização da solução Na25;
- Si/Al (2,15): todos os valores de resistência à compressão sofreram uma redução em relação à razão molar Si/Al (1,9). Porém, seu valor médio se aproxima bastante do valor médio da resistência com a razão molar Si/Al (1,65). Mais uma vez os extremos apresentaram resistências bem próximas, embora a menor de todas tenha sido verificada com o uso da solução Na50. A maior resistência foi obtida com a solução Na25, seguida da solução Na75.

Figura 11 – Gráficos do módulo de Young do geopolímero após 7 dias de cura



Fonte: Adaptado de Duxson et al. (2007)

Como se percebe na Figura 11, os valores médios para o módulo de Young após um período de cura de 7 dias aumentam conforme se eleva a razão molar Si/Al, porém, para as três

maiores razões molares, tal propriedade não sofreu expressivas variações. Com relação à influência dos tipos de ativadores alcalinos, as análises mostraram o seguinte:

- Si/Al (1,15): percebeu-se uma queda no valor do módulo de Young de acordo com a variação da solução alcalina, sendo que o maior módulo resultou do uso de uma solução de Na_2SiO_3 . Logo abaixo, os módulos obtidos com as soluções Na75 e Na50 foram bem próximos e levemente acima dos valores obtidos com o uso das soluções Na25 e KOH;
- Si/Al (1,40): os maiores valores para o módulo de Young se referem às soluções Na e Na75, os quais são levemente superiores aos valores obtidos com o uso das soluções Na50, Na25 e KOH, que, por sua vez, apresentaram módulos de Young praticamente idênticos;
- Si/Al (1,65): à exceção do fato de que o valor médio para o módulo de Young neste caso é visivelmente superior ao referente à razão molar Si/Al (1,40), a mesma análise é válida;
- Si/Al (1,90): o maior módulo de Young foi registrado para o material obtido com o uso da solução Na75. Com as soluções Na50 e Na25, os valores desta propriedade se mostraram levemente superiores aos encontrados com o uso das soluções Na e KOH, os quais, por sua vez, são bem próximos também;
- Si/Al (2,15): verificou-se um aumento gradativo do módulo de Young com a diminuição da porcentagem de sódio (Na) em solução (Na, Na75 e Na50). Após este aumento, notou-se uma queda, porém, os valores para os módulos de Young das soluções Na25 e KOH são bem próximos.

Dando continuidade aos parâmetros influentes relatados por Severo *et al.* (2013), sobre o tempo de reação, Provis e Van Deventer (2009) afirmaram que, com um conteúdo elevado de sílica e quantidade mínima de água, um longo tempo de reação favorece a formação de estruturas cristalinas no geopolímero, o que levaria a uma redução de resistência mecânica. Segundos os autores, a dissolução da alumina ocorre mais rapidamente que a dissolução da sílica e, por este motivo, costuma-se utilizar uma solução ativadora de NaOH misturada com Na_2SiO_3 , suplementando, desta forma, a quantidade de Si disponível para reagir, reduzindo o tempo de reação e evitando a formação de estruturas mais cristalinas.

A respeito da temperatura durante a geopolimerização, Komnitsas *et al.* (2009) demonstraram que um período curto de pré-cura em temperatura ambiente seguido de mais um período curto sob a temperatura de 80°C pode favorecer as reações químicas entre a solução, precursores e aditivos. Acima de 80°C os autores já não identificaram melhoras nas propriedades mecânicas. Outros pesquisadores que avaliaram o efeito da temperatura nas propriedades do geopolímero foram Altan e Erdoğan (2012), ao ativarem escória de alto-forno com soluções da NaOH, KOH e Na₂SiO₃ e realizarem a cura em temperatura ambiente e também a 80°C. Em temperatura ambiente os autores relataram que houve a necessidade da utilização de NaOH juntamente do Na₂SiO₃, pois as hidroxilas em solução afetam diretamente a taxa de dissolução do aluminossilicatos. A 80°C, o uso de NaOH é dispensável, pois a própria temperatura mais elevada já catalisa a reação de dissolução da escória. Com relação às propriedades mecânicas, o material ativado com KOH a 80°C se mostrou superior ao que foi ativado com NaOH na mesma temperatura. Porém, os autores notaram o contrário quando em temperatura ambiente.

Segundo Sotelo-Piña *et al.* (2019), parâmetros como umidade, tempo e temperatura de cura são bastante influentes no crescimento das cadeias oligoméricas. Os resultados de alguns pesquisadores sobre a influência da temperatura de cura na resistência à compressão estão relacionados na Tabela 3, elaborada por Severo *et al.* (2013). Percebe-se claramente que o aumento da temperatura é responsável pela elevação da referida propriedade mecânica, com exceção do aumento de 60°C para 90°C no metacaulim.

Tabela 3 – Relação dos tipos de precursores de aluminossilicato, temperatura de cura e resistência à compressão

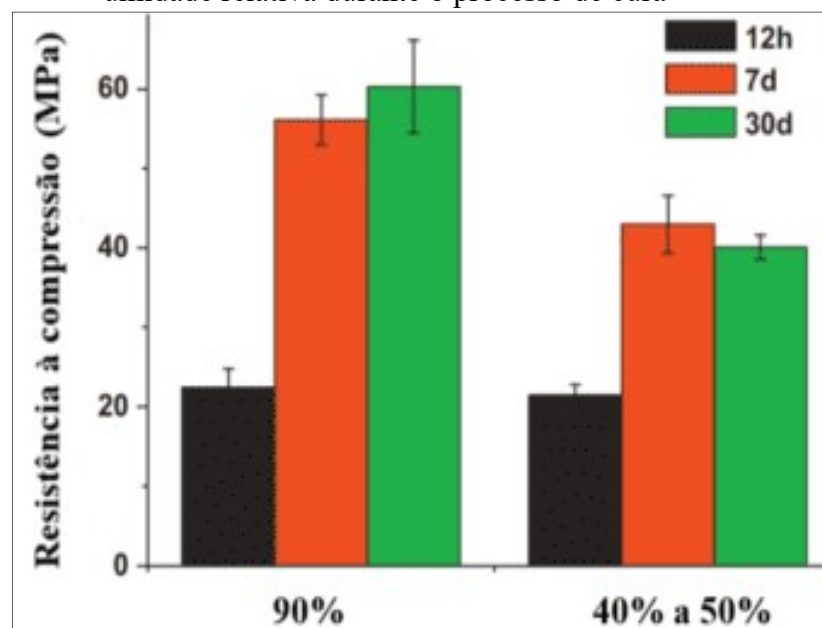
Tipo de precursor	Temperatura de cura (°C)	Resistência à compressão (MPa)
Cinzas volantes	25	22,9
	60	67,04
Metacaulim	25	7,03
	60	17,87
	90	13,13
Cinzas volantes + argila caulínica	30	15
	50	26
	70	34
Cinzas vulcânicas	40	23
	90	49

Fonte: Severo *et al.* (2013)

Em relação ao tempo de cura, Khale e Chaudhary (2007) informaram que um tempo prolongado de cura garante uma melhora no processo de geopolimerização, garantindo melhor resistência à compressão ao material. Contudo, alguns autores como Hardjito *et al.* (2004), Strydom e Swanepoel (2002) e Silva *et al.* (2007) indicaram que geopolímeros com tempos de cura além de 48 horas não apresentaram um aumento significativo da resistência à compressão. Tal informação também foi citada no trabalho de Li *et al.* (2005), os quais relataram que aproximadamente 70% da resistência à compressão dos geopolímeros com 28 dias de cura já são obtidos após as primeiras horas.

Sobre a influência da umidade de cura na resistência à compressão dos geopolímeros, Criado *et al.* (2012) realizaram a ativação alcalina de cinzas volantes com uma solução de NaOH (85%) com Na₂SiO₃ (15%) e analisaram o material obtido ao se variar a umidade relativa do ambiente durante o processo de cura. Conforme explicitado pela Figura 12, foi verificado que, tanto para a umidade relativa a 90% quanto para 40% a 50%, os melhores valores para resistência à compressão ocorreram após 7 dias e 30 dias, embora os resultados obtidos para umidade entre 40% e 50% tenham sido inferiores àqueles para umidade a 90%. Salienta-se, a partir da mesma figura, que não houve diferença na referida propriedade mecânica nas amostras após 12 horas de cura, independente da umidade.

Figura 12 – Gráficos de resistência à compressão do geopolímero em função da umidade relativa durante o processo de cura



Fonte: Adaptado de Criado *et al.* (2012)

3.2 IMPRESSÃO 3D

Craveiro *et al.* (2019) descreveram a impressão 3D como um dos processos da manufatura aditiva que, por meio de adições de camadas de material, resulta em objetos tridimensionais a partir da modelagem dos dados de um modelo virtual de algum produto. Segundo os autores, esta tecnologia, aliada ao setor de construção civil, contribuirá com a redução do tempo necessário para a conclusão e diminuição de resíduos das obras, aumentando a segurança do empreendimento, minimizando custos de diversas formas e permitindo a produção em larga escala de elementos construtivos, além de proporcionar uma redução mundial de 100 bilhões de dólares ao ano com custos de construção quando a produtividade subir apenas 1%, bem como fortalecer a competitividade e o desenvolvimento sustentável dos países.

Panda *et al.* (2017) informaram que o processo de extrusão para a impressão 3D é um dos mais adequados por permitir o emprego de diversos materiais e realizaram uma pesquisa para viabilizar o uso de geopolímeros aliados à esta tecnologia para aplicação na construção civil, argumentando que, apesar de mais de 25 anos de desenvolvimento, a manufatura aditiva ainda não é utilizada em larga escala neste setor, informação que também foi compartilhada por Khan *et al.* (2020), que argumentaram ainda haver um longo caminho de pesquisas pela frente. De acordo com Hu *et al.* (2021), fatores como secagem não uniforme e capacidade de manter o formato (estabilidade dimensional) após a impressão ainda são limitantes para a implementação da impressão 3D em escala industrial.

Segundo Panda *et al.* (2017), os processos de construção civil atuais são bastante simples e sistemáticos, porém, para elementos construtivos com geometrias mais elaboradas, necessita-se de uma mão de obra mais especializada para o processo de moldagem, o que seria dispensável com a impressão 3D, visto que esta permitiria a fabricação rápida de peças com geometrias complexas a partir de um modelo virtual criado em um programa de CAD.

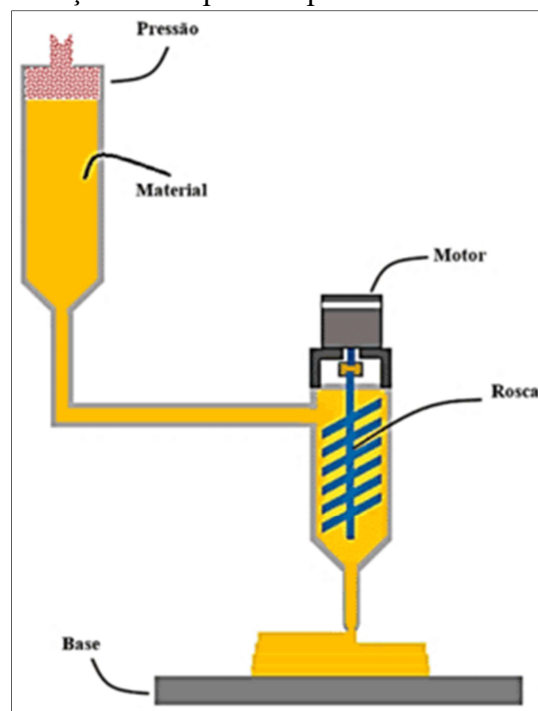
3.2.1 Impressão 3D por extrusão

Segundo Craveiro *et al.* (2019), por conta do tamanho dos elementos construtivos, dos tipos de materiais utilizados e das características específicas de cada técnica de impressão, o setor de construção civil se baseia principalmente na técnica de impressão 3D por extrusão. De acordo com Hausman e Horne (2014), na impressão por extrusão o material é depositado camada sobre camada para se criar um objeto. Redwood *et al.* (2017) acrescentaram que, no referido processo, o material é seletivamente dispensado através de uma boquilha ou orifício.

Gibson *et al.* (2015), descreveram o processo de extrusão na impressão 3D como algo similar à deposição de uma cobertura sobre um bolo, ou seja, o material contido em um reservatório é forçado através de um bocal devido à aplicação de pressão. Alguns pontos importantes, segundo os autores, são a pressão aplicada, que deve ser mantida constante, a fim de que o diâmetro do extrudado seja uniforme, a velocidade de deslocamento do bocal, que também deve ser constante e compatível com o fluxo de material, influenciando na uniformidade do diâmetro e a consistência do material, pois o extrudado deve ser semissólido ao deixar o bocal, proporcionando uma rápida solidificação ao mesmo tempo em que haja manutenção do formato e adesão com a camada subsequente.

Segundo Hu *et al.* (2021), um cabeçote de impressão pode ser esquematizado conforme a Figura 13, na qual são visíveis o compartimento onde fica o material a ser extrudado, o sistema que o pressuriza e a base contendo o produto final.

Figura 13 – Esquema simplificado do processo de impressão 3D utilizando-se um cabeçote de impressão por extrusão

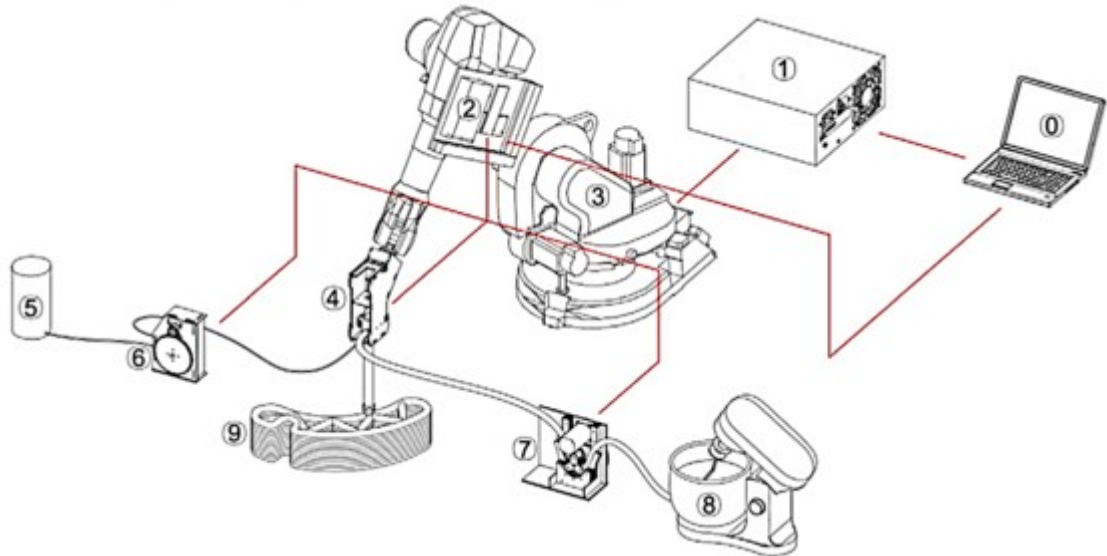


Fonte: Adaptado de Hu *et al.* (2021)

Em seu artigo de revisão, Craveiro *et al.* (2019) citaram o trabalho de Gosselin *et al.* (2016), no qual verificou-se a possibilidade de instalar um cabeçote de impressão (extrusora) em um braço robótico com mobilidade em seis eixos. Tal sistema inovador se encontra representado na Figura 14, onde é possível identificar os seguintes itens:

- | | |
|-----------------------------------|---|
| 0) Sistema de comando; | 6) Bomba peristáltica para o agente acelerante; |
| 1) Controlador do braço robótico; | 7) Bomba peristáltica do misturador; |
| 2) Controlador da impressora; | 8) Misturador; |
| 3) Braço robótico; | 9) Objeto impresso em 3D. |
| 4) Cabeçote de impressão; | |
| 5) Agente acelerante; | |

Figura 14 – Esquema de um sistema de impressão 3D por extrusão montado em um braço robótico



Fonte: Gosselin *et al.* (2016)

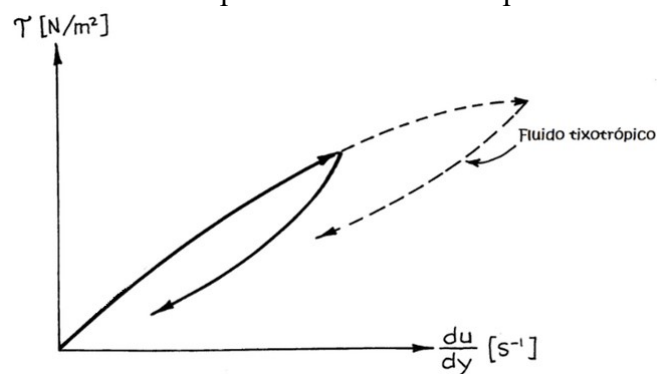
Gosselin *et al.* (2016) informaram que o processo de impressão 3D do concreto utilizado se divide em dois passos principais. Primeiramente, a argamassa com propriedades reológicas adequadas é misturada. Feito isso, a mistura é bombeada para o cabeçote de impressão, o qual é assistido por rosca e bastante similar ao esquematizado por Hu *et al.* (2021). Ao mesmo tempo em que o material vai para o cabeçote de impressão, ele é misturado com aditivos químicos, a fim de acelerar o processo de ganho de propriedades mecânicas após o processo de extrusão.

3.3 GEOPOLÍMEROS E IMPRESSÃO 3D: REOLOGIA

De acordo com Schramm (1998), a reologia descreve a deformação de um corpo sob influência de tensões. Bayoumi *et al.* (2022) apresentaram a reologia como a ciência referente ao estudo de fluxo e deformação dos materiais, ou seja, o quanto um material flui e se deforma sob a aplicação de um esforço durante um intervalo de tempo.

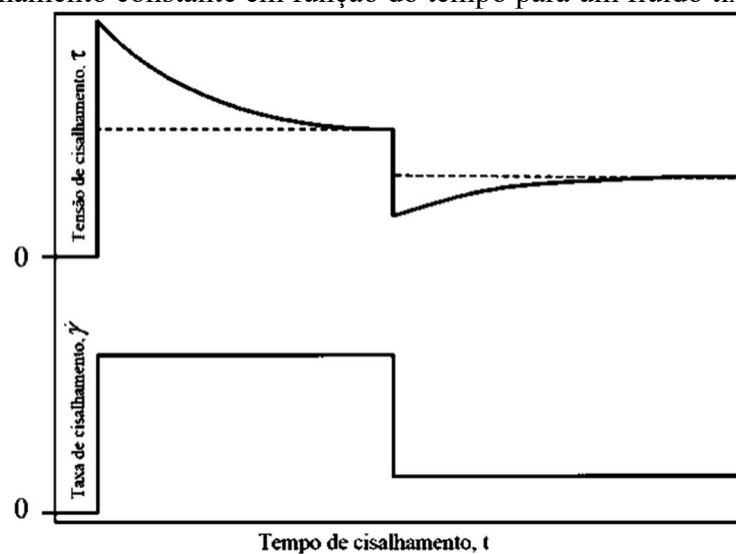
Com o intuito de encontrar um geopolímero com composição adequada para implantação no processo de impressão 3D por extrusão, Panda *et al.* (2018) afirmaram que um dos maiores desafios é a compreensão sobre como o material poderá escoar por um duto sem causar entupimento, ao mesmo tempo em que ele apresenta um comportamento reológico adequado para mantê-lo em sua forma após depositado sobre a superfície, ou seja, é desejável que se tenha um comportamento tixotrópico, que, de acordo com Fox *et al.* (2014), é um comportamento reológico não-newtoniano no qual a viscosidade diminui de acordo com o tempo de aplicação do esforço de cisalhamento, voltando a aumentar com o cessar da aplicação deste esforço. Tal comportamento pode ser ilustrado conforme os gráficos das Figura 15 e 16, dos trabalhos de Levenspiel (2014) e Barnes (2000), respectivamente.

Figura 15 – Gráfico com esquema da curva da tensão de cisalhamento versus a taxa de cisalhamento para um fluido tixotrópico



Fonte: Adaptado de Levenspiel (2014)

Figura 16 – Esquemas de gráficos que ilustram curvas da tensão de cisalhamento e da taxa de cisalhamento constante em função do tempo para um fluido tixotrópico

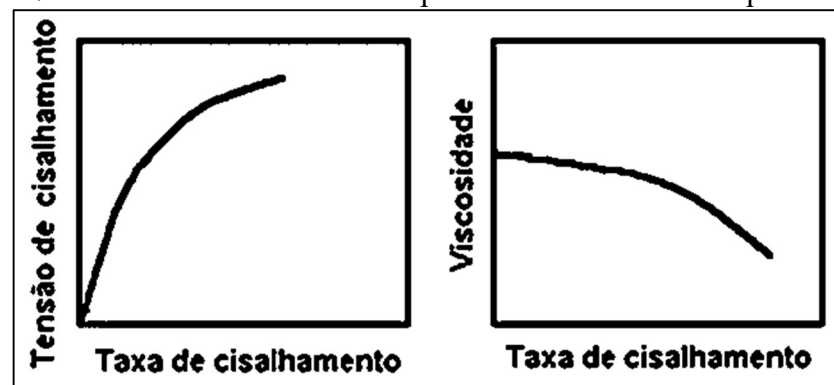


Fonte: Adaptado de Barnes (2000)

Isso também foi abordado por Muthukrishnan *et al.* (2021), os quais afirmaram que, idealmente, um bom material capaz de ser aplicado em manufatura aditiva deve apresentar baixa tensão de escoamento estática, o que permitiria o início do fluxo, além de baixa viscosidade dinâmica, para garantir um transporte suave ao longo do duto. Após extrudado, o material deveria, segundo os autores, aumentar rapidamente sua tensão de escoamento, de tal forma que pudesse sustentar a carga das camadas subsequentes sem deformação excessiva.

Segundo Rifaai *et al.* (2019), apesar da característica tixotrópica com elevada tensão de escoamento, como visto naqueles à base de metacaulim, alguns geopolímeros também apresentam comportamento de plástico de Bingham, além de pseudoplástico com tensão inicial de escoamento. O plástico de Bingham, conforme Fox *et al.* (2014), apresenta viscosidade constante, mas possui uma tensão inicial de escoamento. Entretanto, no material com um comportamento pseudoplástico que apresenta tensão inicial de escoamento, também conhecido como Herschel-Bulkley, de acordo com Barra (2003), a viscosidade (relação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento) diminui de forma não linear com o aumento da tensão de cisalhamento, independentemente do tempo de aplicação do esforço, conforme Figura 17.

Figura 17 – Gráficos mostrando o comportamento de um fluido pseudoplástico



Fonte: Adaptado de Barra (2003)

Rifaai *et al.* (2019) afirmaram que a quantidade de informações a respeito da reologia dos geopolímeros ainda é limitada e que a maioria das pesquisas envolvem a determinação da tensão de escoamento e da viscosidade.

3.3.1 Parâmetros influentes nas propriedades reológicas

Apesar do grande potencial do uso de geopolímeros no setor da construção civil, alguns autores ainda afirmam ser necessário um maior estudo a respeito dos mecanismos de reação e

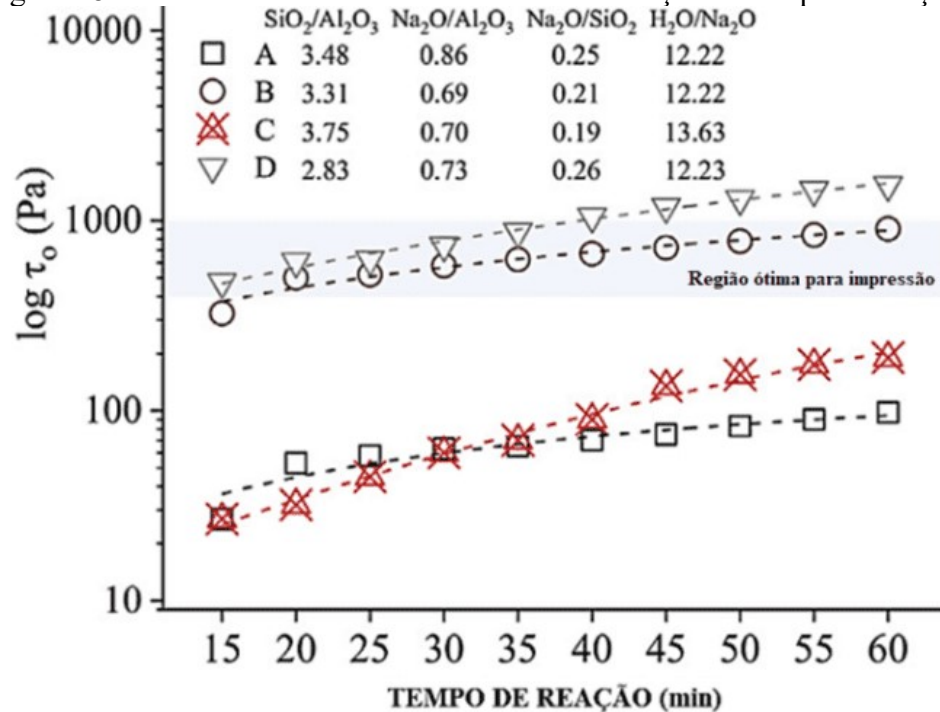
da interação entre algumas variáveis. Diante disso, Boca-Santa *et al.* (2018) realizaram uma pesquisa a respeito da influência dos parâmetros de reação no comportamento reológico de geopolímeros à base de metacaulim e de cinzas de fundo, já que, segundo os próprios autores, as propriedades reológicas representam o índice de trabalhabilidade do material. Na referida pesquisa foram verificados os impactos relacionados a diferentes concentrações de hidróxido de sódio e silicato de sódio na viscosidade e na tensão de escoamento. Com relação ao efeito das concentrações dos ativadores alcalinos na viscosidade, os autores concluíram que um maior conteúdo de água na solução, ou seja, para menores concentrações molares, a presença de partículas disponíveis para reação é menos expressiva e, por consequência disso, menor energia é requerida para causar movimento no material. Já com o aumento na molaridade, os autores identificaram um aumento na tensão de escoamento devido à formação da fase gel durante a geopolimerização. Ghazy *et al.* (2022) também relataram que a reologia dos geopolímeros é fortemente influenciada pelo teor de água na composição da massa, fazendo com que o material permaneça por mais tempo no estado fresco quando se utiliza um conteúdo elevado de água. Souayfan *et al.* (2023) explicaram que, ao se aumentar a quantidade de água na solução, consequentemente elevando a relação H_2O/Na_2O e reduzindo a molaridade, os tetraedros de sílica e alumina provenientes do metacaulim seriam dissolvidos em menor quantidade, resultando em uma etapa de gelificação menos intensa, obtendo-se uma massa com viscosidade mais baixa.

Panda *et al.* (2018) também investigaram a reologia de geopolímeros à base de cinzas volantes misturadas com escória de alto-forno e fumo de sílica, variando a porcentagem de cada tipo de precursor, a fim de obter um material adequado para aplicação em impressão 3D por extrusão. Os autores concluíram que a porcentagem de escória de alto-forno não influenciou significativamente no comportamento reológico, embora tenha sido de grande importância para um ganho em resistência mecânica nas primeiras horas de cura. Já com relação à adição de fumo de sílica às cinzas volantes, os autores concluíram que houve um ganho efetivo no controle da tensão de escoamento e da viscosidade, devido ao formato esférico e à grande área superficial específica das partículas de fumo de sílica, permitindo uma extrusão suave e uma boa retenção de formato após a deposição das camadas.

Souza *et al.* (2021) também realizaram uma pesquisa a fim de viabilizar o emprego de geopolímeros no processo de impressão 3D e, baseados no fato de que a fluidez do geopolímero ao mesmo tempo em que o material é capaz de manter seu formato e suportar as camadas subsequentes é o grande desafio, propuseram um processo sistemático de aquecimento. Segundo os autores, no caso do cimento Portland, este comportamento reológico adequado é

atingido apenas com o uso de superplastificantes e aceleradores de cura. Para os geopolímeros, tais elementos são pouco eficientes, porém, melhorias podem ser conseguidas com a instalação de um dispositivo de aquecimento no cabeçote de impressão, já que a temperatura pode ser utilizada de modo a controlar a reação de geopolimerização e, conseqüentemente, as propriedades reológicas durante a impressão. As amostras de geopolímero produzidas com metacaulim, hidróxido de sódio e silicato de sódio foram chamadas de A, B, C e D, de acordo com as relações molares entre seus componentes e os autores obtiveram um gráfico a respeito da tensão de escoamento, o qual se encontra reproduzido na Figura 18.

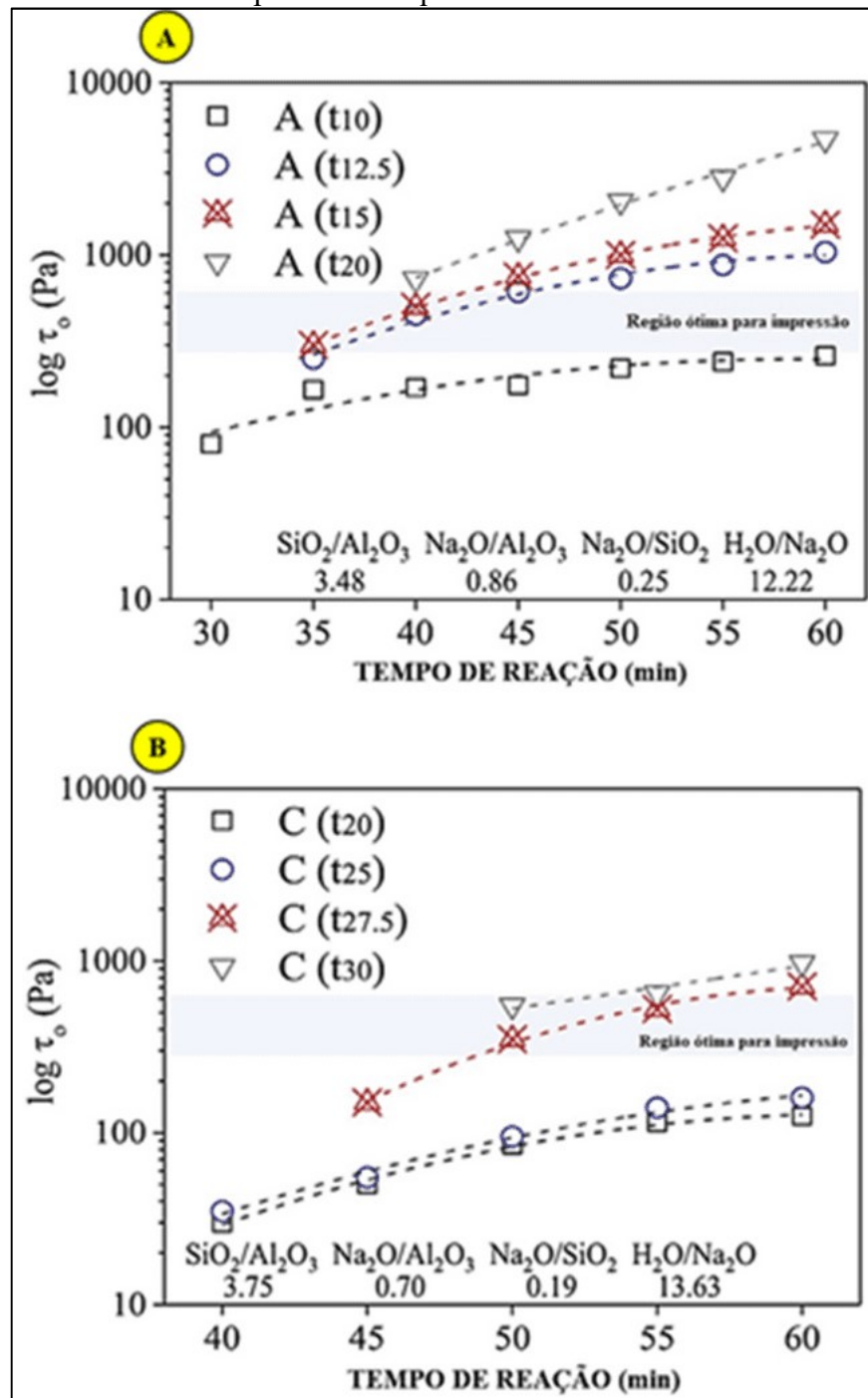
Figura 18 – Gráfico da tensão de escoamento em função do tempo de reação



Fonte: Adaptado de Souza *et al.* (2021)

Pelo gráfico obtido, as amostras de geopolímero A e C foram as que apresentaram as menores tensões de escoamento e, segundo os autores, seu comportamento reológico foi mais extremo para o lado da fluidez, ou seja, fluiu muito bem, porém não apresentou consistência suficiente para sustentar as camadas subsequentes de material depositado. A fim de demonstrar a eficácia do método proposto, foram selecionadas as amostras A e C para os testes com o dispositivo de temperatura no cabeçote de impressão. Este dispositivo, segundo os autores, foi capaz de acelerar o processo de geopolimerização. Os resultados se encontram na Figura 19.

Figura 19 – Gráficos da tensão de escoamento para as amostras A (a) e C (b) após o período de aquecimento

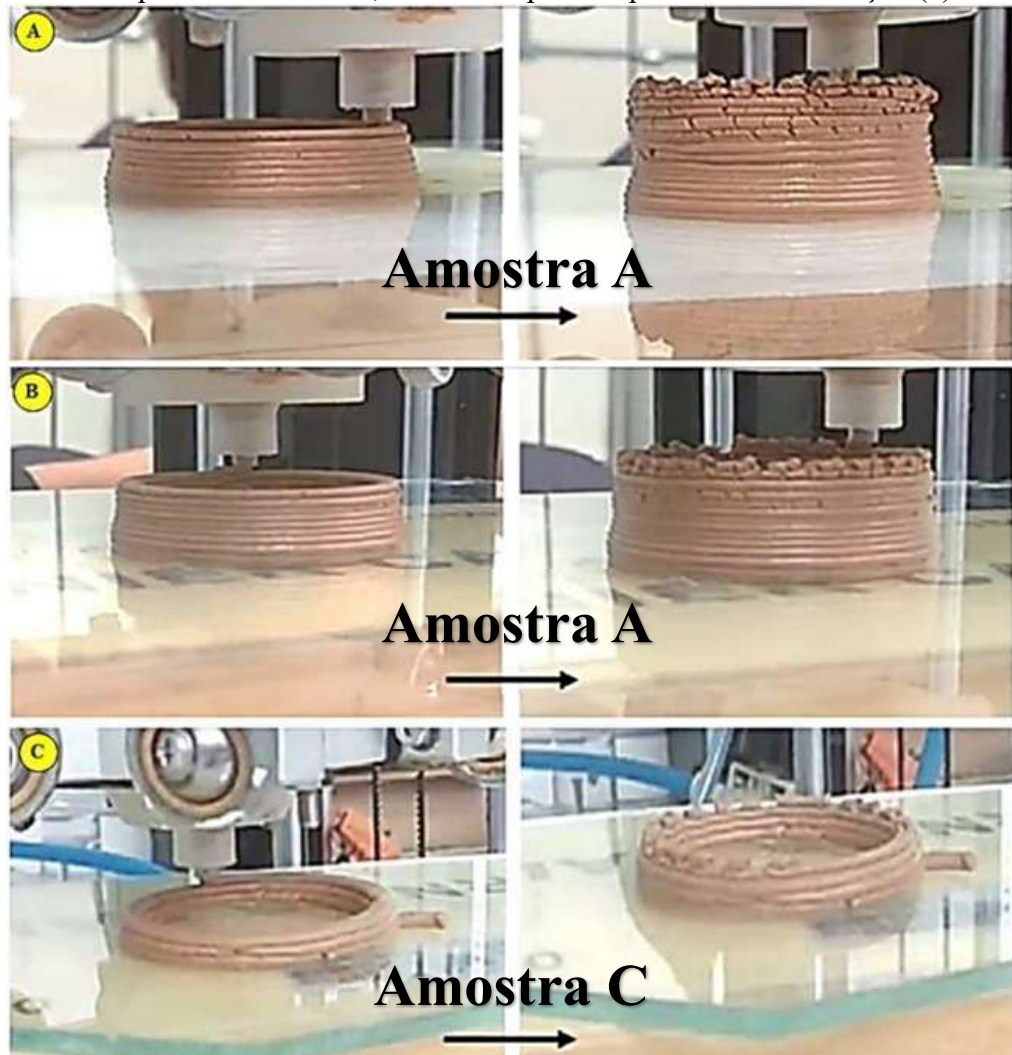


Fonte: Adaptado de Souza *et al.* (2021)

Diante destes resultados, os autores perceberam que as amostras de A com tempo de aquecimento de 12,5 min e 15 min impressas após 40 min de reação, bem como a amostra de C com tempo de aquecimento de 27,5 min impressa após 50 min de reação foram as que demonstraram ser possível utilizar o processo de aquecimento para melhorar a geopolimerização e garantir propriedades reológicas que permitissem o emprego destes

geopolímeros em uma impressora 3D. As fotos das referidas amostras após a impressão se encontram na Figura 20.

Figura 20 – Foto da amostra A aquecida durante 12,5 min. e impressa após 40 min de reação (a); Foto da amostra A aquecida durante 15 min. e impressa após 40 min de reação; (b) Foto da amostra C aquecida durante 27,5 min. e impressa após 50 min. de reação (c).



Fonte: Adaptado de Souza *et al.* (2021)

Apesar de alguns autores relatarem pouca eficiência do uso de plastificantes para o controle reológico de geopolímeros, Cui *et al.* (2023) valeram-se da utilização destes elementos para garantir uma melhora no fluxo de uma pasta cimentícia produzida com aluminossilicatos à base de cinzas volantes, escória e fumo de sílica. O emprego de plastificantes à base de policarboxilatos também foi relatado por Yaswanth *et al.* (2022), os quais perceberam uma melhora na viscosidade do geopolímero produzido com escória de alto-forno e cinzas de casca de arroz reforçado com fibras de PVA, pois, após a adição das fibras, houve um aumento significativo na tensão de escoamento inicial, o qual foi compensado pelo uso do referido

aditivo. Aditivos à base de carboxilatos também foram utilizados por Xiong e Guo (2022), que verificaram uma redução na viscosidade do geopolímero produzido com cinzas volantes e escória ativados com silicato de sódio, apesar de, segundo os autores, os benefícios destes aditivos se apresentarem de forma menos expressiva nos geopolímeros em comparação com uma pasta de cimento. As mesmas observações também foram feitas por Das *et al.* (2023). Um outro aditivo plastificante que também pode ser utilizado com geopolímeros é o hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), o qual, segundo Jindal e Jangra (2023), auxilia na retenção do formato após a deposição das camadas extrudadas sobre uma superfície de impressão.

A importância do controle dos parâmetros influentes nas propriedades reológicas, segundo Benbow *et al.* (1987), se deve ao fato de que tais propriedades afetam diretamente a qualidade final do produto final extrudado, já que esta se relaciona com a formulação química da pasta, propriedades mecânicas dos seus componentes, tratamento da pasta antes da extrusão, fluxo através da matriz, modo de secagem, temperatura e tempo de cura. De acordo com os autores, há uma grande dependência da tensão de escoamento em relação à proporção de líquido na pasta e, também, em relação à distribuição granulométrica.

3.3.2 Reforço com fibras

Alguns geopolímeros à base de metacaulim, segundo Jaji *et al.* (2023), podem não apresentar uma reologia adequada para impressão 3D, por conta da elevada sensibilidade não apenas à fonte de aluminossilicatos, granulometria, molaridade e tipo de solução alcalina, mas também ao tipo e teor de reforço com fibras. Os autores verificaram que uma porcentagem de 0,5% de fibras de polipropileno (PP) em relação ao volume total da massa geopolimérica produzida garantiu uma melhora na estabilidade estrutural, resultando em uma maior capacidade de sustentação das camadas impressas.

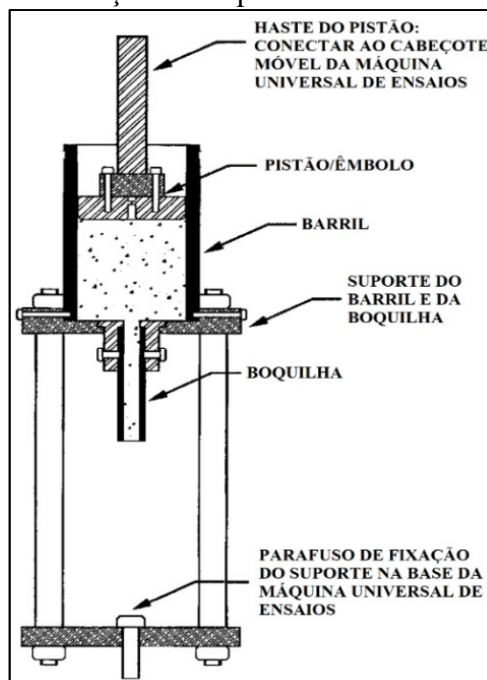
Hambach e Volkmer (2017) também avaliaram o uso de fibras em material cimentício para impressão 3D e concluíram que os referidos reforços (que no caso foram fibras de carbono, de vidro e de basalto, com porcentagem fixada em 1% do volume total da pasta geopolimérica), foram responsáveis por expressivos ganhos em propriedades mecânicas após a cura. Os autores também observaram a possibilidade de se controlar o alinhamento das fibras no produto final impresso apenas controlando o padrão de impressão, desde que as fibras possuam comprimentos médios maiores do que o diâmetro do bocal extrusor. Além disso, também verificaram que altos teores de fibra foram responsáveis pelo entupimento do bocal extrusor da impressora utilizada.

Outro trabalho relatando o uso de reforço com fibras em geopolímeros para aplicação em processo de extrusão foi o de Li *et al.* (2005), no qual ficou evidente a elevação nos esforços necessários para extrudar o geopolímero com fibras de PVA ($\leq 2\%$ do volume total). Os autores explicaram que o teor de fibras utilizado aumentou o atrito entre a parede interna ao longo da boquilha e a pasta geopolimérica, levando à necessidade de um maior esforço para extrusão.

3.3.3 Reômetro extrusor

Em diversas situações, conforme Barnes (2000), a concentração das partículas na suspensão é tão elevada que o fluxo se dá por cisalhamento em uma camada bem fina próxima à parede, enquanto que o núcleo (a parte mais interna da suspensão) não sofre cisalhamento algum. Porém, toda a pasta cerâmica sofre deformação ao fluir em direção a um orifício menor, o que ocorre em um processo de extrusão. Para estes casos, de acordo com Li *et al.* (2005), como a massa cerâmica se apresenta bem mais coesa do que pastas de cimento Portland, reômetros comuns acabam sendo inapropriados. Portanto, os autores construíram um reômetro extrusor, o qual, segundo Li *et al.* (2017), consiste em um pistão guiado por uma haste movimentada para controlar o fluxo de material para dentro de uma espécie de seringa (barril). Um esquema de um reômetro extrusor pode ser visto na Figura 21.

Figura 21 – Ilustração do esquema de um reômetro extrusor



Fonte: Adaptado de Li *et al.* (2005)

O pistão é acionado pelo cabeçote superior da máquina universal de ensaios, forçando-o contra o material a ser extrudado, que, por sua vez, é pressionado contra uma matriz (boquilha). Os autores ainda acrescentaram que o início e o fim do processo de extrusão apresentam um atraso com relação à aplicação ou retirada do esforço no pistão, devido à compressibilidade do material a ser extrudado, geralmente ocasionada pela presença de bolhas, no caso das cerâmicas. Por conta disso, Benbow *et al.* (1987) sugeriram que, para aplicação comercial da extrusão de materiais cerâmicos, a pasta a ser extrudada deveria ser primeiramente desaerada, a fim de reduzir a quantidade de bolhas de ar internas, o que afetaria também a sua resistência mecânica.

Conforme descrito por Benbow *et al.* (1987), há uma distribuição não uniforme de velocidade na entrada da matriz, ao contrário do fluxo de material ao longo do seu comprimento.

Os dados obtidos através do ensaio com o reômetro extrusor são a pressão exercida pelo pistão e o seu deslocamento ao longo da altura do barril. O tratamento destes dados, conforme Benbow *et al.* (1987), Shen (2003) e Li *et al.* (2005) se dá através da Equação 2, a qual relaciona de forma simplificada os seguintes termos para uma pasta:

$$P = 2 (\sigma_0 + \alpha V) \cdot \ln \left(\frac{D_0}{D} \right) + 4 \left(\frac{L}{D} \right) \cdot (\tau_0 + \beta V) \quad (2)$$

- P = pressão aplicada no barril;
- σ_0 = tensão de escoamento inicial;
- τ_0 = tensão de cisalhamento inicial na parede da matriz;
- α = fator de velocidade na entrada da matriz;
- β = fator de velocidade na boquilha;
- V = velocidade do extrudado;
- D_0 = diâmetro do barril;
- D = diâmetro da boquilha;
- L = comprimento da boquilha.

Na Equação 2, o primeiro termo é um coeficiente linear, referente à tensão de escoamento e fator de velocidade α , enquanto que o segundo termo é um coeficiente angular, referente à tensão de cisalhamento e o fator de velocidade β .

Para demonstrar a dedução da Equação 2, Shen (2003) apresentaram os seguintes passos:

- a) Considerando a pasta perfeitamente misturada, seu comportamento pode ser aproximado ao de um fluido não compressível. Portanto, com A_0 sendo a área da seção transversal do barril, l_0 o comprimento inicial dentro do barril, A o valor da área de seção transversal do extrudado e l o comprimento do extrudado, tem-se:

$$A_0 \cdot l_0 = A \cdot l \quad (3)$$

- b) Como o produto $A_0 \cdot l_0$ é constante, a derivada dos dois lados da Equação 3 é igual a zero. Então, ao se fazer $d(A_0 \cdot l_0) = 0$, dividir ambos os lados da equação resultante por $A \cdot l$ e substituir l por $(A_0 \cdot l_0)/A$, tem-se:

$$\frac{dA}{A} + \frac{A \cdot dl}{A_0 \cdot l_0} = 0 \quad (4)$$

- c) O trabalho necessário para elevar o comprimento da pasta com área de seção transversal A em um total de dl é dado por:

$$W = \sigma \cdot A \cdot dl \quad (5)$$

- d) Da Equação 4, tem-se:

$$A \cdot dl = -A_0 \cdot l_0 \cdot \frac{dA}{A} \quad (6)$$

- e) Das Equações 5 e 6, obtém-se:

$$\sigma \cdot A \cdot dl = -\sigma \cdot A_0 \cdot l_0 \cdot \frac{dA}{A} \quad (7)$$

- f) O trabalho necessário para alterar a pasta de uma área A_0 e comprimento l_0 para uma área A e comprimento l é dado por:

$$\int_0^l \sigma \cdot A \cdot dl = \int_{A_0}^A -\sigma \cdot A_0 \cdot l_0 \cdot \frac{dA}{A} = \sigma \cdot A_0 \cdot l_0 \cdot \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) \quad (8)$$

- g) O trabalho para extrudar uma pasta com uma pressão inicial P_1 é dado por:

$$W_1 = P_1 \cdot A_0 \cdot l_0 \quad (9)$$

- h) Igualando-se as Equações 8 e 9, obtém-se:

$$P_1 = \sigma \cdot \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) \quad (10)$$

- i) Calculando-se as áreas circulares e rearranjando a Equação 10, tem-se:

$$P_1 = 2\sigma \cdot \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) \quad (11)$$

- j) O autor verificou experimentalmente que σ dependia da velocidade V do material extrudado, obtendo:

$$P_1 = 2(\sigma_0 + \alpha \cdot V) \cdot \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) \quad (12)$$

- k) O movimento da pasta na boquilha de diâmetro D é contrário à força de cisalhamento (F_c) total ao longo do comprimento L da parede. Esta força se iguala à força (F) gerada pela perda de carga P_2 .

$$F_c = \tau \cdot \pi \cdot D \cdot L \quad (13)$$

$$F = P_2 \cdot \pi \cdot \frac{D^2}{4} \quad (14)$$

- l) Das Equações 13 e 14, tem-se:

$$P_2 = 4 \cdot \tau \cdot \left(\frac{L}{D}\right) \quad (15)$$

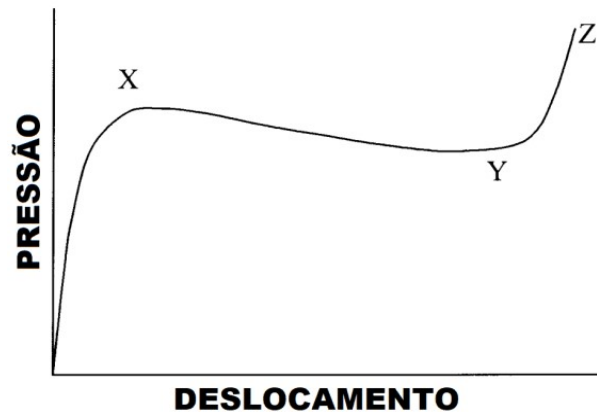
- m) O autor verificou que existe uma camada fina de líquido próxima à parede da boquilha, provocando um efeito viscoso significativo e, portanto, assumiu que a tensão de cisalhamento era proporcional à velocidade do extrudado, obtendo:

$$P_2 = 4 \cdot (\tau_0 + \beta \cdot V) \cdot \left(\frac{L}{D}\right) \quad (16)$$

Desta forma, para se chegar na Equação 2, basta fazer a soma de P_1 e P_2 através das Equações 12 e 16, respectivamente.

Para a solução da Equação 2, segundo Shen (2003), deve-se plotar, primeiramente, as curvas das pressões em função do deslocamento do pistão para cada boquilha utilizada, conforme a representação de uma curva experimental hipotética para uma pasta fresca de material cerâmico genérico apresentada na Figura 22.

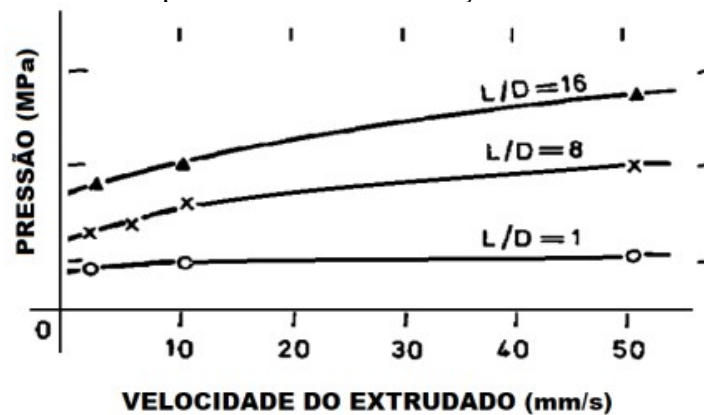
Figura 22 – Representação de uma curva experimental de pressão em função do deslocamento do pistão para uma pasta de material cerâmico genérico



Fonte: Adaptado de Shen (2003)

De acordo com Benbow *et al.* (1987), deve-se considerar a pressão mínima (ponto Y na Figura 22) para o cálculo dos parâmetros α , β , σ_0 e τ_0 da referida equação. Um gráfico relacionando as pressões mínimas com a velocidade do material extrudado deve ser plotado para cada uma das três boquilhas, conforme mostrado na Figura 23.

Figura 23 – Curvas de pressão mínima em função da velocidade do extrudado



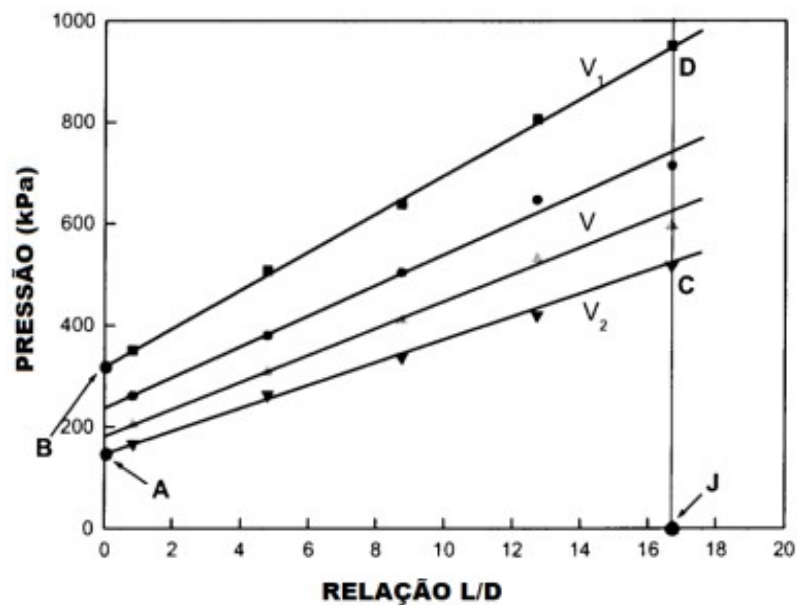
Fonte: Adaptado de Benbow *et al.* (1987)

A partir da Figura 23, Benbow *et al.* (1987) fizeram uma regressão linear para cada boquilha, a fim de encontrar as equações que melhor descrevessem os comportamentos identificados. Por extrapolação através das equações determinadas, foram obtidas as pressões mínimas para quando a velocidade fosse zero em cada boquilha, ou seja, a pressão para iniciar o processo de extrusão.

Dando continuidade nas análises, segundo Shen (2003) e Benbow *et al.* (1987), os parâmetros α , β , σ_0 e τ_0 podem ser encontrados através da Figura 24, a qual consiste em um gráfico das pressões mínimas em função da relação L/D para cada velocidade de ensaio,

incluindo a velocidade zero. Para isso, deve-se proceder novamente com regressões lineares para encontrar a equação de cada reta. Por extrapolação para L/D igual a zero, encontram-se os coeficientes lineares das retas, os quais se relacionam com os parâmetros α e σ_0 . Pela queda de pressão em relação a L/D , determinam-se os coeficientes angulares das retas, permitindo o cálculo dos parâmetros β e τ_0 .

Figura 24 – Pressão mínima em função da relação L/D



Fonte: Adaptado de Shen (2003)

Shen (2003) apresentou os cálculos simplificados para os parâmetros α , σ_0 , β e τ_0 da Equação 2 a partir da Figura 24 conforme as Equações 17, 18, 19 e 20.

$$\alpha = \frac{(OB)-(OA)}{2(V_1-V_2) \cdot \ln D_0/D} \quad (17)$$

$$\beta = \frac{[(DJ)-(OB)]-[(CJ)-(OA)]}{4(OJ)(V_1-V_2)} \quad (19)$$

$$\sigma_0 = \frac{(OA)V_1-(OB)V_2}{2(V_1-V_2) \cdot \ln D_0/D} \quad (18)$$

$$\tau_0 = \frac{V_1[(CJ)-(OA)]-V_2[(DJ)-(OB)]}{4(OJ)(V_1-V_2)} \quad (20)$$

Segundo Benbow *et al.* (1987) e Shen (2003), os fatores σ_0 e τ_0 são, respectivamente, as tensões iniciais de escoamento na entrada da boquilha e de cisalhamento ao longo da parede da boquilha e são específicos do material ensaiado. O fator α é a influência da velocidade do extrudado na tensão de escoamento σ ao entrar na matriz e o fator β é a influência da velocidade do extrudado na tensão de cisalhamento τ ao longo da matriz. Ou seja, um valor positivo de α e β resultaria em um aumento nas referidas tensões.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente, estabeleceu-se um planejamento experimental com base no Método de Taguchi, por conta do curto tempo disponível para a realização dos experimentos e pela disponibilidade de matérias-primas. Além disso, o referido método objetiva a maximização da razão sinal/ruído (S/N), a fim de tornar qualquer processo mais robusto, ou seja, menos sensível às variáveis externas (incontroláveis). O planejamento experimental de Taguchi permite a obtenção do máximo de informações possíveis para se estimar o efeito dos principais fatores fazendo o uso de uma quantidade reduzida de experimentos, além de reduzir a variabilidade da variável resposta e mostrar a melhor maneira de se ajustar as condições experimentais do processo durante os procedimentos em laboratório, conforme definições apresentadas nos trabalhos de Souza *et al.* (2013) e Montgomery *et al.* (2017). As pesquisas realizadas por Olivia e Nikraz (2012), Chokkalingam *et al.* (2022) e Priyanga e Muthadhi (2023) também demonstraram a utilização do Método de Taguchi para a determinação das formulações ótimas dos seus respectivos geopolímeros.

Baseando-se na bibliografia e nos cálculos das proporções de cada material, foram preparadas as soluções alcalinas e as misturas entre o metacaulim, HPMC e ADVA, para a produção do geopolímero. Durante o planejamento e caracterizações dos materiais, foram feitos, conforme Apêndice A, os desenhos técnicos dos componentes do reômetro extrusor para a usinagem do referido dispositivo em aço SAE 1045. Já em posse do geopolímero resultante, partiram-se para os ensaios reológicos. A partir dos resultados destes ensaios, foi selecionada a formulação com os parâmetros mais próximos daqueles exibidos pela argila de testes fornecida pelo fabricante da impressora e que também fora ensaiada no reômetro extrusor. Desta forma, a razão sinal/ruído (S/N) escolhida foi a do tipo “nominal é melhor”, possibilitando, através das análises dos seus efeitos, a determinação da melhor mistura. Feito isso, deu-se início ao seu preparo para aplicação na impressora 3D, a fim de imprimir as amostras cilíndricas sem as fibras de polipropileno. Após algumas tentativas e ajustes de molaridade, encontrou-se uma nova formulação, mais adequada, derivada do melhor geopolímero obtido. Com o sucesso da impressão, a nova pasta geopolimérica foi novamente preparada, desta vez, porém, com a adição do reforço das referidas fibras. Cinco diferentes porcentagens de fibra foram estudadas no reômetro extrusor e, depois, as melhores formulações reforçadas foram preparadas para novo teste de impressão, produzindo mais uma amostra cilíndrica.

A sequência de atividades da parte experimental deste trabalho se encontra na Figura 25.

- Líquido de aparência branco turvo;
- Viscosidade máxima de 150 cps;
- Teor de sólidos de 30 a 34%;
- NaOH em micropérolas com pureza de 98%, da fabricante Dinâmica Química Contemporânea Ltda.;
- Solução de Na_2SiO_3 fornecido pela empresa *Diatom* Mineração Ltda., contendo:
 - 8,9% em massa de Na_2O ;
 - 29,7% em massa de SiO_2 ;
 - 61,4% em massa de H_2O ;
- Fibras de Polipropileno (Fibro HT), da fabricante *Saint-Gobain* com comprimentos de 9 mm e diâmetro médio de 12 μm ;
- Água destilada;
- Argila terracota, fornecida pela empresa Duracer para testes na impressora 3D.

4.1.1 Caracterização do Metacaulim

Antes de se iniciarem os experimentos, o metacaulim passou por um processo de caracterização química por meio de espectroscopia por fluorescência de raios X (FRX), utilizando-se um espectrômetro modelo Zetium, da marca Malvern Panalytical. Também foi realizada a identificação de fases por meio de difratometria de raios X (DRX), usando o difratômetro Bruker D8 Advance ECO. A caracterização física para medir a densidade real também foi executada, usando o método de picnometria a hélio, com um picnômetro Micromeritics Multivolume 1305. Para determinar a distribuição de tamanho de partículas por meio da granulometria a laser, utilizou-se do analisador de partículas Mastersizer 3000, da marca Malvern Panalytical. Além disso, foi realizada a análise da área superficial específica do metacaulim com o analisador de adsorção Micromeritics ASAP 2020 Plus, aplicando o método BET (abreviação dos nomes dos cientistas Brunauer, Emmet e Teller), o qual fundamenta o fenômeno da adsorção física de um gás sobre uma superfície sólida.

Os resultados das análises de espectrometria por fluorescência de raios X dos dois lotes utilizados de metacaulim encontram-se relacionados na Tabela 4, por meio da qual é possível perceber que a razão molar entre SiO_2 e Al_2O_3 para o lote 1 é, aproximadamente, igual a 2,24 e, para o lote 2, aproximadamente igual a 4,91.

Tabela 4 – Composições químicas dos dois lotes de metacaulim obtidas por meio da espectroscopia por fluorescência de raios X

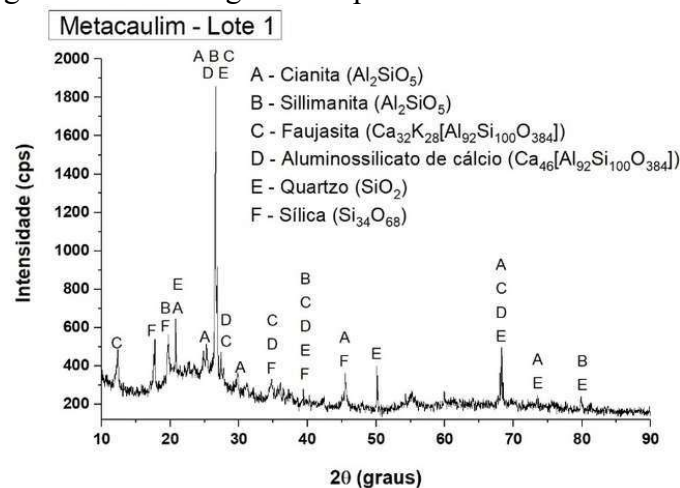
Óxidos	Lote 1	Lote 2
	% em massa	% em massa
SiO ₂	48,36	69,50
CaO	0,57	0,10
Al ₂ O ₃	36,68	24,10
Fe ₂ O ₃	5,32	2,10
MgO	0,86	0,28
P ₂ O ₅	-	< 0,10
Na ₂ O	-	<0,10
K ₂ O	6,21	0,39
MnO	-	<0,10
TiO ₂	2,78	1,68
Perda ao fogo (%)	0,85	0,85

Fonte: Produção do próprio autor

Como resultado da picnometria a hélio, encontrou-se uma massa específica de 2,53 g/cm³ para o lote 1 e uma massa específica de 2,62 g/cm³ para o lote 2.

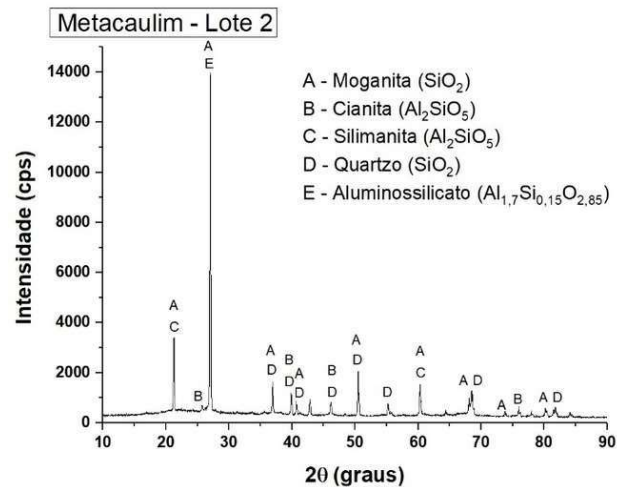
Além disso, foram obtidos os difratogramas das Figuras 26 e 27. Percebe-se, no difratograma da Figura 26, uma maior quantidade de fases com sílica em relação à de alumina, além de a presença de óxidos contendo cálcio e potássio, conforme identificado na Tabela 4. Adicionalmente, também foi possível notar, a partir do difratograma da Figura 27, uma maior presença de compostos contendo sílica em comparação com o lote 1.

Figura 26 – Difratograma do primeiro lote de metacaulim



Fonte: Produção do próprio autor

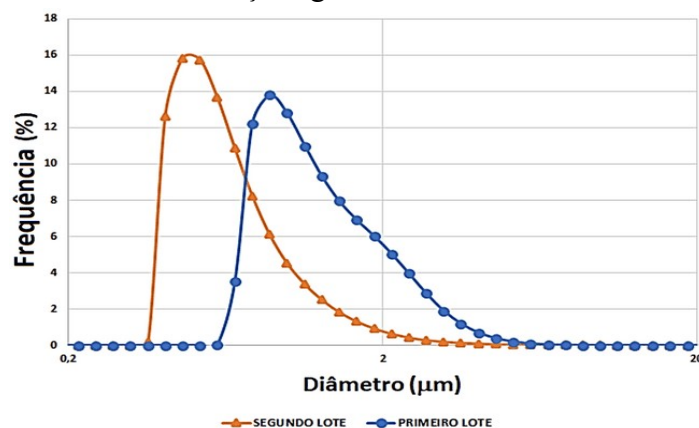
Figura 27 – Difratoograma do segundo lote de metacaulim



Fonte: Produção do próprio autor

A análise da distribuição granulométrica dos dois lotes foi realizada, encontrando-se uma distribuição monomodal para o lote 1, com um pico correspondente à 13,8% da quantidade de partículas com diâmetro de $0,872\ \mu\text{m}$ e, para o lote 2, outra distribuição monomodal, com um pico correspondente à 15,8% da quantidade de partículas com diâmetro de $0,460\ \mu\text{m}$, conforme ilustrado nos gráficos da Figura 28. Além disso, os relatórios gerados a partir das análises granulométricas mostraram que, para o lote 1, 50% das partículas possuíam diâmetro abaixo de $1,23\ \mu\text{m}$ (D_{50}) e 90% das partículas exibiram um diâmetro abaixo de $2,53\ \mu\text{m}$ (D_{90}) e, para o lote 2, 50% das partículas apresentaram um diâmetro abaixo de $0,627\ \mu\text{m}$ (D_{50}) e 90% das partículas exibiram um diâmetro abaixo de $1,22\ \mu\text{m}$ (D_{90}).

Figura 28 – Gráficos das distribuições granulométricas dos dois lotes de metacaulim



Fonte: Produção do próprio autor

As análises de área superficial por meio do método BET apresentaram, para o lote 1 o valor de $18,9641 \pm 0,1048\ \text{m}^2/\text{g}$ e, para o lote 2, o valor de $14,0519 \pm 0,1370\ \text{m}^2/\text{g}$.

4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Com base na revisão bibliográfica a respeito dos fatores que influenciam na reologia dos geopolímeros, foram identificados os quatro que mais demonstraram relevância na formulação da pasta geopolimérica:

- Molaridade do ativador alcalino ($\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$): de acordo com Boca-Santa *et al.* (2018), quanto menor a molaridade da solução, menores são as tensões de cisalhamento e escoamento e, por consequência, menor viscosidade. Como o material deve apresentar escoabilidade adequada em um processo de manufatura aditiva por extrusão, decidiu-se avaliar dois níveis de molaridade, sendo 5M e 7M, considerando a concentração total de íons Na^+ na solução;
- Razão molar entre sílica e alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$): Duxson *et al.* (2007) e Silva *et al.* (2007) avaliaram, respectivamente, tal fator variando de 1,15 a 2,15 e de 2,5 a 5,01. Concluiu-se que um aumento nesta relação leva a um maior tempo necessário para a cura, além de também proporcionar um ganho de resistência mecânica nos estágios finais. Portanto, decidiu-se avaliar os níveis 3 e 5;
- Razão mássica entre Na_2SiO_3 e NaOH: conforme pesquisa de Mohseni (2018), avaliar dois níveis desta relação, sendo 2 e 3;
- Tempo em aberto: Souza *et al.* (2021) realizaram testes com os geopolímeros curando por alguns minutos logo após o preparo. Os autores chegaram a aguardar até 52 min. Porém, em testes qualitativos preliminares para esta pesquisa de mestrado, verificou-se que, após 30 min, a consistência do material já era visualmente adequada. Decidiu-se, portanto, estudar a influência de dois níveis de tempo de cura, sendo 15 min e 30 min.

Com estes quatro fatores variando em dois níveis, caso fosse optado por um planejamento experimental do tipo fatorial completo, estariam disponíveis para teste um total de 16 formulações, sendo que cada formulação passaria três vezes por cada uma das três boquilhas do reômetro extrusor. Ou seja, seriam nove preparos de amostra para cada formulação, totalizando 144 ensaios sem as fibras de polipropileno. Diante desta situação, optou-se por utilizar um planejamento experimental pelo Método de Taguchi, adotando-se a matriz L8 e três réplicas em três boquilhas, sem as fibras de polipropileno, resultando inicialmente em 72

ensaios, conforme exposto na Tabela 5. Como variáveis de resposta serão avaliados os quatro parâmetros da Equação 2, sendo eles σ_0 (tensão de escoamento da pasta), τ_0 (tensão de cisalhamento inicial na parede da matriz), α (fator de velocidade na entrada da matriz) e β (fator de velocidade na boquilha), todos obtidos após o tratamento dos dados oriundos dos ensaios reológicos, conforme orientações da seção 3.3.3. Com o intuito de se obter uma referência de comportamento reológico para a pasta de geopolímero, foi avaliada, no reômetro extrusor, uma argila de testes usada para ajustar o funcionamento da impressora 3D para cerâmica.

Tabela 5 – Condições experimentais para o Método de Taguchi

Formulações	Molaridade (M)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	Tempo (min)
GP1	5 (-)	3 (-)	2 (-)	15 (-)
GP2	5 (-)	3 (-)	3 (+)	30 (+)
GP3	5 (-)	5 (+)	2 (-)	30 (+)
GP4	5 (-)	5 (+)	3 (+)	15 (-)
GP5	7 (+)	3 (-)	2 (-)	30 (+)
GP6	7 (+)	3 (-)	3 (+)	15 (-)
GP7	7 (+)	5 (+)	2 (-)	15 (-)
GP8	7 (+)	5 (+)	3 (+)	30 (+)

Fonte: Produção do próprio autor

O programa Minitab[®], versão 19.1, foi utilizado nesta pesquisa para aplicar o método de Taguchi. A fim de executar a análise dos dados e determinar a formulação ótima, foi selecionada a opção de razão sinal/ruído (S/N) como “nominal é melhor”. Desta forma, o programa pôde calcular os efeitos das referidas razões e mostrar um gráfico com os melhores ajustes dos quatro fatores, a partir do qual foi encontrada a pasta geopolimérica que apresentou os resultados de σ_0 , τ_0 , α e β mais próximos aos valores de referência, os quais foram previamente calculados para a argila de testes da impressora 3D.

4.3 PRODUÇÃO DO GEOPOLÍMERO

4.3.1 Definição das formulações

Para a produção de uma formulação geopolimérica foram necessários diversos cálculos, a fim de encontrar as proporções adequadas de cada matéria-prima. Primeiramente foi usada uma planilha onde foram calculadas as quantidades de cada componente da solução alcalina.

Este procedimento de cálculo foi executado em Excel[®] para cada experimento, considerando cada variável em seu respectivo nível, conforme Tabela 5.

Para a solução alcalina, partiu-se do nível baixo de molaridade (5 M). Considerando-se um volume inicial fixo, foi possível, a partir de uma regra de três simples, encontrar a quantidade necessária de mols de íons sódio, provenientes do NaOH e do Na₂SiO₃, para se atingir tal molaridade. Portanto, através do conhecimento da massa molar destes componentes, foram calculadas as massas de cada um em função do número de mols obtido anteriormente.

Partindo-se para o próximo fator (variável de entrada, também no nível baixo), calculou-se a razão mássica entre o silicato e o hidróxido de sódio, obtendo-se mais uma equação relacionando a massa e o número de mols de sódio (Na). Com isso, encontraram-se as massas individuais de NaOH e de Na₂SiO₃ necessárias, a partir das quais foram calculadas as massas de NaOH_{98%} e da solução de Na₂SiO₃ disponíveis no laboratório. Conhecendo-se as massas específicas do NaOH e da solução de silicato de sódio, foi possível calcular o volume de água a ser adicionada para completar o volume fixo do ativador alcalino.

Com relação ao metacaulim, a quantidade final foi calculada a partir das porcentagens de sílica e alumina obtidas com os resultados de fluorescência de raios X (FRX) e, também, a partir da quantidade de sílica já presente na solução ativadora. Para tanto, foi considerado o terceiro fator (variável de entrada, também no nível baixo), o qual se referia à relação entre sílica e alumina total.

4.3.2 Preparo da massa geopolimérica

Com as quantidades de água, NaOH_{98%}, solução de Na₂SiO₃ e metacaulim já obtidas, iniciou-se o preparo do geopolímero. As quantidades de HPMC e de ADVA-175 foram previamente fixadas em 2,0% da massa de metacaulim e 1,5% da massa total, respectivamente.

Primeiramente, pesaram-se os componentes da solução ativadora, os quais foram colocados em um béquer de plástico dentro de uma capela, sob agitação por um período de 3 min. Após a dissolução completa dos componentes, a solução foi deixada na capela durante um período de 24h para resfriamento. Em seguida ao preparo da solução, procedeu-se com a adição do HPMC ao metacaulim em um misturador de bancada modelo EngeTotus 400040 funcionando por, aproximadamente, 1 min (sem as fibras de polipropileno) ou 5 min (com as fibras nas porcentagens de 0,05 a 0,25% em relação à massa total do geopolímero produzido), para homogeneizar os materiais sólidos a uma frequência de 140 rpm. Em seguida, deu-se início

à geopolimerização, adicionando-se lentamente a solução alcalina à cuba contendo o metacaulim e o HPMC enquanto o misturador fazia a homogeneização da massa, mantendo-se a rotação. Após alguns segundos, ao verificar-se a formação de aglomerados, adicionou-se o surfactante ADVA-175 à mistura, dando prosseguimento ao processo por um período de 20 min de agitação, obtendo a pasta geopolimérica desejada.

4.4 ENSAIO REOLÓGICO

4.4.1 Confecção do reômetro extrusor

A fim de viabilizar os ensaios reológicos quantitativos e aplicar o modelo de Benbow para as formulações de geopolímero com e sem as fibras de polipropileno, foi necessário construir um reômetro extrusor, baseando-se na proposta de Benbow *et al.* (1987) e Li *et al.* (2005). As principais medidas fornecidas à oficina de usinagem, por meio dos desenhos no Apêndice A, foram um diâmetro interno de 38,1 mm para o barril cilíndrico, com paredes de espessura 6 mm e altura de 160,0 mm, além de um pistão com êmbolo de diâmetro externo 38,1 mm e haste com 255,0 mm, boquilhas com comprimentos de 101,6 mm (boquilha 1), 50,8 mm (boquilha 2) e 12,7 mm (boquilha 3), todas com diâmetro interno de 12,7 mm. A base foi usinada com altura de 155,0 mm, diâmetro externo de 75,0 mm e diâmetro interno com rosca para fixação do barril.

O equipamento foi usinado em aço SAE 1045 e suas partes constituintes encontram-se detalhadas nas Figuras 29, 30 e 31.

Figura 29 – Foto da base do reômetro extrusor



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 30 – Fotos do barril (a) e do pistão (b) do reômetro extrusor



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 31 – Foto das três boquilhas do reômetro extrusor



Fonte: Produção do próprio autor

A Figura 32 ilustra o reômetro extrusor confeccionado e em pleno uso, acoplado à máquina universal de ensaios mecânicos, marca *Shimadzu*, modelo *Autograph AG-X 50*.

Figura 32 – Reômetro extrusor montado e acoplado à máquina universal de ensaios



Fonte: Produção do próprio autor

4.4.2 Execução dos ensaios reológicos

Para realização do ensaio reológico, acoplou-se o pistão na célula de carga de 50 kN da máquina universal de ensaios *Shimadzu Autograph AG-X 50*, como ilustrado na Figura 32. Os parâmetros dos ensaios reológicos, conforme Tabela 6, foram previamente inseridos no programa Trapezium X versão 1.1.4. A programação da máquina foi realizada considerando-se a configuração de rotina para um ensaio de compressão axial e a saída foi a curva força (kN) versus deslocamento (mm) do pistão.

Tabela 6 – Parâmetros para o ensaio reológico usando o reômetro extrusor

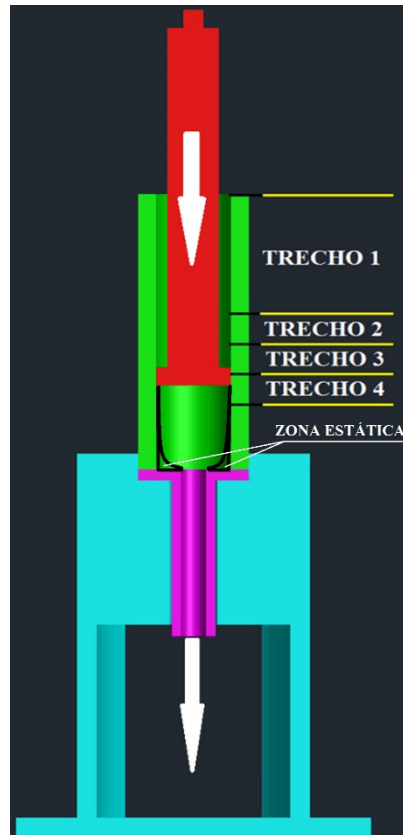
Deslocamento no barril (mm)	Velocidade do pistão (mm/s)
Trecho 1 0 a 70*	1,8
Trecho 2 70 a 85	1,2
Trecho 3 85 a 100	0,8
Trecho 4 100 a 115	0,5

Fonte: Produção do próprio autor

Os deslocamentos foram separados em intervalos de 15 mm para as análises de cada velocidade, ou seja, o trecho inicial de 0 mm (extremidade superior do barril) até 55 mm será desconsiderado*, a fim de garantir o regime permanente, segundo Shen (2003) e Li *et al.* (2005). De acordo com os autores, também não é indicado deixar o pistão se deslocar até o fundo do barril. Desta forma, em vez de programar a máquina para descer até 160 mm, o limite foi até 115 mm, evitando interferências decorrentes da zona estática, a qual é a área nos cantos da transição entre os diâmetros do barril e da boquilha onde se acumula a pasta cerâmica que não está sendo extrudada.

Um esquema de deslocamento do pistão ao longo do barril pode ser visto na Figura 33, a qual ilustra os trechos descritos na Tabela 6.

Figura 33 – Esquema simplificado do deslocamento do pistão ao longo do barril no reômetro extrusor durante o ensaio reológico



Fonte: Produção do próprio autor

É importante ressaltar o fato de que antes dos ensaios reológicos com as diferentes formulações de geopolímero, foram realizados os mesmos ensaios com a argila de testes da impressora 3D, a fim de se obterem os parâmetros de referência.

Feito isso, preencheu-se o barril com o geopolímero preparado, empurrando e batendo repetidamente com a haste do reômetro, a fim de evitar espaços vazios. Por fim, alinhou-se o suporte com o barril ao pistão e deu-se início ao ensaio reológico, sendo três réplicas em cada boquilha. Para cada réplica, uma nova quantidade de amostra da massa geopolimérica foi preparada logo antes do ensaio, para garantir que todas as pastas estivessem sujeitas ao mesmo tempo de cura. A identificação das boquilhas utilizadas se encontra na Tabela 7, a qual relaciona cada uma com a razão entre o seu comprimento e respectivo diâmetro (L/D).

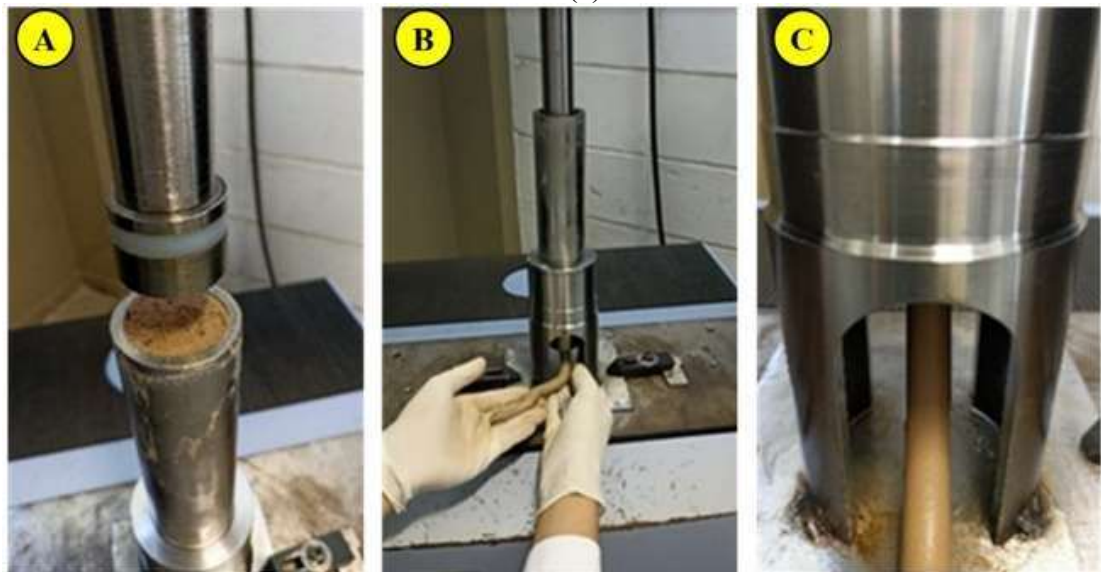
Tabela 7 – Correspondência entre as boquilhas e a relação L/D

Boquilha	L/D
1	8
2	4
3	1

Fonte: Produção do próprio autor

Ao atingir o limite de 115 mm, a máquina finalizou o ensaio e os dados foram salvos em formato *.txt para posterior leitura no *software* OriginPro 2017. O pistão foi recolhido para permitir a retirada do barril e da boquilha, os quais foram devidamente lavados e secos antes da próxima rodada dos ensaios reológicos. A Figura 34 mostra algumas etapas destes ensaios.

Figura 34 – Fotos que ilustram as etapas do ensaio reológico. Barril preenchido (a), Processo de extrusão, com o pistão empurrando a massa geopolimérica para a boquilha (b) e Saída do extrudado (c)



Fonte: Produção do próprio autor

4.5 PROCEDIMENTOS PARA IMPRESSÃO 3D

4.5.1 Definição do cilindro em 3D

Com auxílio do programa AutoCAD® foi elaborado um desenho tridimensional de um cilindro com diâmetro de 35 mm e altura de 70 mm. O arquivo foi salvo em formato *.stl para proceder à etapa de fatiamento no programa Ultimaker Cura®, no qual os parâmetros de impressão foram ajustados considerando um bocal extrusor com diâmetro de saída de 1,55 mm. Para fins de nivelamento, a altura das cinco primeiras camadas foi ajustada em 1,4 mm, enquanto que todas as subsequentes foram ajustadas com uma altura de 1,0 mm. Este procedimento foi recomendado por Zhang *et al.* (2022). A espessura de camada foi mantida com o diâmetro do bocal extrusor. A velocidade de impressão para as cinco primeiras camadas foi configurada para 50 mm/s, enquanto que a velocidade para todas as seguintes foi aumentada para 65 mm/s, conforme recomendações de Zhang *et al.* (2022) e Paul *et al.* (2023). Baseando-

se nos experimentos qualitativos realizados previamente com a argila de testes da impressora, também foi adicionada uma aba em torno da primeira camada depositada sobre a mesa, a fim de garantir o não espalhamento da base do corpo de prova durante a impressão. O fluxo de material foi definido em 80% para a impressão da aba, 100% para as cinco primeiras camadas e 120% para todas as subsequentes. Os padrões de impressão testados foram os de linhas paralelas e de linhas cruzadas, conforme o trabalho de Hambach e Volkmer (2017). Com todos os parâmetros ajustados, um arquivo em formato **.gcode* foi gerado e salvo no cartão de memória da impressora 3D.

4.5.2 Impressora 3D

A impressora 3D utilizada foi uma do tipo delta, marca Duracer, modelo Duraprinter E02, com bocais de extrusão de plástico intercambiáveis (diâmetros de 0,26 mm a 1,55 mm) e bocais de extrusão em aço inoxidável AISI 304, também intercambiáveis (diâmetros de 2,00 mm a 10,00 mm), além da base de impressão em vidro comum, com diâmetro máximo de impressão de 200,0 mm, altura máxima de 300,0 mm e um reservatório pneumático adaptado a partir de um conjunto cilindro e pistão atuador de acordo com a norma ISO 6431, diâmetro interno de 63,0 mm com curso de 121,0 mm, inicialmente em liga de alumínio conforme a configuração original (com pressão máxima recomendada de 8 bar, de acordo com o fabricante). Porém, devido ao processo de corrosão das paredes internas do cilindro por conta da elevada alcalinidade, houve a necessidade de substituição por outro conjunto atuador, construído pela empresa New Ar Pneumáticos também de acordo com a norma ISO 6431, mas em aço inoxidável AISI 304, diâmetro interno de 80,0 mm com curso de 124,0 mm, êmbolo e tampa de saída em aço SAE 1020.

A comunicação da impressora com o computador pode ser feita através de um cabo USB ou pela gravação de dados em um cartão micro SD. O sistema operacional do equipamento era o Marlin, versão 2.0.7.2.

As fotografias da impressora e seus equipamentos podem ser vistos com mais detalhes nas Figuras 35, 36, 37, 38 e 39.

Figura 35 – Foto da impressora 3D desmontada



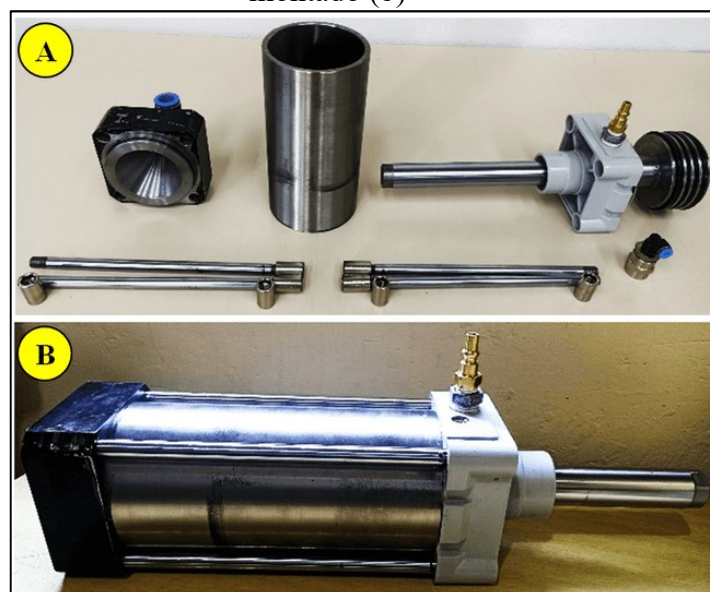
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 36 – Foto do reservatório pneumático ISO 6431 original em liga de alumínio



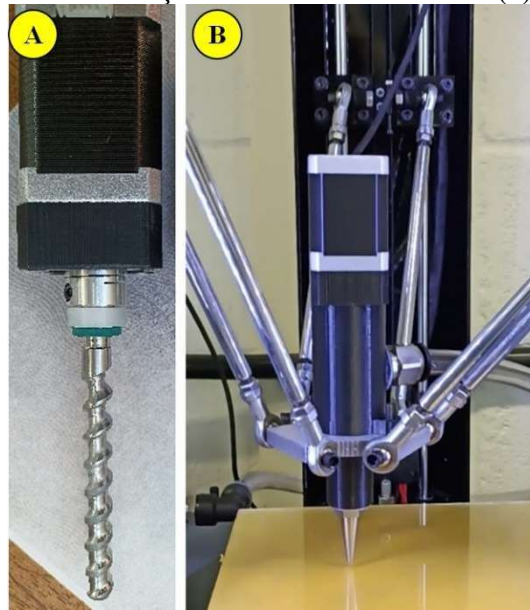
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 37 – Fotos do atuador pneumático em aço INOX AISI 304 desmontado (a) e montado (b)



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 38 – Fotos do cabeçote extrusor desmontado (a) e montado (b)



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 39 – Foto do sistema de impressão 3D utilizado (montado)



Fonte: Produção do próprio autor

Para que as impressões ocorressem de forma adequada, o equipamento passou por um processo de nivelamento da base de impressão, executado em 20 pontos e contando também com ajustes nos parafusos que acionam o limitador de fim de curso.

Antes de se iniciar o processo de impressão, conforme recomendação do fabricante, todo o sistema deve ser lubrificado com vaselina líquida ou outro óleo lubrificante, a fim de reduzir ao máximo as perdas de carga decorrentes do atrito entre as partes móveis do equipamento. Portanto, foram lubrificadas todas as vedações e paredes internas do atuador pneumático, além

da rosca do cabeçote de extrusão e da mangueira de transporte de massa, a qual conecta o reservatório à extrusora.

Após estes procedimentos, o reservatório pneumático foi preenchido com as massas de geopolímero recém preparadas (com ou sem as fibras de polipropileno). Ao se fechar o reservatório, ajustou-se a pressão do sistema para 7 bar e a pasta fluíu do reservatório até o cabeçote de extrusão. Neste momento, selecionou-se na tela da impressora o arquivo em formato *.gcode descrito na seção 4.5.1 e deu-se início à impressão.

Finalizada a impressão, a base contendo o corpo de prova pode ser retirada do equipamento e deixada ao ar livre ou em uma estufa à temperatura de 30°C com atmosfera saturada de água para a cura da amostra.

O reservatório pneumático, a mangueira e o cabeçote de extrusão foram, então, desmontados para o processo de lavagem, tendo todos os resíduos de geopolímero retirados. Após a limpeza dos equipamentos, todas as partes móveis foram lubrificadas novamente para serem armazenadas e aguardarem o próximo procedimento de impressão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RESULTADOS DOS ENSAIOS REOLÓGICOS

Primeiramente, diante das quantidades de reagentes calculadas para a produção das formulações GP3, GP4, GP7 e GP8 sob as condições experimentais da Tabela 5, já era previsível que elas não seriam adequadas para impressão 3D devido à alta relação mássica entre ativador alcalino (AA) e metacaulim (MK). Tal previsão se confirmou durante o preparo de pequenas amostras destas formulações, utilizando 100 g do primeiro lote de metacaulim, pois todas as pastas geopoliméricas elaboradas se apresentaram em estado totalmente líquido e sem qualquer possibilidade de manter o formato ao ser depositado em camadas sobre uma superfície. Logo, estas condições foram descartadas, não podendo seguir adiante nos ensaios reológicos e os resultados para os parâmetros α , β , σ_0 e τ_0 foram, portanto, registrados como 0 na matriz de Taguchi para as análises de efeito das razões sinal/ruído. Vale ressaltar que as referidas formulações permaneceram no estado quase líquido mesmo após decorridos 30 min do preparo.

A Tabela 8 lista as razões mássicas entre ativador alcalino (AA) e metacaulim (MK), além das relações molares entre H_2O e Na_2O das formulações GP3, GP4, GP7 e GP8.

Tabela 8 – Razões mássicas entre ativador alcalino (AA) e metacaulim (MK) e as relações molares entre H_2O e Na_2O das formulações GP3, GP4, GP7 e GP8

Formulação	Razão AA/MK	Razão H_2O/Na_2O
GP3	2,82	36,02
GP4	2,49	30,91
GP7	2,24	24,83
GP8	2,25	26,22

Fonte: Produção do próprio autor

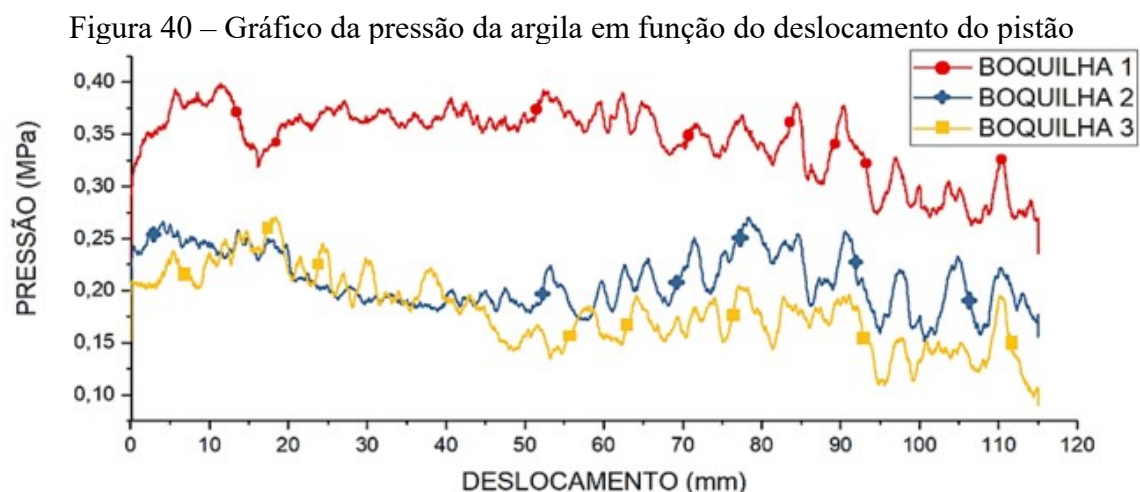
De acordo com as observações realizadas qualitativamente, apesar de totalmente auto escoantes, as referidas formulações de geopolímero também apresentaram diferenças nas viscosidades, o que ficou comprovado frente aos resultados expostos na Tabela 8, com relação à razão H_2O/Na_2O , que segundo Souayfan *et al.* (2023), quanto menor o valor, menos água disponível e, conseqüentemente maior viscosidade. Organizando estas formulações na ordem do menos viscoso para o mais viscoso, conforme observado experimentalmente no laboratório, tem-se GP3, GP4, GP8 e GP7.

As amostras produzidas a partir das condições experimentais das formulações GP1, GP2, GP5 e GP6 da Tabela 4 exibiram qualitativamente um comportamento reológico mais adequado

para a impressão 3D, o que permitiu a continuidade dos ensaios no reômetro extrusor conforme o planejamento. A seguir, serão detalhados os resultados reológicos obtidos para estas formulações e, também, para a argila terracota com 34% de umidade, a qual já apresentava um comportamento adequado para aplicação na impressora 3D utilizada e serviu para se obter no reômetro extrusor os parâmetros reológicos de referência. Desta forma, as formulações de geopolímero poderiam ser ajustadas futuramente para que apresentassem os valores mais próximos das tensões de escoamento e de cisalhamento obtidas para a referida argila.

5.1.1 Argila de referência

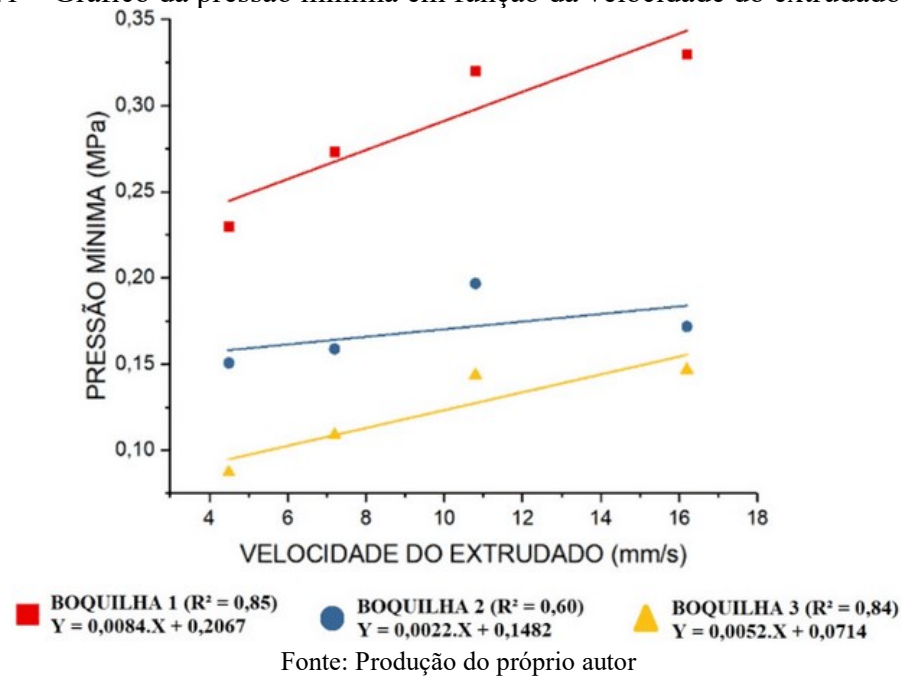
Após os ensaios com a argila de referência no reômetro extrusor, foram coletados os dados de pressão e deslocamento do pistão gerados pela máquina universal de ensaios, obtendo-se o gráfico ilustrado na Figura 40, na qual é possível notar uma tensão inicial de escoamento.



Fonte: Produção do próprio autor

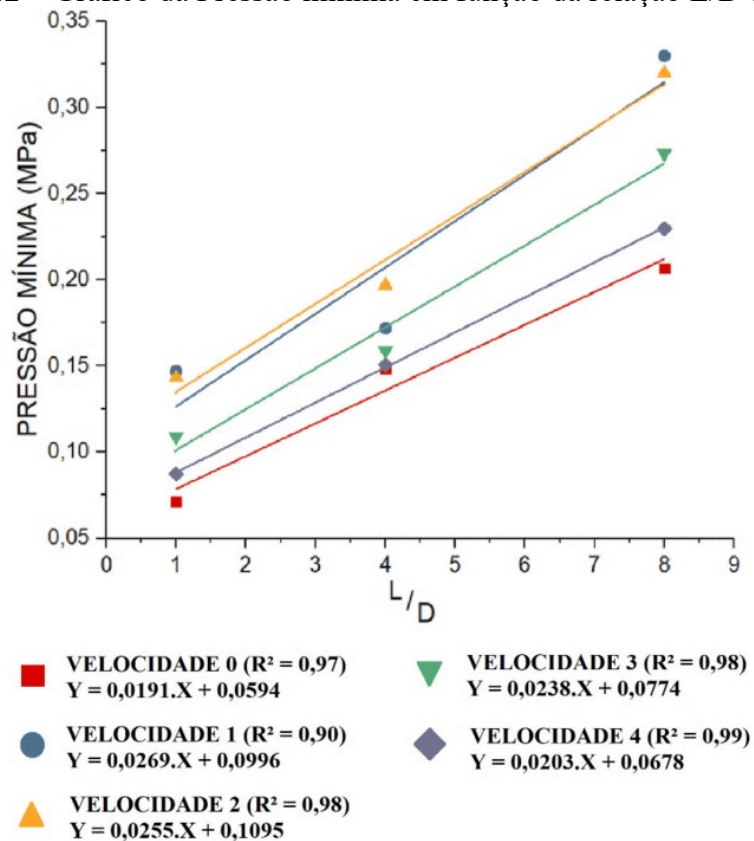
Seguindo os procedimentos descritos por Benbow *et al.* (1987) e Shen (2003) na seção 3.3.3, a partir dos mesmos dados de pressão e deslocamento gerados pela máquina universal de ensaios, foram identificados os valores das pressões mínimas para cada velocidade do extrudado (ao longo de cada trecho na parte interna do barril, conforme esquema representado na Figura 33 da seção 4.4.2). Plotando-se os pontos referentes a estas pressões mínimas em função da velocidade de saída do material extrudado para cada boquilha, foi obtido o gráfico ilustrado na Figura 41. Para o cálculo das velocidades do extrudado, utilizou-se a equação da continuidade, na qual tem-se constante o produto da área de seção transversal pela velocidade.

Figura 41 – Gráfico da pressão mínima em função da velocidade do extrudado de argila



Por extrapolação para $V = 0$, através das equações no gráfico da Figura 41, obtiveram-se as pressões mínimas do extrudado em cada boquilha, resultando no gráfico da Figura 42.

Figura 42 – Gráfico da Pressão mínima em função da relação L/D da argila



A partir das equações da Figura 42 e das Equações 17, 18, 19 e 20, foram calculados os resultados de σ_0 , α , τ_0 e β para a argila de referência, os quais se encontram relacionados na Tabela 9, juntamente das pressões calculadas para as boquilhas 1 (P_{B1}), 2 (P_{B2}) e 3 (P_{B3}), substituindo-se os referidos parâmetros e a velocidade na Equação 2.

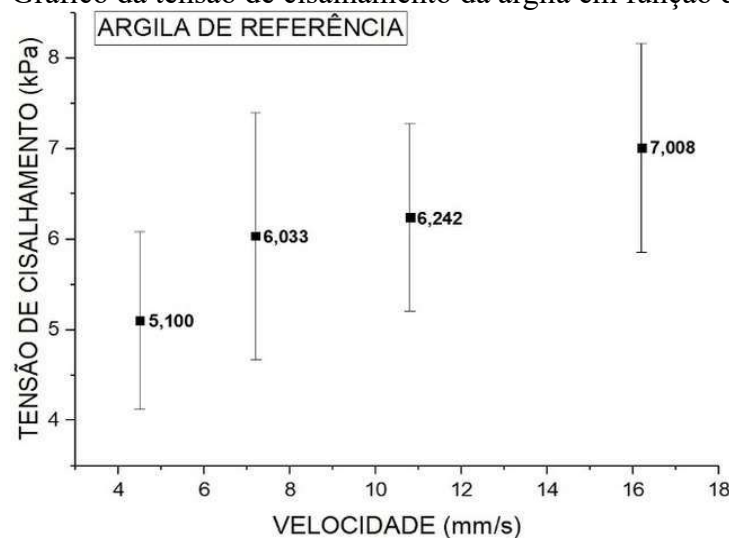
Tabela 9 – Valores de σ_0 , α , τ_0 , β e pressões para a argila de referência

V (mm/s)	σ_0 (kPa)	α (kPa.s/mm)	τ_0 (kPa)	β (kPa.s/mm)	P_{B1} (kPa)	P_{B2} (kPa)	P_{B3} (kPa)
16,2	27,201 $\pm 5,952$	0,859 $\pm$ 0,396	4,650 $\pm$ 0,783	0,146 $\pm$ 0,023	334,827 $\pm$ 20,227	219,372 $\pm 16,905$	132,780 $\pm$ 14,413
10,8	27,201 $\pm 5,952$	1,969 $\pm$ 0,282	4,650 $\pm$ 0,783	0,147 $\pm$ 0,023	332,680 $\pm$ 26,446	224,534 $\pm 18,168$	143,425 $\pm$ 11,959
7,2	27,201 $\pm 5,952$	0,822 $\pm$ 0,601	4,650 $\pm$ 0,783	0,192 $\pm$ 0,080	298,918 $\pm$ 33,084	191,490 $\pm 22,190$	110,919 $\pm$ 14,019
4,5	27,201 $\pm 5,952$	0,580 $\pm$ 0,288	4,650 $\pm$ 0,783	0,100 $\pm$ 0,044	252,340 $\pm$ 23,640	162,902 $\pm 15,802$	95,824 $\pm$ 9,924

Fonte: Produção do próprio autor

A tensão de escoamento, expressa pelos termos $\sigma_0 + \alpha.V$ na Equação 12, foi calculada para o extrudado de argila a uma velocidade de 16,2 mm/s, encontrando-se um valor de σ total igual a $41,112 \pm 12,364$ kPa. Para o mesmo material também foram plotados os valores totais da tensão de cisalhamento, expressos pelos termos $\tau_0 + \beta.V$ na Equação 16, em função das quatro velocidades de ensaio, resultando no gráfico da Figura 43, o qual mostra um aumento na referida tensão com o aumento da velocidade, exibindo um padrão que indica um comportamento pseudoplástico, conforme descrito por Barra (2003).

Figura 43 – Gráfico da tensão de cisalhamento da argila em função da velocidade



Fonte: Produção do próprio autor

5.1.2 Geopolímeros obtidos com as formulações GP1, GP2, GP5 e GP6

A Tabela 10 indica as características e quantidades de reagentes utilizados no preparo dos geopolímeros nas condições experimentais das formulações GP1, GP2, GP5 e GP6, bem como a relação mássica entre ativador alcalino (AA) e metacaulim (MK) e a relação molar H_2O/Na_2O .

Tabela 10 – Características e reagentes das formulações GP1, GP2, GP5 e GP6

	GP1	GP2	GP5	GP6
Molaridade (mol Na⁺/L)	5	5	7	7
SiO₂/Al₂O₃ (molar)	3	3	3	3
Na₂SiO₃/NaOH (mássica)	2	3	2	3
Tempo em aberto (min)	15	30	30	15
Metacaulim (g)	200,000	200,000	200,000	200,000
NaOH_{98%} (g)	9,840	6,560	9,840	6,560
Na₂SiO₃ (g de solução)	110,240	110,240	110,240	110,240
H₂O (g)	34,860	25,300	15,980	20,500
ADVA (g)	5,320	5,060	4,840	4,860
HPMC (g)	3,000	3,000	3,000	3,000
AA/MK (mássica)	0,78	0,70	0,64	0,65
H₂O/Na₂O (molar)	36,02	31,75	26,64	26,22

Fonte: produção do próprio autor

Após o preparo, todos os geopolímeros obtidos com estas formulações exibiram boa capacidade de moldagem e nenhuma fluidez espontânea, ou seja, as massas não alteravam o seu formato ao serem depositadas sobre a bancada. Apesar disso, algumas diferenças foram observadas com relação aos esforços manuais para moldagem de cada formulação. O geopolímero GP2 se apresentou mais viscoso em relação ao GP1 devido ao maior teor de sílica oriundo do Na₂SiO₃, que acelera a reação de geopolimerização, de acordo com Sagoe-Crentsil e Weng (2007). A mesma observação foi válida para o GP6 em relação ao GP5. Os referidos resultados também estão de acordo com o observado por Souayfan *et al.* (2023) a respeito da relação molar entre H₂O e Na₂O, pois, quanto maior, mais elevado será o teor de água e menos viscosa se torna a pasta geopolimérica. Além disso, transcorridos os tempos de 15 min para as formulações GP1 e GP6 e de 30 min para as formulações GP2 e GP5, também foi verificado um aumento nos esforços manuais para moldagem das pastas obtidas, confirmando as observações de Khale e Chaudhary (2007), os quais afirmaram que o tempo de cura também garante um maior avanço no processo de geopolimerização.

Prosseguindo-se com os ensaios reológicos, para cada uma das formulações preparadas, as mesmas etapas descritas por Benbow *et al.* (1987) e Shen (2003) na seção 3.3.3 foram

executadas e calcularam-se os parâmetros σ_0 , α , τ_0 e β , bem como as pressões, através da Equação 2, para as boquilhas 1 (P_{B1}), 2 (P_{B2}) e 3 (P_{B3}). Os gráficos das pressões em função do deslocamento do pistão, pressão mínima em função da velocidade do extrudado e da pressão mínima em função da relação L/D, tal como foram obtidos para a argila de testes, também foram traçados para as formulações GP1, GP2, GP5 e GP6 e encontram-se no Apêndice B.

Os resultados de σ_0 , α , τ_0 e β para as referidas formulações, juntamente das respectivas pressões nas boquilhas encontram-se relacionados na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores de σ_0 , α , τ_0 , β e pressões para as formulações GP1, GP2, GP5 e GP6

	V (mm/s)	σ_0 (kPa)	α (kPa.s/mm)	τ_0 (kPa)	β (kPa.s/mm)	P_{B1} (kPa)	P_{B2} (kPa)	P_{B3} (kPa)
GP1	16,2	28,991 ±	0,719 ±	14,192	0,766 ±	854,822 ±	462,960 ±	169,065 ±
		11,469	0,315	± 0,913	0,204	85,811	52,005	26,651
	10,8	28,991 ±	-3,548 ±	14,192	0,847 ±	652,223 ±	302,062 ±	106,293 ±
		11,469	1,264	± 0,913	0,185	74,211	50,905	33,426
	7,2	28,991 ±	-3,720 ±	14,192	0,703 ±	544,732 ±	265,653 ±	106,980 ±
		11,469	0,654	± 0,913	0,384	76,618	47,197	25,130
	4,5	28,991 ±	-2,913 ±	14,192	0,597 ±	520,969 ±	268,660 ±	125,406 ±
		11,469	1,204	± 0,913	0,290	54,064	36,307	22,989
	V (mm/s)	σ_0 (kPa)	α (kPa.s/mm)	τ_0 (kPa)	β (kPa.s/mm)	P_{B1} (kPa)	P_{B2} (kPa)	P_{B3} (kPa)
GP2	16,2	169,669	-1,171 ±	2,550 ±	0,673 ±	813,947 ±	584,053 ±	411,632 ±
		± 15,383	0,344	0,475	0,083	52,147	37,586	26,665
	10,8	169,669	0,548 ±	2,550 ±	0,429 ±	686,202 ±	546,758 ±	442,175 ±
		± 15,383	0,389	0,475	0,240	70,535	46,025	27,642
	7,2	169,669	-2,554 ±	2,550 ±	0,826 ±	667,747 ±	510,486 ±	392,540 ±
		± 15,383	0,496	0,475	0,303	63,347	42,086	26,140
	4,5	169,669	2,842 ±	2,550 ±	0,518 ±	590,759 ±	505,354 ±	441,301 ±
		± 15,383	0,435	0,475	0,097	33,650	26,350	20,875
	V (mm/s)	σ_0 (kPa)	α (kPa.s/mm)	τ_0 (kPa)	β (kPa.s/mm)	P_{B1} (kPa)	P_{B2} (kPa)	P_{B3} (kPa)
GP5	16,2	66,356 ±	0,431 ±	7,763 ±	0,859 ±	924,738 ±	549,994 ±	268,936 ±
		8,078	0,294	1,213	0,140	69,854	41,977	21,069
	10,8	66,356 ±	-1,176 ±	7,763 ±	1,003 ±	791,528 ±	463,026 ±	216,650 ±
		8,078	0,653	1,213	0,246	78,561	47,593	24,367
	7,2	66,356 ±	2,105 ±	7,763 ±	0,816 ±	700,883 ±	447,729 ±	257,863 ±
		8,078	0,834	1,213	0,438	85,383	50,429	24,213
	4,5	66,356 ±	-1,092 ±	7,763 ±	0,861 ±	555,962 ±	351,068 ±	197,398 ±
		8,078	0,465	1,213	0,250	48,562	29,868	15,848
	V (mm/s)	σ_0 (kPa)	α (kPa.s/mm)	τ_0 (kPa)	β (kPa.s/mm)	P_{B1} (kPa)	P_{B2} (kPa)	P_{B3} (kPa)
GP6	16,2	149,643	-2,395 ±	37,175	1,439 ±	2431,632 ±	1348,695 ±	536,492 ±
		± 13,995	0,385	± 5,880	0,526	252,632	137,428	51,026
	10,8	149,643	-4,491 ±	37,175	1,759 ±	2161,732 ±	1208,568 ±	493,695 ±
		± 13,995	1,500	± 5,880	0,085	141,898	87,535	46,762
	7,2	149,643	-5,038 ±	37,175	1,689 ±	1994,769 ±	1137,039 ±	493,740 ±
		± 13,995	1,875	± 5,880	0,371	167,003	98,605	47,307
	4,5	149,643	3,176 ±	37,175	1,096 ±	1886,787 ±	1136,593 ±	573,948 ±
		± 13,995	2,190	± 5,880	0,817	179,120	102,660	45,315
	V (mm/s)	σ_0 (kPa)	α (kPa.s/mm)	τ_0 (kPa)	β (kPa.s/mm)	P_{B1} (kPa)	P_{B2} (kPa)	P_{B3} (kPa)

Fonte: Produção do próprio autor

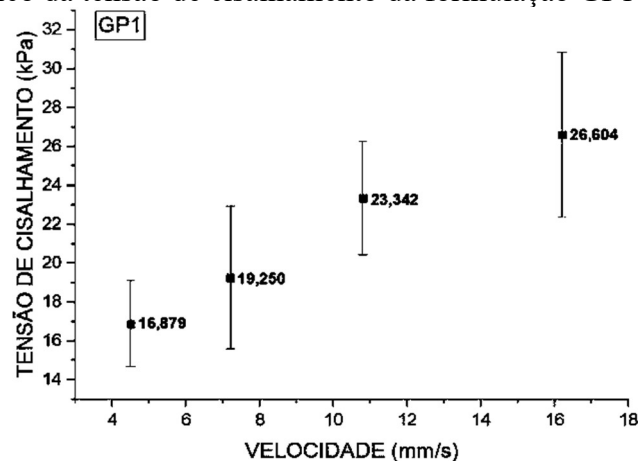
As tensões de escoamento, expressas pelos termos $\sigma_0 + \alpha.V$ na Equação 12, foram calculadas para os extrudados de GP1, GP2, GP5 e GP6 a uma velocidade de 16,2 mm/s, encontrando-se os valores de σ total da Tabela 12, os quais indicam uma maior possibilidade da formulação GP1 se comportar melhor durante a extrusão na impressora devido ao menor esforço exigido para escoamento inicial.

Tabela 12 – Valores calculados de σ para as formulações GP1, GP2, GP5 e GP6				
	GP1	GP2	GP5	GP6
σ (kPa)	$40,642 \pm 16,566$	$150,705 \pm 20,958$	$73,343 \pm 12,834$	$110,837 \pm 20,230$

Fonte: produção do próprio autor

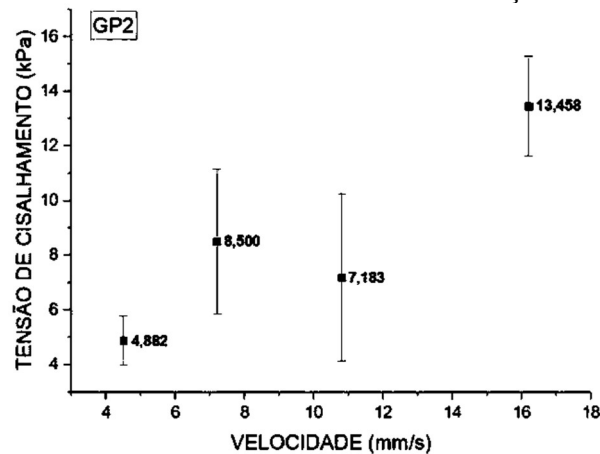
Para os mesmos materiais também foram plotados os valores totais da tensão de cisalhamento, expressos pelos termos $\tau_0 + \beta.V$ na Equação 16, em função das quatro velocidades de ensaio, resultando nos gráficos das Figura 44, 45, 46 e 47, os quais mostram uma elevação na referida tensão com o aumento da velocidade.

Figura 44 – Gráfico da tensão de cisalhamento da formulação GP1 versus velocidade



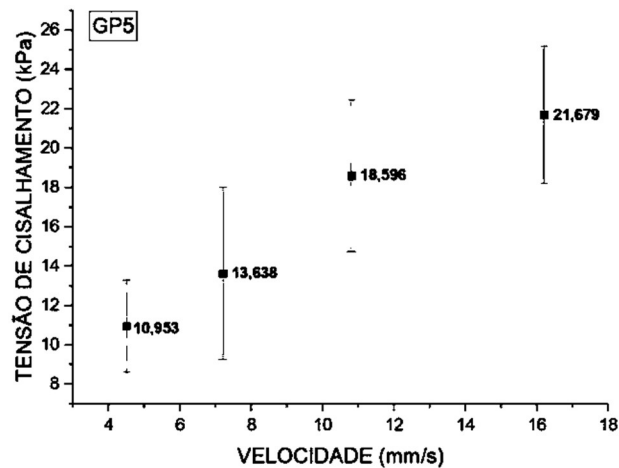
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 45 – Gráfico da tensão de cisalhamento da formulação GP2 versus velocidade



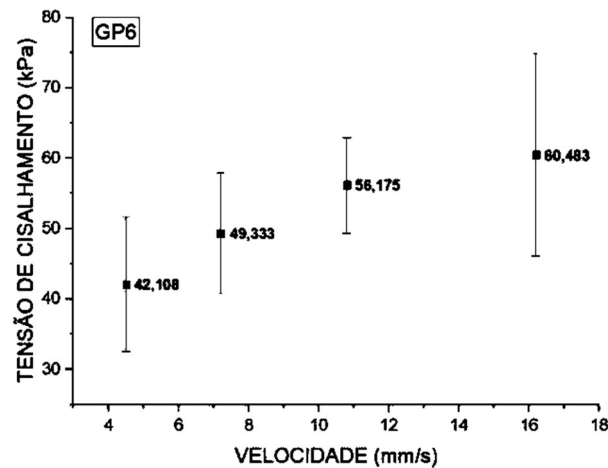
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 46 – Gráfico da tensão de cisalhamento da formulação GP5 versus velocidade



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 47 – Gráfico de tensão de cisalhamento da formulação GP6 versus velocidade



Fonte: Produção do próprio autor

Os gráficos das formulações GP1, GP5 e GP6, da mesma forma como observado para a argila de referência, indicam um comportamento pseudoplástico para estes geopolímeros, conforme Barra (2003). Para a formulação GP2, apesar do aumento da tensão de cisalhamento de acordo com a velocidade, houve uma variação que pode não indicar o mesmo comportamento quando o geopolímero for submetido ao processo de extrusão.

5.1.3 Geopolímero com a formulação GP1 ativada a 4,75 M

Conforme será demonstrado na seção 5.1.7, o geopolímero GP1 se apresentou como a melhor formulação dentre as ensaiadas no reômetro. Porém, como a massa preparada não pôde ser impressa (conforme será visto na seção 5.2.2), adotou-se a redução da molaridade na mesma

formulação como forma de melhorar o seu escoamento através do sistema de impressão. A formulação que possibilitou o sucesso da impressão 3D da amostra cilíndrica foi o GP1 preparado com uma solução alcalina com concentração de 4,75 M (GP1-4,75 M), determinada experimentalmente.

Diante disso, procedeu-se com o preparo desta massa para análise reológica no reômetro extrusor, tal como executado para o GP1, GP2, GP5 e GP6. O material obtido foi colocado no barril do reômetro extrusor para dar início aos ensaios, após os quais, foram executadas as mesmas etapas descritas na seção 3.3.3 por Benbow *et al.* (1987) e Shen (2003). Novamente, os gráficos obtidos com os dados reológicos se encontram no Apêndice B e os resultados dos parâmetros σ_0 , α , τ_0 e β , bem como as pressões em cada boquilha, na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores de σ_0 , α , τ_0 , β e pressões para a formulação GP1 ativada a 4,75 M

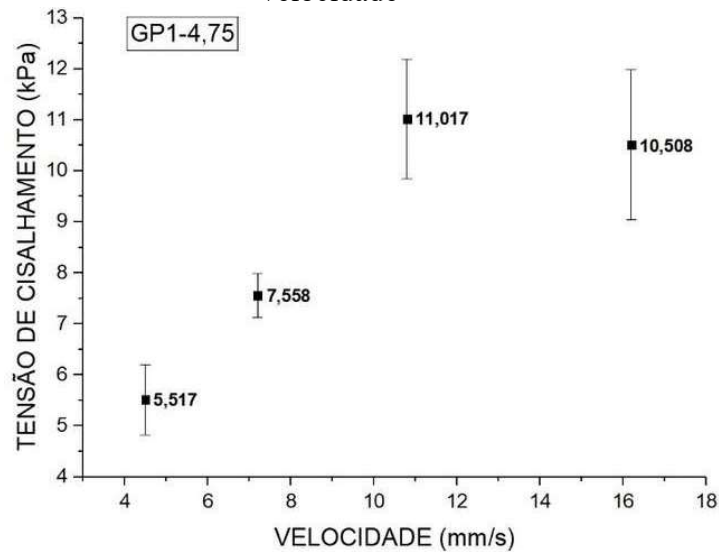
V (mm/s)	σ_0 (kPa)	α (kPa.s/mm)	τ_0 (kPa)	β (kPa.s/mm)	P _{B1} (kPa)	P _{B2} (kPa)	P _{B3} (kPa)
16,2	37,502 ± 2,776	0,531 ± 0,570	4,142 ± 0,150	0,393 ± 0,082	400,766 ± 36,800	244,432 ± 25,000	127,182 ± 16,150
10,8	37,502 ± 2,776	0,912 ± 0,445	4,142 ± 0,150	0,637 ± 0,095	429,457 ± 27,125	262,591 ± 17,725	137,441 ± 10,675
7,2	37,502 ± 2,776	0,213 ± 0,332	4,142 ± 0,150	0,475 ± 0,038	315,157 ± 12,475	197,624 ± 9,075	109,474 ± 6,525
4,5	37,502 ± 2,776	0,217 ± 0,612	4,142 ± 0,150	0,306 ± 0,119	244,007 ± 17,075	161,241 ± 11,575	99,166 ± 7,450

Fonte: Produção do próprio autor

Da mesma forma como realizado para as formulações anteriores, a tensão de escoamento, expressa pelos termos $\sigma_0 + \alpha.V$ na Equação 12, foi calculada para o extrudado de geopolímero nesta nova condição a uma velocidade de 16,2 mm/s, encontrando-se um valor de σ total igual a $46,104 \pm 12,015$ kPa.

Para o mesmo material também foram plotados os valores totais da tensão de cisalhamento, expressos pelos termos $\tau_0 + \beta.V$ na Equação 16, em função das quatro velocidades de ensaio, resultando no gráfico da Figura 48, o qual mostra um aumento na referida tensão com o aumento da velocidade e um comportamento pseudoplástico mais aparente, de acordo com Barra (2003) e valores bem mais próximos daqueles exibidos pela argila de referência.

Figura 48 – Gráfico de tensão de cisalhamento da formulação GP1-4,75 M versus velocidade



Fonte: Produção do próprio autor

5.1.4 Geopolímeros obtidos com as formulações GP9, GP10 e GP11

Após o último ensaio reológico feito com a formulação GP1-4,75 M, a quantidade disponível do lote 1 de metacaulim não era mais suficiente para dar continuidade aos experimentos, o que tornou necessária a utilização do lote 2. Porém, conforme será visto na seção 5.2.3, não foi possível manter a mesma formulação e reproduzir o comportamento reológico da formulação ótima com o lote 1. Isso se deve às características químicas e físicas diferentes do metacaulim do lote 2, como verificado na seção 4.1.1.

Diante disso, três novas formulações foram encontradas experimentalmente e denominadas GP9, GP10 e GP11, as quais foram submetidas aos testes de impressão antes da avaliação no reômetro extrusor e se apresentaram capazes de serem extrudadas (completamente, no caso do GP11 e com dificuldades, no caso dos GP9 e GP10).

Estes geopolímeros, portanto, foram preparados novamente para a realização dos ensaios reológicos por meio das mesmas etapas descritas na seção 3.3.3. Os respectivos gráficos resultantes destes ensaios encontram-se no Apêndice C.

Para a obtenção das formulações GP9, GP10 e GP11 foram utilizadas as quantidades de matérias-primas descritas na Tabela 14, na qual também constam os parâmetros como molaridade da solução alcalina, relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, razão mássica $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ e razão mássica entre a quantidade de ativador alcalino (AA) e metacaulim (MK).

Tabela 14 – Características e reagentes das formulações GP9, GP10 e GP11

	GP9	GP10	GP11
Molaridade (mol Na⁺/L)	7,44	7,45	7,46
SiO₂/Al₂O₃ (molar)	5,75	5,75	5,75
Na₂SiO₃/NaOH (mássica)	0,85	0,85	0,85
Metacaulim (g)	450,000	450,000	450,000
NaOH_{98%} (g)	38,272	38,272	38,272
Na₂SiO₃ (g de solução)	182,038	182,042	182,041
H₂O (g)	52,164	51,900	51,637
ADVA (g)	10,971	11,036	14,709
HPMC (g)	9,000	13,500	13,500
AA/MK (mássica)	0,605	0,605	0,604

Fonte: produção do próprio autor

Os resultados de σ_0 , α , τ_0 e β , bem como as pressões em cada boquilha para os geopolímeros GP9, GP10 e GP11 se encontram relacionados na Tabela 15.

Tabela 15 – Valores de σ_0 , α , τ_0 , β e pressões para as formulações GP9, GP10 e GP11

	V (mm/s)	σ_0 (kPa)	α (kPa.s/mm)	τ_0 (kPa)	β (kPa.s/mm)	P_{B1} (kPa)	P_{B2} (kPa)	P_{B3} (kPa)
GP9	16,2	361,228 ± 95,916	27,418 ± 7,157	49,142 ± 9,000	2,758 ± 0,542	5289,333 ± 517,150	3645,867 ± 374,950	2413,267 ± 268,300
		361,228 ± 95,916	22,669 ± 5,573	49,142 ± 9,000	1,564 ± 0,434	3835,200 ± 390,500	2669,167 ± 281,000	1794,642 ± 198,875
	10,8	361,228 ± 95,916	18,896 ± 7,652	49,142 ± 9,000	2,470 ± 0,484	3600,067 ± 365,700	2429,300 ± 265,800	1551,225 ± 190,875
		361,228 ± 95,916	25,027 ± 9,563	49,142 ± 9,000	2,413 ± 0,667	3305,800 ± 344,650	2249,800 ± 248,650	1457,800 ± 176,650
	7,2	361,228 ± 95,916	18,896 ± 7,652	49,142 ± 9,000	2,470 ± 0,484	3600,067 ± 365,700	2429,300 ± 265,800	1551,225 ± 190,875
		361,228 ± 95,916	25,027 ± 9,563	49,142 ± 9,000	2,413 ± 0,667	3305,800 ± 344,650	2249,800 ± 248,650	1457,800 ± 176,650
	4,5	361,228 ± 95,916	25,027 ± 9,563	49,142 ± 9,000	2,413 ± 0,667	3305,800 ± 344,650	2249,800 ± 248,650	1457,800 ± 176,650
		361,228 ± 95,916	25,027 ± 9,563	49,142 ± 9,000	2,413 ± 0,667	3305,800 ± 344,650	2249,800 ± 248,650	1457,800 ± 176,650
	16,2	1817,353 ± 295,477	18,953 ± 12,691	38,933 ± 1,925	2,833 ± 0,488	8090,248 ± 707,798	6654,261 ± 629,144	5577,270 ± 570,154
		1817,353 ± 295,477	11,416 ± 8,325	38,933 ± 1,925	3,749 ± 2,212	7642,063 ± 836,430	6164,743 ± 629,910	5056,753 ± 475,020
GP10	10,8	1817,353 ± 295,477	-25,948 ± 9,565	38,933 ± 1,925	5,868 ± 2,956	6952,105 ± 771,605	5467,507 ± 585,940	4354,058 ± 446,691
		1817,353 ± 295,477	60,460 ± 20,440	38,933 ± 1,925	1,286 ± 0,003	6478,665 ± 456,665	5747,632 ± 441,165	5199,357 ± 429,540
	7,2	1817,353 ± 295,477	-25,948 ± 9,565	38,933 ± 1,925	5,868 ± 2,956	6952,105 ± 771,605	5467,507 ± 585,940	4354,058 ± 446,691
		1817,353 ± 295,477	60,460 ± 20,440	38,933 ± 1,925	1,286 ± 0,003	6478,665 ± 456,665	5747,632 ± 441,165	5199,357 ± 429,540
	4,5	1817,353 ± 295,477	60,460 ± 20,440	38,933 ± 1,925	1,286 ± 0,003	6478,665 ± 456,665	5747,632 ± 441,165	5199,357 ± 429,540
		1817,353 ± 295,477	60,460 ± 20,440	38,933 ± 1,925	1,286 ± 0,003	6478,665 ± 456,665	5747,632 ± 441,165	5199,357 ± 429,540
	16,2	360,910 ± 85,267	7,933 ± 0,789	13,800 ± 0,450	1,848 ± 0,377	2687,825 ± 212,725	1935,458 ± 160,225	1371,183 ± 120,850
		360,910 ± 85,267	8,466 ± 3,510	13,800 ± 0,450	2,275 ± 0,914	2301,293 ± 79,660	1715,259 ± 107,492	1275,734 ± 128,367
	10,8	360,910 ± 85,267	8,466 ± 3,510	13,800 ± 0,450	2,275 ± 0,914	2301,293 ± 79,660	1715,259 ± 107,492	1275,734 ± 128,367
		360,910 ± 85,267	11,043 ± 0,218	13,800 ± 0,450	1,503 ± 0,630	1930,701 ± 175,200	1496,901 ± 135,300	1171,550 ± 105,375
GP11	7,2	360,910 ± 85,267	11,043 ± 0,218	13,800 ± 0,450	1,503 ± 0,630	1930,701 ± 175,200	1496,901 ± 135,300	1171,550 ± 105,375
		360,910 ± 85,267	11,828 ± 5,396	13,800 ± 0,450	1,294 ± 0,715	1716,975 ± 179,025	1373,638 ± 149,688	1116,134 ± 127,684
	4,5	360,910 ± 85,267	11,828 ± 5,396	13,800 ± 0,450	1,294 ± 0,715	1716,975 ± 179,025	1373,638 ± 149,688	1116,134 ± 127,684
		360,910 ± 85,267	11,828 ± 5,396	13,800 ± 0,450	1,294 ± 0,715	1716,975 ± 179,025	1373,638 ± 149,688	1116,134 ± 127,684
	16,2	360,910 ± 85,267	7,933 ± 0,789	13,800 ± 0,450	1,848 ± 0,377	2687,825 ± 212,725	1935,458 ± 160,225	1371,183 ± 120,850
		360,910 ± 85,267	8,466 ± 3,510	13,800 ± 0,450	2,275 ± 0,914	2301,293 ± 79,660	1715,259 ± 107,492	1275,734 ± 128,367
	10,8	360,910 ± 85,267	8,466 ± 3,510	13,800 ± 0,450	2,275 ± 0,914	2301,293 ± 79,660	1715,259 ± 107,492	1275,734 ± 128,367
		360,910 ± 85,267	11,043 ± 0,218	13,800 ± 0,450	1,503 ± 0,630	1930,701 ± 175,200	1496,901 ± 135,300	1171,550 ± 105,375
	7,2	360,910 ± 85,267	11,043 ± 0,218	13,800 ± 0,450	1,503 ± 0,630	1930,701 ± 175,200	1496,901 ± 135,300	1171,550 ± 105,375
		360,910 ± 85,267	11,828 ± 5,396	13,800 ± 0,450	1,294 ± 0,715	1716,975 ± 179,025	1373,638 ± 149,688	1116,134 ± 127,684

Fonte: Produção do próprio autor

As tensões de escoamento, expressas pelos termos $\sigma_0 + \alpha.V$ na Equação 12, também foram calculadas para os extrudados de GP9, GP10 e GP11 a uma velocidade de 16,2 mm/s, encontrando-se os valores da Tabela 16, os quais demonstram maior facilidade de extrusão da formulação GP11, por exigir menores esforços para escoamento inicial.

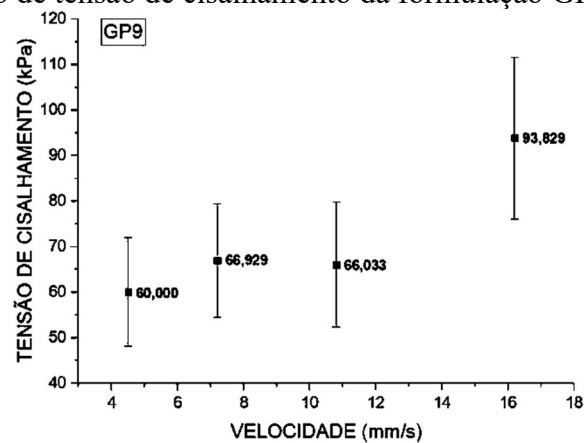
Tabela 16 – Valores calculados de σ para as formulações GP9, GP10 e GP11

	GP9	GP10	GP11
σ (kPa)	805,402 $\pm$ 211,858	2124,400 $\pm$ 501,078	489,420 $\pm$ 98,056

Fonte: produção do próprio autor

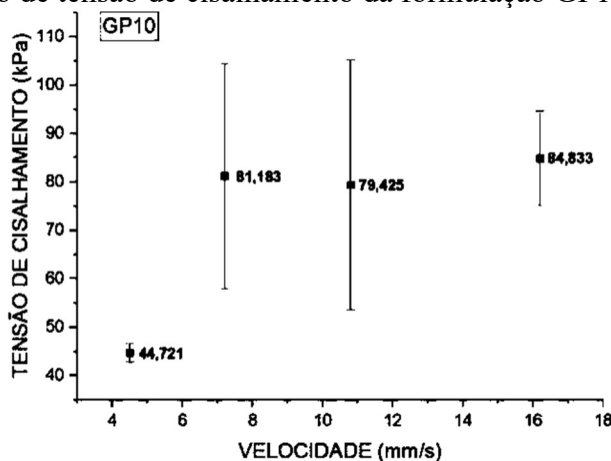
Para os mesmos materiais também foram plotados os valores totais da tensão de cisalhamento, expressos pelos termos $\tau_0 + \beta.V$ na Equação 16, em função das quatro velocidades de ensaio, resultando nos gráficos das Figuras 49, 50 e 51, os quais também demonstram um aumento na referida tensão com a elevação da velocidade, apesar de o comportamento pseudoplástico estar mais aparente na formulação GP11.

Figura 49 – Gráfico de tensão de cisalhamento da formulação GP9 versus velocidade



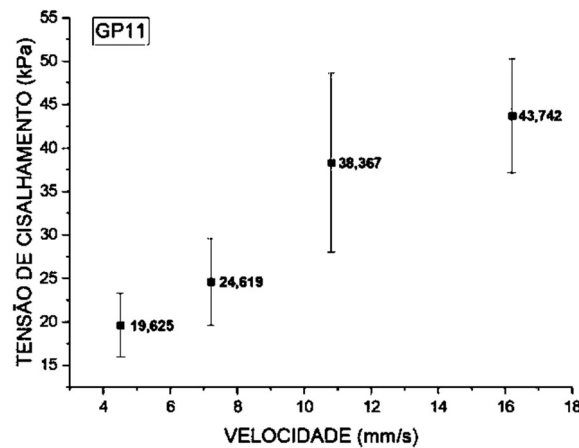
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 50 – Gráfico de tensão de cisalhamento da formulação GP10 versus velocidade



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 51 – Gráfico de tensão de cisalhamento da formulação GP11 versus velocidade



Fonte: Produção do próprio autor

5.1.5 Considerações sobre o geopolímero preparado com a formulação GP10

Para todas as outras formulações ensaiadas, os dados de pressão mínima em função da velocidade do extrudado e, também, em função das relações L/D puderam ser aproximados para uma relação linear, visto que os valores de R^2 foram todos acima de 0,6 (sendo que, conforme Apêndices B e C, a maioria ficou acima de 0,8). Porém, para a formulação GP10, os valores de R^2 foram muito baixos (entre 0,2 e 0,4) e os pontos nos gráficos das Figuras C5 e C6 do Apêndice C se mostraram bastante dispersos. Isso pode indicar que o modelo simplificado expresso pela Equação 2 não se encaixa perfeitamente para este geopolímero, podendo haver alguma dependência não linear com a velocidade. Barnes (2000) citou uma equação similar, porém, considerando um expoente “ m ” para a velocidade no termo referente à tensão de escoamento e um expoente “ n ” para a velocidade no termo referente à tensão de cisalhamento, resultando na Equação 21.

$$P = 2 (\sigma_0 + \alpha_1 \cdot V^m) \cdot \ln \left(\frac{D_0}{D} \right) + 4 \left(\frac{L}{D} \right) \cdot (\tau_0 + \beta_1 \cdot V^n) \quad (21)$$

Diante desta situação, para caracterizar a formulação GP10 de uma forma mais precisa, haveria a necessidade da realização de mais ensaios no reômetro extrusor, com um maior número de boquilhas de tamanhos diferentes e mais réplicas para cada boquilha, além de um tratamento matemático mais extenso, considerando regressões não lineares para se obterem os gráficos das pressões mínimas em função de V e de L/D . Mesmo assim, os valores a serem obtidos para as tensões de escoamento e cisalhamento, além das pressões totais em cada boquilha continuariam maiores do que os calculados para as formulações GP9 e GP11, já que,

durante os experimentos, tanto a máquina universal de ensaios quanto a impressora 3D realizaram esforços visivelmente superiores, o que continuaria levando à escolha de outra formulação ótima, em vez do GP10.

5.1.6 Geopolímeros preparados com a formulação GP11 com fibras de polipropileno

Encontrada a nova formulação ótima de forma experimental e utilizando-se o lote 2 de metacaulim, conforme será visto na seção 5.1.8, procedeu-se com a adição de fibras de polipropileno a esta massa, iniciando-se com 0,05% em massa de reforço, subindo até 0,25% em massa, totalizando cinco diferentes porcentagens.

As massas de geopolímero com reforço foram preparadas novamente para avaliação no reômetro extrusor e as respectivas nomenclaturas, definidas conforme o teor de fibra, foram GP11-0,05% F, GP11-0,10% F, GP11-0,15% F, GP11-0,20% F e GP11-0,25% F. Todos os mesmos procedimentos descritos na seção 3.3.3 foram realizados novamente e os gráficos com os dados se encontram no Apêndice D, exceto para as formulações com 10%, 15% e 20%, pois seu comportamento foi similar ao da formulação GP10, indicando que não se encaixariam perfeitamente no modelo simplificado pela Equação 2, o que levou à desconsideração destes geopolímeros para os testes de impressão 3D.

Para a obtenção das referidas formulações foram utilizadas as mesmas quantidades de reagentes descritas na Tabela 15 para o GP11, exceto pela adição dos teores de fibra de polipropileno, os quais se encontram relacionados na Tabela 17.

Tabela 17 – Quantidades de fibras de polipropileno para as formulações reforçadas

FORMULAÇÃO	QUANTIDADE (g)
GP11-0,05% F	0,375
GP11-0,10% F	0,750
GP11-0,15% F	1,125
GP11-0,20% F	1,500
GP11-0,25% F	1,875

Fonte: produção do próprio autor

Após o tratamento dos dados conforme orientação de Benbow *et al.* (1987) e Shen (2003), foram obtidos os valores de σ_0 , α , τ_0 , β e das respectivas pressões em cada boquilha para as formulações reforçadas com as fibras de polipropileno. Os resultados podem ser vistos na Tabela 18.

Tabela 18 – Valores de σ_0 , α , τ_0 , β e pressões para as formulações GP11 com fibras PP

	V (mm/s)	σ_0 (kPa)	α (kPa.s/mm)	τ_0 (kPa)	β (kPa.s/mm)	P_{B1} (kPa)	P_{B2} (kPa)	P_{B3} (kPa)
GP11-0,05% F	16,2	89,613 ± 1,138	2,375 ± 2,634	7,188 ± 2,663	2,302 ± 0,523	1478,322 ± 226,324	855,822 ± 137,224	388,947 ± 70,399
		89,613 ± 1,138	2,016 ± 1,268	7,188 ± 2,663	1,827 ± 0,175	1195,317 ± 89,100	728,183 ± 52,700	377,833 ± 25,400
	10,8	89,613 ± 1,138	4,292 ± 0,869	7,188 ± 2,663	1,594 ± 0,557	976,925 ± 114,925	624,925 ± 61,525	360,925 ± 21,475
		89,613 ± 1,138	3,004 ± 3,545	7,188 ± 2,663	2,387 ± 1,585	975,834 ± 175,501	610,605 ± 97,138	336,682 ± 38,366
	7,2	89,613 ± 1,138	4,292 ± 0,869	7,188 ± 2,663	1,594 ± 0,557	976,925 ± 114,925	624,925 ± 61,525	360,925 ± 21,475
		89,613 ± 1,138	3,004 ± 3,545	7,188 ± 2,663	2,387 ± 1,585	975,834 ± 175,501	610,605 ± 97,138	336,682 ± 38,366
	4,5	89,613 ± 1,138	3,004 ± 3,545	7,188 ± 2,663	2,387 ± 1,585	975,834 ± 175,501	610,605 ± 97,138	336,682 ± 38,366
		89,613 ± 1,138	3,004 ± 3,545	7,188 ± 2,663	2,387 ± 1,585	975,834 ± 175,501	610,605 ± 97,138	336,682 ± 38,366
	V (mm/s)	σ_0 (kPa)	α (kPa.s/mm)	τ_0 (kPa)	β (kPa.s/mm)	P_{B1} (kPa)	P_{B2} (kPa)	P_{B3} (kPa)
GP11-0,10% F	16,2	95,234 ± 28,530	3,766 ± 0,628	3,150 ± 1,250	0,213 ± 0,090	640,429 ± 85,916	513,129 ± 64,217	417,655 ± 47,943
		95,234 ± 28,530	3,798 ± 0,181	3,150 ± 1,250	0,212 ± 0,195	560,680 ± 87,163	446,778 ± 60,328	361,352 ± 40,202
	10,8	95,234 ± 28,530	3,885 ± 1,934	3,150 ± 1,250	0,215 ± 0,186	509,137 ± 88,020	413,246 ± 67,329	341,327 ± 51,811
		95,234 ± 28,530	3,641 ± 1,204	3,150 ± 1,250	0,209 ± 0,086	439,675 ± 63,491	361,109 ± 50,392	302,184 ± 40,568
	7,2	95,234 ± 28,530	3,885 ± 1,934	3,150 ± 1,250	0,215 ± 0,186	509,137 ± 88,020	413,246 ± 67,329	341,327 ± 51,811
		95,234 ± 28,530	3,641 ± 1,204	3,150 ± 1,250	0,209 ± 0,086	439,675 ± 63,491	361,109 ± 50,392	302,184 ± 40,568
	4,5	95,234 ± 28,530	3,641 ± 1,204	3,150 ± 1,250	0,209 ± 0,086	439,675 ± 63,491	361,109 ± 50,392	302,184 ± 40,568
		95,234 ± 28,530	3,641 ± 1,204	3,150 ± 1,250	0,209 ± 0,086	439,675 ± 63,491	361,109 ± 50,392	302,184 ± 40,568
	V (mm/s)	σ_0 (kPa)	α (kPa.s/mm)	τ_0 (kPa)	β (kPa.s/mm)	P_{B1} (kPa)	P_{B2} (kPa)	P_{B3} (kPa)
GP11-0,15% F	16,2	158,109 ± 25,418	4,281 ± 0,839	4,358 ± 0,0960	0,338 ± 0,165	915,499 ± 101,066	729,061 ± 71,961	589,233 ± 50,133
		158,109 ± 25,418	5,129 ± 3,126	4,358 ± 0,0960	0,361 ± 0,148	839,337 ± 105,970	686,726 ± 85,493	572,268 ± 70,135
	10,8	158,109 ± 25,418	4,659 ± 1,184	4,358 ± 0,0960	0,337 ± 0,142	707,211 ± 69,044	582,800 ± 53,166	489,492 ± 41,258
		158,109 ± 25,418	3,661 ± 1,648	4,358 ± 0,0960	0,269 ± 0,092	619,760 ± 58,027	519,716 ± 47,049	444,683 ± 38,816
	7,2	158,109 ± 25,418	4,659 ± 1,184	4,358 ± 0,0960	0,337 ± 0,142	707,211 ± 69,044	582,800 ± 53,166	489,492 ± 41,258
		158,109 ± 25,418	3,661 ± 1,648	4,358 ± 0,0960	0,269 ± 0,092	619,760 ± 58,027	519,716 ± 47,049	444,683 ± 38,816
	4,5	158,109 ± 25,418	3,661 ± 1,648	4,358 ± 0,0960	0,269 ± 0,092	619,760 ± 58,027	519,716 ± 47,049	444,683 ± 38,816
		158,109 ± 25,418	3,661 ± 1,648	4,358 ± 0,0960	0,269 ± 0,092	619,760 ± 58,027	519,716 ± 47,049	444,683 ± 38,816
	V (mm/s)	σ_0 (kPa)	α (kPa.s/mm)	τ_0 (kPa)	β (kPa.s/mm)	P_{B1} (kPa)	P_{B2} (kPa)	P_{B3} (kPa)
GP11-0,20% F	16,2	127,616 ± 18,949	-0,535 ± 0,451	3,833 ± 1,098	0,506 ± 0,065	709,514 ± 63,347	499,858 ± 46,092	342,617 ± 33,150
		127,616 ± 18,949	-0,559 ± 0,400	3,833 ± 1,098	0,642 ± 0,064	665,935 ± 54,269	479,318 ± 39,918	339,355 ± 29,155
	10,8	127,616 ± 18,949	1,591 ± 0,186	3,833 ± 1,098	0,399 ± 0,048	565,678 ± 45,445	446,769 ± 33,869	357,587 ± 25,187
		127,616 ± 18,949	-2,643 ± 1,457	3,833 ± 1,098	0,572 ± 0,134	514,595 ± 55,262	398,441 ± 41,641	311,325 ± 31,425
	7,2	127,616 ± 18,949	1,591 ± 0,186	3,833 ± 1,098	0,399 ± 0,048	565,678 ± 45,445	446,769 ± 33,869	357,587 ± 25,187
		127,616 ± 18,949	-2,643 ± 1,457	3,833 ± 1,098	0,572 ± 0,134	514,595 ± 55,262	398,441 ± 41,641	311,325 ± 31,425
	4,5	127,616 ± 18,949	-2,643 ± 1,457	3,833 ± 1,098	0,572 ± 0,134	514,595 ± 55,262	398,441 ± 41,641	311,325 ± 31,425
		127,616 ± 18,949	-2,643 ± 1,457	3,833 ± 1,098	0,572 ± 0,134	514,595 ± 55,262	398,441 ± 41,641	311,325 ± 31,425
	V (mm/s)	σ_0 (kPa)	α (kPa.s/mm)	τ_0 (kPa)	β (kPa.s/mm)	P_{B1} (kPa)	P_{B2} (kPa)	P_{B3} (kPa)
GP11-0,25% F	16,2	101,294 ± 27,874	3,372 ± 0,804	2,442 ± 11,748	0,242 ± 0,059	634,354 ± 88,287	510,944 ± 66,610	418,386 ± 50,353
		101,294 ± 27,874	5,412 ± 2,325	2,442 ± 11,748	0,225 ± 0,030	598,119 ± 91,386	503,665 ± 74,799	432,825 ± 62,359
	10,8	101,294 ± 27,874	4,111 ± 0,544	2,442 ± 11,748	0,212 ± 0,064	484,852 ± 70,318	403,689 ± 52,622	342,816 ± 39,350
		101,294 ± 27,874	2,056 ± 0,049	2,442 ± 11,748	0,313 ± 0,049	428,461 ± 62,361	351,112 ± 46,612	293,101 ± 34,801
	7,2	101,294 ± 27,874	4,111 ± 0,544	2,442 ± 11,748	0,212 ± 0,064	484,852 ± 70,318	403,689 ± 52,622	342,816 ± 39,350
		101,294 ± 27,874	2,056 ± 0,049	2,442 ± 11,748	0,313 ± 0,049	428,461 ± 62,361	351,112 ± 46,612	293,101 ± 34,801
	4,5	101,294 ± 27,874	2,056 ± 0,049	2,442 ± 11,748	0,313 ± 0,049	428,461 ± 62,361	351,112 ± 46,612	293,101 ± 34,801
		101,294 ± 27,874	2,056 ± 0,049	2,442 ± 11,748	0,313 ± 0,049	428,461 ± 62,361	351,112 ± 46,612	293,101 ± 34,801

Fonte: Produção do próprio autor

As tensões de escoamento, expressas pelos termos $\sigma_0 + \alpha.V$ na Equação 12, foram calculadas para os extrudados de GP11 com cada um dos teores de fibra avaliados a uma velocidade de 16,2 mm/s, encontrando-se os valores da Tabela 19.

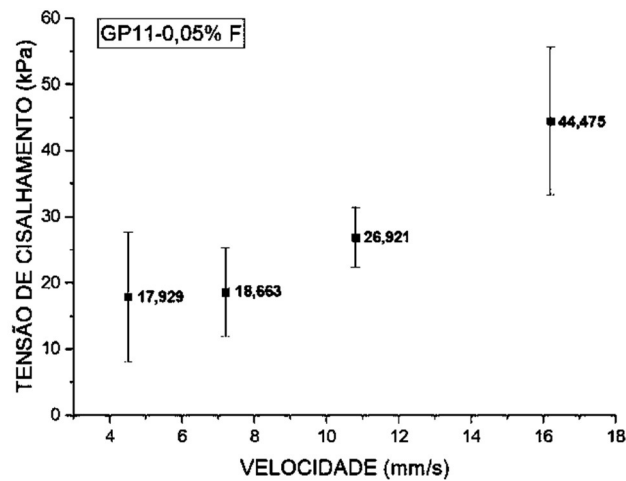
Tabela 19 – Valores calculados de σ para as formulações GP11 com fibras PP

	GP11-0,05% F	GP11-0,10% F	GP11-0,15% F	GP11-0,20% F	GP11-0,25% F
σ (kPa)	128,093 $\pm$ 43,805	156,250 $\pm$ 38,702	227,454 $\pm$ 39,010	118,953 $\pm$ 26,248	155,924 $\pm$ 40,901

Fonte: produção do próprio autor

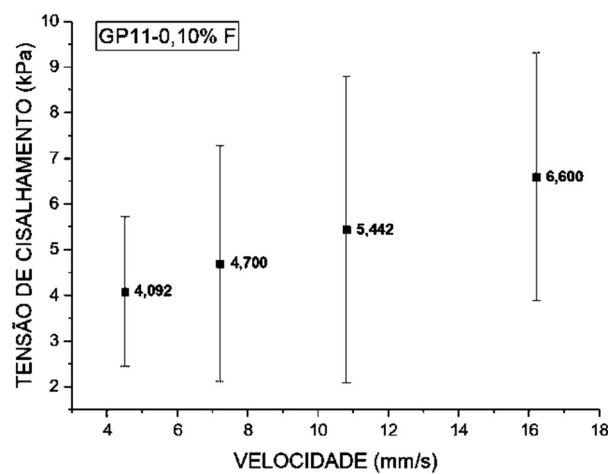
Para os mesmos materiais também foram plotados os valores totais da tensão de cisalhamento, expressos pelos termos $\tau_0 + \beta.V$ na Equação 16, em função das quatro velocidades de ensaio, resultando nos gráficos das Figuras 52, 53, 54, 55 e 56.

Figura 52 – Gráfico de tensão de cisalhamento da formulação GP11-0,05% F em função da velocidade de extrusão



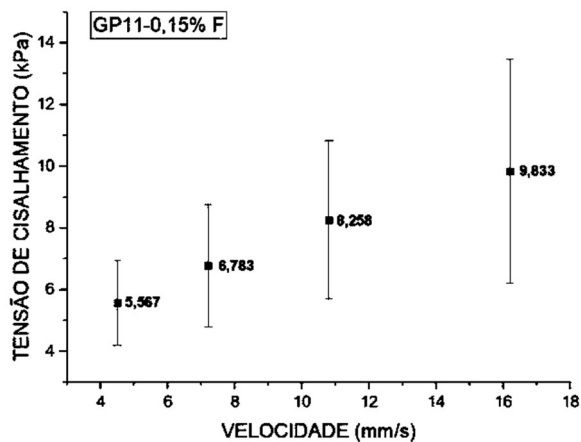
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 53 – Valores de tensão de cisalhamento da formulação GP11-0,10% F em função da velocidade de extrusão



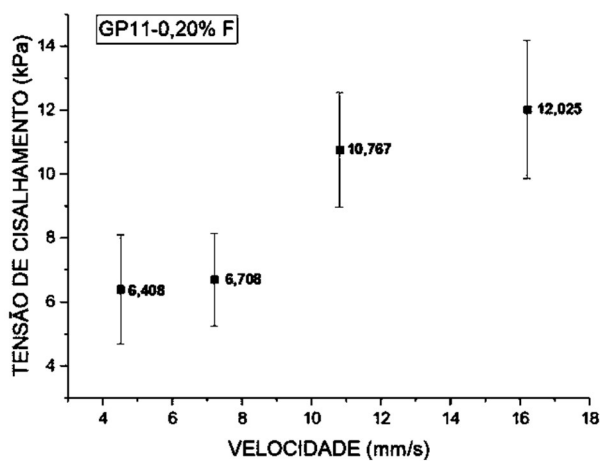
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 54 – Valores de tensão de cisalhamento da formulação GP11-0,15% F em função da velocidade de extrusão



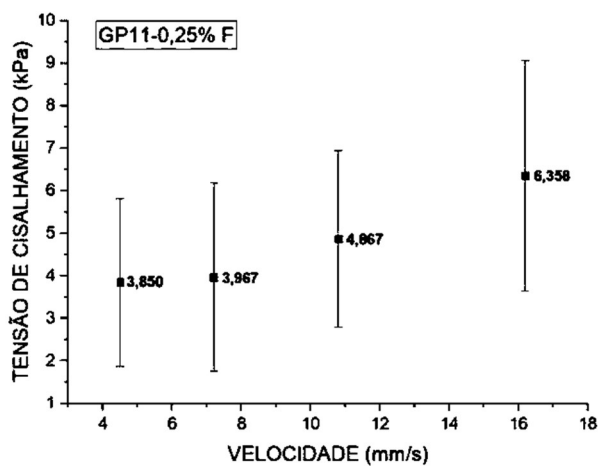
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 55 – Gráfico de tensão de cisalhamento da formulação GP11-0,20% F em função da velocidade de extrusão



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 56 – Gráfico de tensão de cisalhamento da formulação GP11-0,25% F em função da velocidade de extrusão



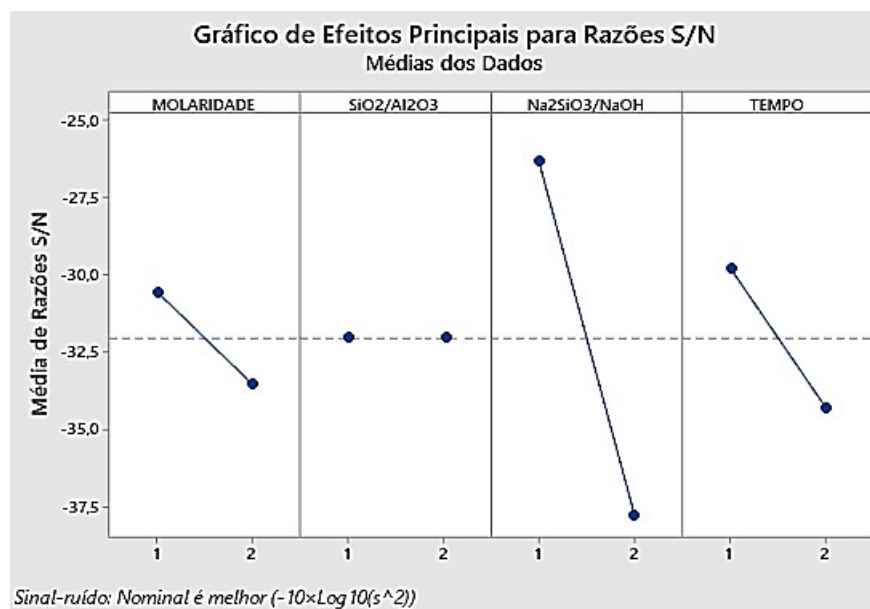
Fonte: Produção do próprio autor

Todos os geopolímeros preparados com fibras de polipropileno exibiram aumento na tensão de cisalhamento de acordo com o aumento na taxa de cisalhamento, porém, com resultados estatisticamente próximos. Apesar disso, as formulações com 0,05% e 0,25% de reforço com as referidas fibras demonstraram graficamente um comportamento que poderia ser aproximado para o de um fluido dilatante. Contudo, com o alto desvio padrão, tal informação não pode ser confirmada sem a realização de mais ensaios com um maior número de boquilhas e de réplicas. Conforme será visto na seção 5.2.4, tais formulações foram adequadas para a impressão 3D, demonstrando na prática que a pasta não se comportou de forma dilatante, mas sim, pseudoplástica.

5.1.7 Determinação da formulação ótima de geopolímero utilizando-se do lote 1 de metacaulim

Para se determinar qual ou quais as possíveis formulações adequadas para impressão 3D, o programa Minitab® foi utilizado e a abordagem usando razão sinal/ruído (S/N) escolhida foi do tipo “nominal é melhor” para analisar os resultados na matriz L8 de Taguchi. A Figura 57 mostra um gráfico com os efeitos das razões S/N para as formulações estudadas.

Figura 57 – Gráfico dos efeitos das razões S/N das formulações



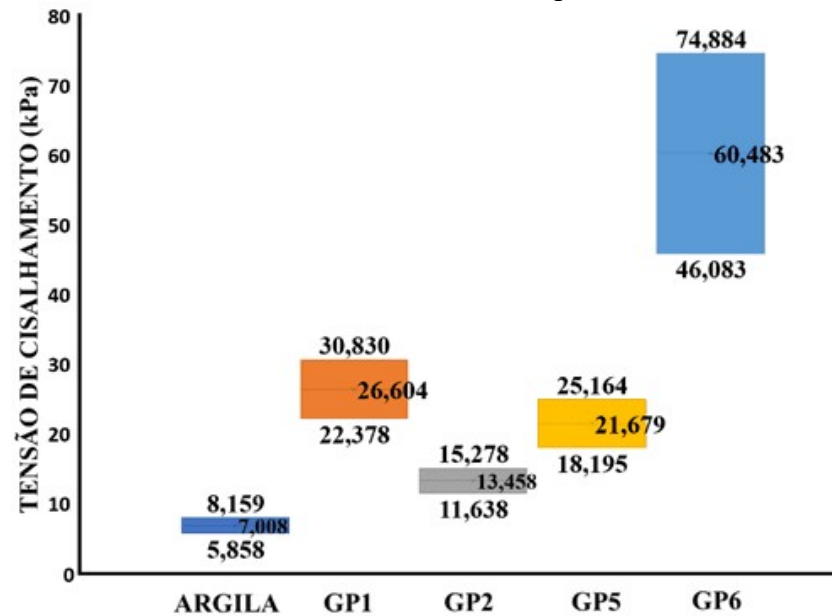
Fonte: Produção do próprio autor

Verificou-se, portanto, que o ajuste dos fatores no nível baixo foi o que mais surtiu o efeito desejado, com exceção do segundo fator. Diante deste resultado, a molaridade, a razão

molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a razão mássica $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ e o tempo selecionados para a formulação ótima foram os da condição experimental da formulação GP1.

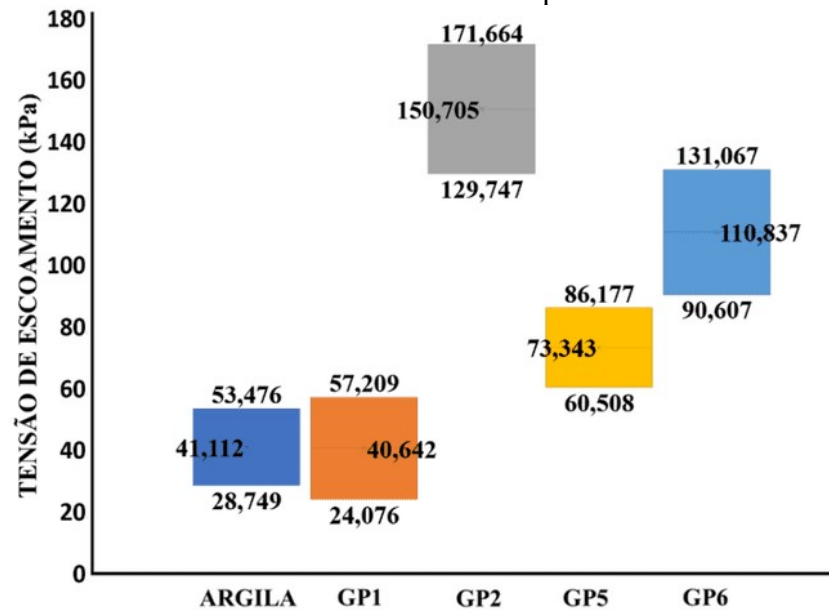
Além da análise pelo Minitab®, foram plotados os valores calculados para as tensões de cisalhamento (Figura 58) e de escoamento (Figura 59) em relação aos seus respectivos materiais para a velocidade de 16,2 mm/s.

Figura 58 – Gráfico da tensão de cisalhamento para cada material ensaiado



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 59 – Gráfico da tensão de escoamento para cada material ensaiado



Fonte: Produção do próprio autor

Avaliando-se as tensões de cisalhamento, os materiais que mais se aproximaram do comportamento da argila foram os geopolímeros GP2 e GP5, porém, ao analisar suas respectivas tensões de escoamento, verificou-se que estas formulações apresentaram valores mais elevados, o que exigiria um maior esforço inicial. O geopolímero preparado com a formulação GP1, apesar de ter uma tensão de cisalhamento ligeiramente acima daquela apresentada pela formulação GP5, possui tensão de escoamento totalmente equiparável à da argila de testes. No cálculo das pressões médias em cada boquilha, portanto, foi possível notar que os valores totais das pressões para a formulação GP1 na velocidade de 16,2 mm/s foram os menores dentre todos os geopolímeros preparados até este momento, conforme explicitado na Tabela 20.

Tabela 20 – Valores das pressões totais calculadas para a argila, GP1, GP2, GP5 e GP6 na velocidade de 16,2 mm/s

Material	P_{B1} (kPa)	P_{B2} (kPa)	P_{B3} (kPa)
ARGILA	334,827 ± 20,227	219,372 ± 16,905	132,780 ± 14,413
GP1	854,822 ± 85,811	462,960 ± 52,005	169,065 ± 26,651
GP2	813,947 ± 52,147	584,053 ± 37,586	411,632 ± 26,665
GP5	924,738 ± 69,854	549,994 ± 41,977	268,936 ± 21,069
GP6	2431,632 ± 252,632	1348,695 ± 137,428	536,492 ± 51,026

Fonte: Produção do próprio autor

A Tabela 11 também mostra o mesmo comportamento das pressões para todas as velocidades de extrusão mais baixas. Portanto, o material obtido através do preparo da formulação GP1 realmente se confirmou como o mais propício a seguir com a execução dos testes na impressora 3D.

Após o primeiro teste de impressão com o GP1, ficou evidente a necessidade de se reduzir a molaridade da solução ativadora, conforme será visto mais detalhadamente na seção 5.2.2. A variação da formulação GP1 que foi capaz de ser impressa foi a GP1-4,75 M, com a solução ativadora cuja concentração molar era de 4,75 M. Diante disso, a nova formulação foi ensaiada no reômetro extrusor e os seus resultados foram comparados com os da argila de referência e com os do GP1. A Tabela 21 mostra uma comparação entre as pressões calculadas para uma velocidade de extrusão 16,2 mm/s da argila de referência, do geopolímero GP1 original e do GP1-4,75 M, evidenciando a influência do teor de água na geopolimerização, conforme Sagoe-Crentsil e Weng (2007), Ghazy *et al.* (2022) e Souayfan *et al.* (2023).

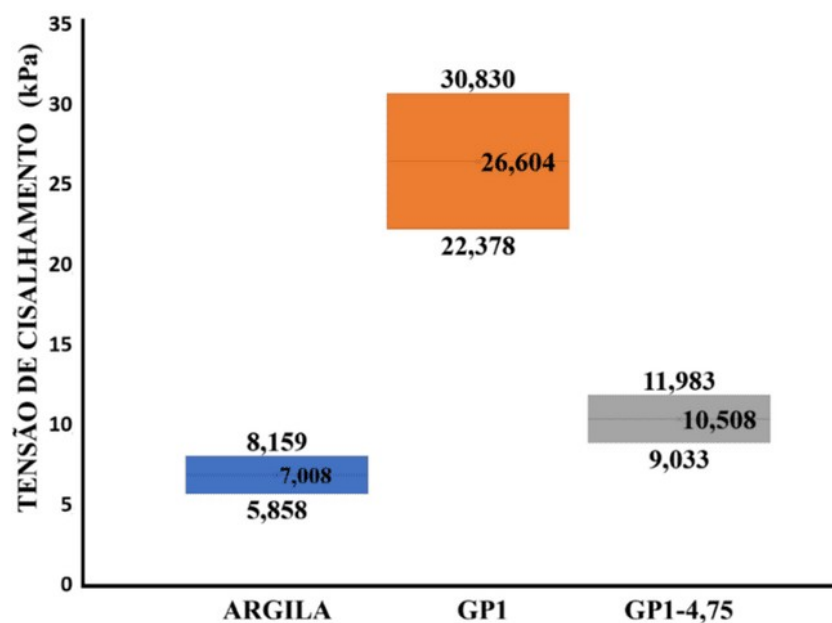
Tabela 21 – Valores das pressões totais calculadas para a argila, GP1 e GP1-4,75 M na velocidade de 16,2 mm/s

Material	P _{B1} (kPa)	P _{B2} (kPa)	P _{B3} (kPa)
ARGILA	334,827 ± 20,227	219,372 ± 16,905	132,780 ± 14,413
GP1	854,822 ± 85,811	462,960 ± 52,005	169,065 ± 26,651
GP1-4,75 M	400,766 ± 36,800	244,432 ± 25,000	127,182 ± 16,150

Fonte: Produção do próprio autor

As Figuras 60 e 61 mostram, respectivamente, a comparação das tensões de cisalhamento e de escoamento entre a argila de referência, o geopolímero com a formulação GP1 e o geopolímero com a formulação GP1 ativada a 4,75 M (GP1-4,75 M).

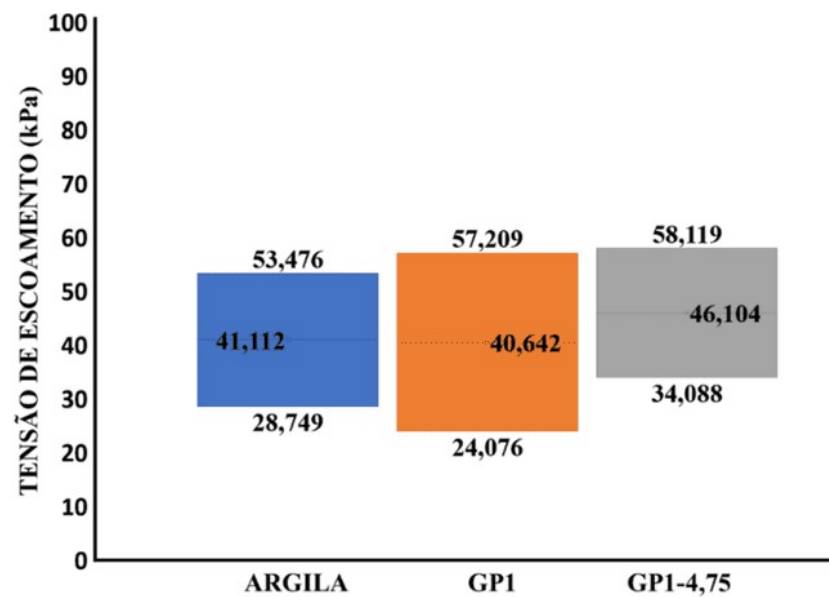
Figura 60 – Gráfico da tensão de cisalhamento para a argila e para as formulações GP1 e GP1-4,75 M



Fonte: Produção do próprio autor

Novamente, pela diferença entre as tensões de cisalhamento, fica evidente a menor resistência ao escoamento da formulação GP1-4,75 M devido ao maior teor de água em relação ao geopolímero preparado com a formulação GP1.

Figura 61 – Gráfico da tensão de escoamento para a argila e para as formulações GP1 e GP1-4,75 M



Fonte: Produção do próprio autor

Com isso, ficou evidente que a tensão de cisalhamento do geopolímero foi a mais afetada pela molaridade da solução e a nova formulação obtida (GP1-4,75 M) realmente se confirmou como a melhor, dentre as variações ensaiadas, para impressão.

5.1.8 Determinação da formulação ótima de geopolímero utilizando-se do lote 2 de metacaulim com e sem o reforço de fibras de polipropileno

Através das análises dos dados obtidos com os ensaios reológicos das formulações GP9, GP10 e GP11, pôde-se notar que os cálculos das pressões médias em cada boquilha para todas as velocidades de ensaio resultaram nos menores valores para o GP11, valores intermediários para o GP9 e os maiores valores para o GP10, exatamente conforme observado durante os testes de impressão descritos na seção 5.2.3 e conforme explicitado na Tabela 22, salientando-se o fato de que todas as formulações produzidas com o segundo lote de metacaulim apresentaram tensões de escoamento muito acima dos valores calculados para a argila de referência, exigindo um aumento da pressão no sistema de ar comprimido durante os testes de impressão 3D, que era de 4 bar para a argila e chegou até 11 bar para estes novos geopolímeros.

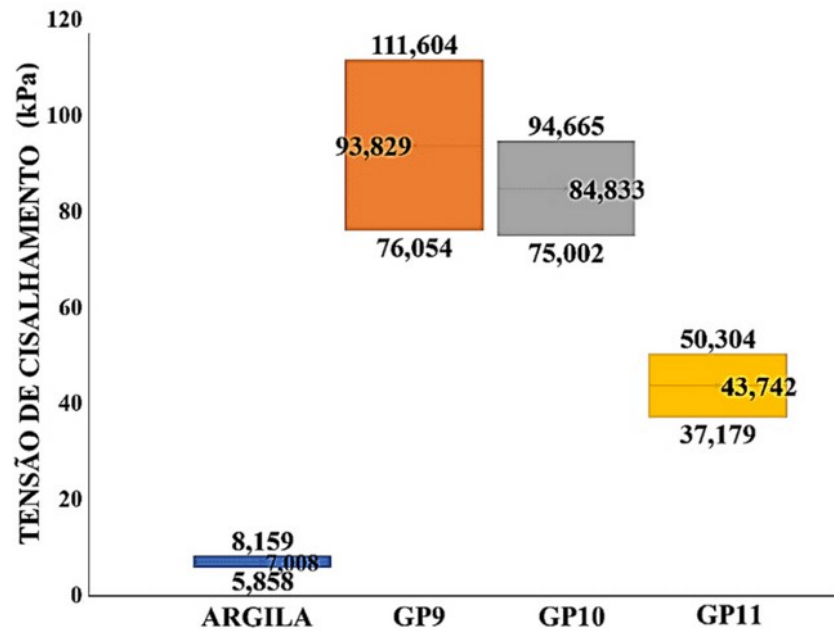
Tabela 22 – Valores das pressões calculadas para a argila e as formulações GP9, GP10 e GP11 com o segundo lote de metacaulim para todas as velocidades nas três boquilhas

Material	P_{B1} (kPa)	P_{B2} (kPa)	P_{B3} (kPa)
V = 16,2 mm/s			
ARGILA	334,827 ± 20,227	219,372 ± 16,905	132,780 ± 14,413
GP9	5289,333 ± 517,150	3645,867 ± 374,950	2413,267 ± 268,300
GP10	8090,248 ± 707,798	6654,261 ± 629,144	5577,270 ± 570,154
GP11	2687,825 ± 212,725	1935,458 ± 160,225	1371,183 ± 120,850
V = 10,8 mm/s			
ARGILA	332,680 ± 26,446	224,534 ± 18,168	143,425 ± 11,959
GP9	3835,200 ± 390,500	2669,167 ± 281,000	1794,642 ± 198,875
GP10	7642,063 ± 836,430	6164,743 ± 629,910	5056,753 ± 475,020
GP11	2301,293 ± 79,660	1715,259 ± 107,492	1275,734 ± 128,367
V = 7,2 mm/s			
ARGILA	298,918 ± 33,084	191,490 ± 22,190	110,919 ± 14,019
GP9	3600,067 ± 365,700	2429,300 ± 265,800	1551,225 ± 190,875
GP10	6952,105 ± 771,605	5467,507 ± 585,940	4354,058 ± 446,691
GP11	1930,701 ± 175,200	1496,901 ± 135,300	1171,550 ± 105,375
V = 4,5 mm/s			
ARGILA	252,340 ± 23,640	162,902 ± 15,802	95,824 ± 9,924
GP9	3305,800 ± 344,650	2249,800 ± 248,650	1457,800 ± 176,650
GP10	6478,665 ± 456,665	5747,632 ± 441,165	5199,357 ± 429,540
GP11	1716,975 ± 179,025	1373,638 ± 149,688	1116,134 ± 127,684

Fonte: Produção do próprio autor

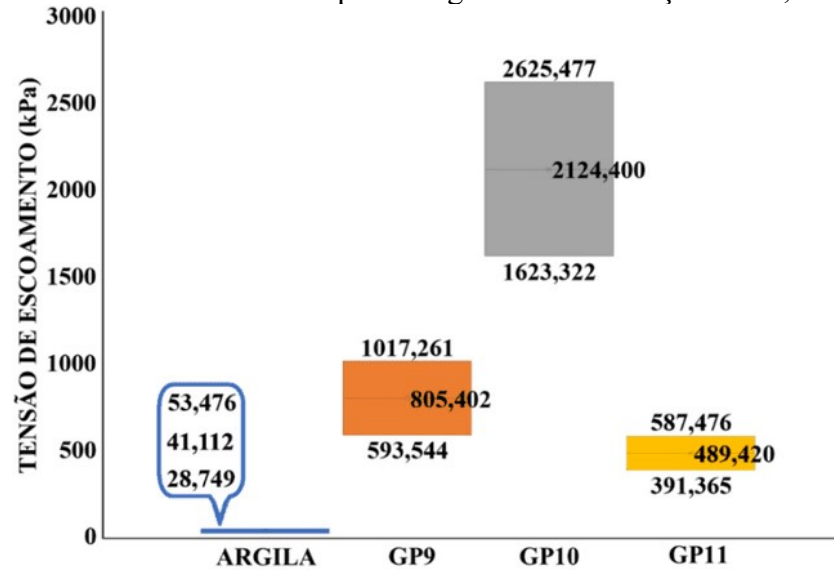
Da mesma forma como realizado na seção 5.1.7, também foram plotados, juntamente dos seus desvios, os valores calculados para as tensões de cisalhamento e de escoamento (Figuras 62 e 63, respectivamente) em relação aos seus correspondentes materiais para uma velocidade de extrusão de 16,2 mm/s.

Figura 62 – Gráfico de tensão de cisalhamento para a argila e as formulações GP9, GP10 e GP11



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 63 – Tensão de escoamento para a argila e as formulações GP9, GP10 e GP11



Fonte: Produção do próprio autor

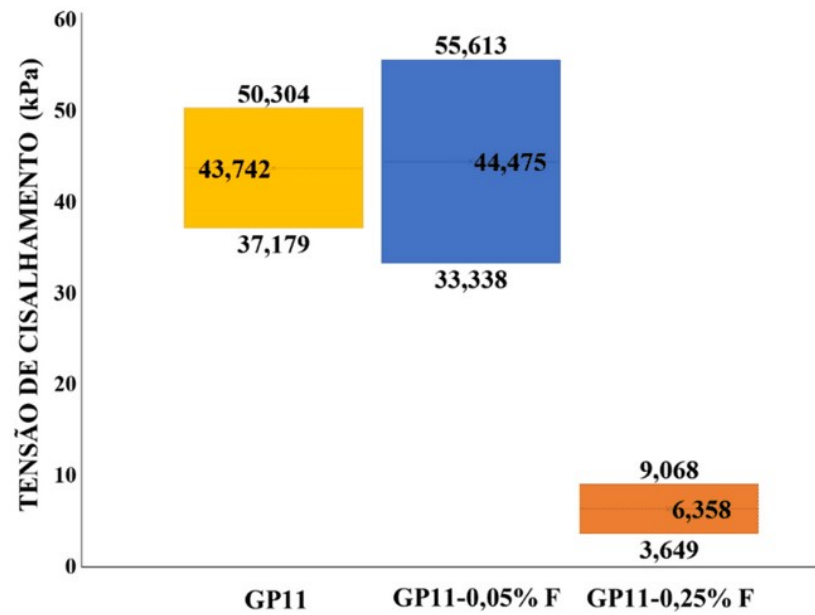
Portanto, o material obtido com o preparo da formulação GP11, apesar do menor teor de água, realmente se confirmou como o mais propício a seguir com a execução dos testes na impressora 3D, fato que já se comprovou com os resultados apresentados na seção 5.2.3, apesar da grande diferença em relação à argila de referência e, também, em relação ao GP1-4,75 M do primeiro lote de metacaulim. O menor teor de água do GP11, resultando em maior molaridade em relação ao GP1-4,75 M, explica o aumento nas pressões exigidas para os processos de extrusão no reômetro e de impressão 3D. Porém, mesmo que o teor de água seja inferior aos do GP9 e GP10, estes não se mostraram adequados aos referidos processos, provavelmente por conta da influência dos maiores teores de plastificante e surfactante utilizados no GP11, conforme Tabela 14 da seção 5.1.4.

Após a escolha da formulação GP11 para receber o reforço das fibras de polipropileno, os dados reológicos referentes às formulações com 0,10%, 0,15% e 0,20% de fibras apresentaram comportamento semelhante ao da formulação GP10, ou seja, a aproximação linear não se mostrou adequada para o tratamento adotado. Porém, as formulações definidas por GP11-0,05% F e GP11-0,25% F apresentaram valores de R^2 acima de 0,6 (sendo a maioria acima de 0,8). Logo, estas duas formulações foram selecionadas para serem submetidas aos testes na impressora 3D.

Um fato importante foi a notável queda na pressão exigida para a extrusão da pasta de geopolímero preparada a partir da formulação GP11 com as fibras de polipropileno, em comparação com a mesma formulação sem o reforço (GP11), conforme ilustrado nas Figuras 64 e 65, as quais comparam as tensões de cisalhamento e de escoamento entre os referidos materiais, contrariando as expectativas conforme pesquisa de Li *et al.* (2005).

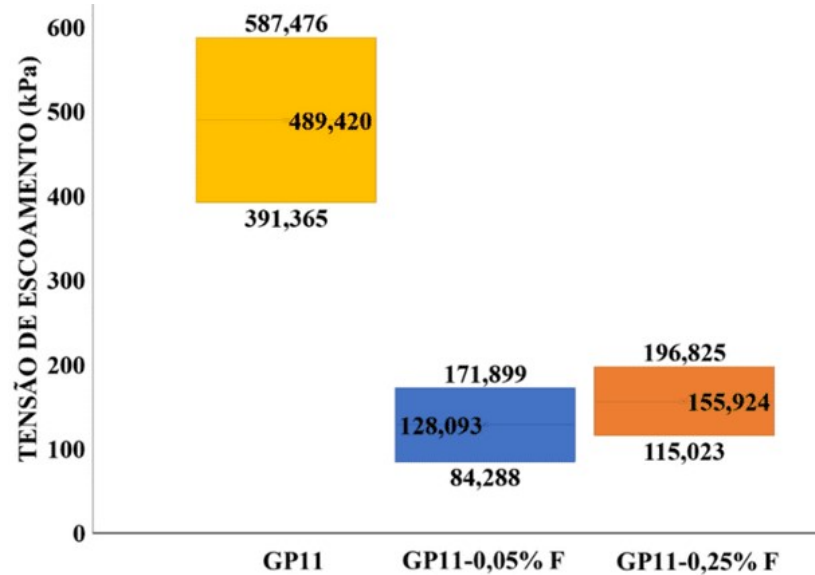
As tensões de escoamento mais baixas (tanto com 0,05% quanto 0,25% em massa de fibras) indicariam a possibilidade de se utilizar uma pressão menor que 10 bar no sistema de ar comprimido da impressora. A tensão de cisalhamento da formulação GP11-0,05% F se mostrou bem próxima da tensão de cisalhamento da formulação GP11 original, porém, esta mesma propriedade exibiu um valor bem abaixo para o GP11-0,25% F. Isso poderia indicar que o geopolímero produzido com esta formulação escoaria com mais facilidade através da mangueira até o cabeçote de extrusão.

Figura 64 – Gráfico para comparação das tensões de cisalhamento das formulações GP11, GP11-0,05% F e GP11-0,25% F



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 65 – Gráfico para comparação das tensões de escoamento das formulações GP11, GP11-0,05% F e GP11-0,25% F



Fonte: Produção do próprio autor

A Tabela 23 mostra uma comparação entre as pressões calculadas para uma velocidade de extrusão de 16,2 mm/s para o GP11, a formulação GP11-0,05% F e para o GP11-0,025% F.

Tabela 23 – Valores das pressões totais calculadas para as formulações obtidas com GP11, GP11-0,05% F e GP11-0,25% F na velocidade de 16,2 mm/s

Material	P_{B1} (kPa)	P_{B2} (kPa)	P_{B3} (kPa)
GP11	2687,825 ± 212,725	1935,458 ± 160,225	1371,183 ± 120,850
GP11-0,05% F	1930,971 ± 226,324	1130,271 ± 137,224	529,746 ± 70,399
GP11-0,25% F	634,349 ± 88,286	510,939 ± 66,610	418,382 ± 50,353

Fonte: Produção do próprio autor

Diante disso, o geopolímero preparado conforme GP11-0,25% F foi selecionado como possível formulação ótima com o reforço das fibras de polipropileno, apesar de que a pasta do GP11-0,05% F apresentou resultados de pressão que também indicariam uma possibilidade de aplicação na impressora 3D para materiais cerâmicos.

5.2 TESTES DE IMPRESSÃO 3D

5.2.1 Testes iniciais de impressão com argila

A argila fornecida pela Duracer, além dos ensaios reológicos para obtenção dos parâmetros de referência, foi utilizada apenas para os testes inaugurais da impressora 3D, a fim de verificar e garantir o seu correto funcionamento. Foram realizados ajustes nos parafusos dos braços de impressão e vários procedimentos de calibração previamente programados no sistema. Desta forma, ficou garantido o correto nivelamento do cabeçote de impressão juntamente do bico extrusor. Para consolidar os testes iniciais, foram configurados no programa Ultimaker Cura[®] uma pequena peça cilíndrica com dimensões de 15 mm de diâmetro por 15 mm de altura, além de um vaso decorativo cujo arquivo foi também fornecido pelo fabricante da impressora. Para que as impressões ocorressem sem percalços, a pressão no sistema de ar comprimido foi ajustada para 4 bar por recomendação do fabricante para a argila com 34% de umidade. Excetuando-se pressão, todos os outros parâmetros descritos na seção de Materiais e Métodos foram mantidos, como o fluxo de material, altura de camada e velocidade do cabeçote. Com isso, foram produzidos os referidos elementos, conforme ilustrado nas Figuras 66 (a) e 66 (b).

Figura 66 – Fotos do cilindro (a) e do vaso decorativo (b) em argila impressos em 3D



Fonte: Produção do próprio autor

5.2.2 Testes de impressão com geopolímero (primeiro lote de metacaulim)

Conforme verificado na seção 5.1.7, a formulação GP1 de geopolímero se mostrou como a mais forte candidata ao processo de impressão 3D. Logo, foi preparada uma amostra desta massa de acordo com os dados da Tabela 24.

Tabela 24 – Parâmetros de preparo da formulação GP1 do geopolímero para impressão

Componentes	Quantidade (g)
Metacaulim	400,000
NaOH	19,700
Na ₂ SiO ₃	220,464
H ₂ O	69,708
HPMC	6,000
ADVA	10,740

Fonte: Produção do próprio autor

A relação entre as massas de ativador alcalino e metacaulim (AA/MK) ficou em 0,78 e o teor de água na formulação resultou em 28,22%.

Diante dos resultados de pressão expostos na Tabela 20, a fim de trabalhar com a formulação GP1 de geopolímero na impressora, foi ajustada a pressão no sistema de ar comprimido para 7 bar, por conta da maior tensão de escoamento verificada em comparação com a argila de referência.

O reservatório pneumático foi então preenchido com a massa geopolimérica preparada e, logo após a conexão com as mangueiras, a válvula reguladora de pressão foi aberta, dando

início ao escoamento da massa contida no interior do cilindro para a mangueira conectada ao cabeçote de extrusão. O fluxo de material se apresentou bem mais lento do que o observado durante a impressão com a argila de referência, chegando a parar totalmente ao percorrer menos da metade do comprimento da mangueira. A pressão foi então elevada até 10 bar, fazendo com que o geopolímero se deslocasse por mais alguns centímetros, porém, parou novamente antes de chegar no cabeçote de extrusão, indicando uma possível falta de água.

Frente a esta situação, o primeiro teste de impressão com geopolímero foi interrompido. Todo o equipamento foi esvaziado, higienizado e lubrificado novamente e uma nova pasta geopolimérica foi preparada, porém, com um adicional de água, para ajustar levemente a molaridade, sem modificar os outros parâmetros relacionados aos conteúdos de SiO_2 , NaOH e Al_2O_3 . A quantidade adicional de água foi o suficiente para abaixar a concentração molar da solução alcalina de 5 M para 4,5 M e todas as outras quantidades foram mantidas. A nova relação entre as massas de ativador alcalino e metacaulim (AA/MK) ficou em 0,84 e o teor de água na formulação resultou em 31,10%.

Com a nova formulação de geopolímero GP1 preparada com a quantidade adicional de água, a qual foi de 6g extras para cada 100g de metacaulim, preencheu-se novamente o reservatório pneumático e deu-se início a mais um teste de impressão, com a pressão ajustada para 7 bar novamente. O resultado do fluxo de material ao longo da mangueira foi satisfatório, ocorrendo sem interrupções. Porém, ao chegar no cabeçote extrusor e iniciar a impressão, o geopolímero não demonstrou sustentação do peso das próprias camadas e se espalhou pela base, indicando um possível excesso de água e levando a uma nova interrupção do teste.

Para um novo teste de impressão, considerou-se, portanto, um geopolímero preparado com base na formulação GP1, mas com molaridade intermediária entre as duas ensaiadas, ou seja, adotou-se concentração molar da solução alcalina com valor de 4,75 M. Novamente, todos os outros parâmetros da referida formulação foram mantidos, alterando-se apenas o teor de água, que ficou agora em 29,40%, levando à alteração da relação entre ativador alcalino e metacaulim para 0,81. O novo adicional de água em relação à formulação GP1 original foi de 3 g para cada 100 g de metacaulim, reduzindo a molaridade da solução alcalina de 5 M para 4,75 M. Com isso, a nova massa obtida (GP1-4,75 M) foi inserida no reservatório pneumático, o qual havia sido previamente descontaminado e lubrificado novamente, para o terceiro teste de impressão com geopolímero. A pressão no sistema continuou ajustada em 7 bar e o material fluiu sem percalços ao longo da mangueira até o cabeçote de extrusão. Durante a impressão, as camadas depositadas na superfície demonstraram excelente consistência e suportaram o peso de todas as

camadas subsequentes, o que permitiu a conclusão do teste, produzindo a amostra cilíndrica com diâmetro de 35 mm e altura de 70 mm, conforme ilustrado na Figura 67.

Figura 67 – Amostra cilíndrica impressa em 3D com a formulação GP1-4,75 M



Fonte: Produção do próprio autor

As diferenças verificadas no comportamento reológico por conta das variações na molaridade das soluções ativadoras estão de acordo com os trabalhos de Ghazy *et al.* (2022) e Souayfan *et al.* (2023), os quais relataram que a reologia do geopolímero pode ser afetada pela porcentagem de água na solução. Quanto maior a quantidade de água, mais tempo o material permanece no estado fresco.

Diante do sucesso da impressão 3D com a formulação GP1-4,75 M, avaliou-se reologicamente a nova massa através dos mesmos procedimentos realizados anteriormente com o reômetro extrusor, conforme se verifica nos resultados já apresentados na seção 5.1.3.

5.2.3 Testes de impressão com geopolímero (segundo lote de metacaulim)

O primeiro lote de metacaulim utilizado para todos os ensaios realizados até o momento estava disponível em uma quantidade limitada, impossibilitando a continuidade dos experimentos. Ou seja, logo após os ensaios reológicos com a formulação GP1-4,75 M, a quantidade de metacaulim restante já não era mais suficiente para reproduzir as impressões ou realizar mais testes. Com isso, um segundo lote de metacaulim HP Ultra, também fornecido

pela Metacaulim do Brasil, foi aberto e houve uma tentativa de reprodução da melhor pasta geopolimérica encontrada. Para isso, as mesmas quantidades de reagentes que resultaram no GP1-4,75 M foram misturadas. Contudo, o geopolímero resultante se apresentou totalmente líquido, sem qualquer capacidade de sustentação. Isso demonstrou que as diferenças observadas na composição química e nas propriedades físicas do lote 2 de metacaulim em relação ao primeiro lote exerceram uma forte influência no comportamento reológico do geopolímero, levando à necessidade de se determinar novas possibilidades de formulações. Após vários testes qualitativos em pequena escala, conseguiu-se uma mistura de reagentes que produziu formulação geopolimérica (GPL₂) de aparência similar àquelas obtidas com as condições experimentais das formulações GP1, GP2, GP5 e GP6. Porém, verificou-se um comportamento pseudoplástico visualmente mais expressivo, pois a nova massa exibiu uma redução de viscosidade bastante perceptível quando vibrada, escoando facilmente sobre a superfície, voltando a manter um formato mais consistente imediatamente após o cessar da vibração. Tal comportamento não foi observado com a mesma intensidade nas formulações preparadas com o primeiro lote de metacaulim.

A partir da quantidade de reagentes utilizados para a obtenção da formulação GPL₂, foram feitos cálculos simples com as respectivas massas molares, a fim de se obterem os novos parâmetros experimentais, os quais se encontram na Tabela 25, juntamente dos parâmetros da formulação GP1 original, produzida com o primeiro lote de metacaulim, para efeito de comparação.

Tabela 25 – Parâmetros para as formulações de geopolímero GP1 e GPL₂ produzidas com os lotes 1 e 2 de metacaulim

Parâmetros	Primeiro lote (GP1)	Segundo lote (GPL ₂)
Razão molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3	5,75
Razão mássica Na ₂ SiO ₃ /NaOH	2	0,85
Molaridade da solução	5,0 M	7,5 M
Razão mássica ativador alcalino/metacaulim	0,78	0,60
Teor de H ₂ O	28,22%	21,80%

Fonte: Produção do próprio autor

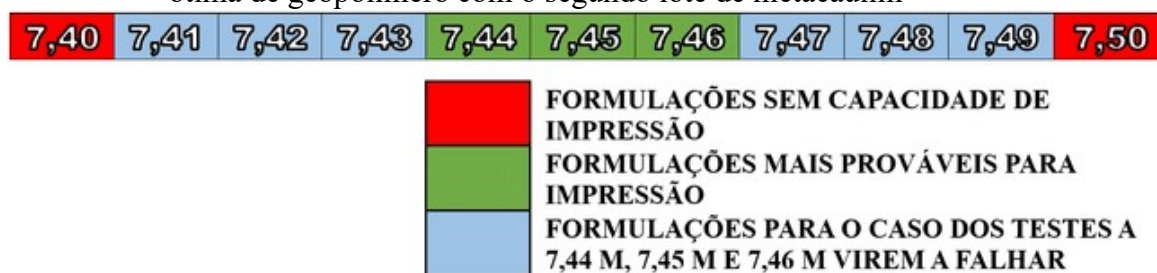
Uma pasta geopolimérica produzida com o segundo lote de metacaulim de acordo com os parâmetros da Tabela 25 foi inserida no reservatório pneumático da impressora 3D. Entretanto, ao se abrir a válvula reguladora de pressão, previamente ajustada em 7 bar, a massa nem chegou a sair do cilindro. Neste momento, a pressão foi ajustada para 10 bar e o material

começou a fluir lentamente através da mangueira. No entanto, o fluxo de geopolímero foi interrompido e o teste de impressão precisou ser abortado.

Tendo como base os experimentos de impressão realizados com a utilização do primeiro lote de metacaulim, adotou-se novamente a ideia de redução da molaridade, a fim de ajustar o fluxo do material e garantir o seu escoamento completo através da mangueira. A concentração molar da solução foi então reduzida de 7,5 M para 7,4 M, mantendo-se os dois primeiros parâmetros da Tabela 25 (razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e razão mássica $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$). A nova relação mássica entre ativador alcalino e metacaulim (AA/MK) obtida após a redução de molaridade aumentou de 0,60 para 0,61 e o teor de água subiu de 21,80% para 22,10%. Com estas condições, o geopolímero obtido também não pôde prosseguir com os testes de impressão, pois apresentou um comportamento auto escoante, apesar de bastante viscoso. Ao se moldar manualmente pequenas esferas com esta formulação, as mesmas escoavam totalmente após alguns minutos paradas sobre uma superfície, indicando que não haveria sustentação das camadas próprias camadas, caso fosse realizada a impressão 3D.

Diante desta situação, percebeu-se que uma possível nova formulação mais adequada seria obtida com ativação alcalina em alguma molaridade intermediária entre 7,4 M e 7,5 M. Por conta da variação estreita de molaridade, a quantidade de água a ser adicionada a partir da formulação ativada a 7,5 M foi cuidadosamente controlada, dividindo-se o intervalo de entre 7,4 M e 7,5 M em espaços de 0,01 M, conforme a Figura 68.

Figura 68 – Esquema da faixa de molaridades possíveis para uma nova formulação ótima de geopolímero com o segundo lote de metacaulim



Fonte: Produção do próprio autor.

A princípio foram preparados geopolímeros com os mesmos dois primeiros parâmetros da Tabela 25 (razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e razão mássica $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$), alterando-se a molaridade da solução ativadora através da adição controlada de água. O motivo de se testar primeiramente as três formulações centrais da Figura 68 (7,44 M, 7,45 M e 7,46 M) foi para se

evitar desperdício de materiais. Caso os geopolímeros nestas condições se apresentassem auto escoantes, os novos testes seriam feitos com as molaridades variando entre 7,47 M e 7,49 M. Mas, caso se apresentassem com dificuldade de escoamento através da mangueira, a formulação ótima estaria entre aquelas preparadas com as concentrações molares entre 7,41 M e 7,43 M.

Preparou-se então um geopolímero ativado a 7,44 M, conforme as especificações da Tabela 26, identificando-se esta nova pasta como formulação GP9, visto que com o primeiro lote de metacaulim foram preparadas 8 formulações distintas.

Tabela 26 – Parâmetros para preparo da formulação GP9 do geopolímero para impressão

COMPONENTES	QUANTIDADE (g)
Metacaulim	450,000
NaOH	38,272
Na ₂ SiO ₃	182,038
H ₂ O	52,164
HPMC	9,000
ADVA	10,971

Fonte: Produção do próprio autor

A relação mássica entre ativador alcalino e metacaulim (AA/MK) para esta formulação GP9 ficou em 0,606 e o seu teor de água resultou em 22,10%.

O geopolímero nestas condições foi adicionado ao reservatório pneumático da impressora e deu-se início ao novo teste com a pressão ajustada em 7 bar. Ao verificar que o êmbolo do atuador pneumático não estava conseguindo movimentar a massa, a pressão foi elevada para de 7 para 10 bar. Com isso, o fluxo de geopolímero teve início e o material percorreu toda a extensão da mangueira até o cabeçote de extrusão com dificuldade, levando em torno de 9 min para completar este caminho. Mesmo assim, a impressão teve início.

Logo durante a deposição das 5 primeiras camadas já se notou um espalhamento do corpo cilíndrico para as laterais, indicando que o material ainda não estava suportando o próprio peso. A impressão continuou ocorrendo com dificuldade, exigindo um aumento manual no fluxo de extrudado até a 23ª camada, na qual se verificou uma grande falha de fluxo de material, levando à interrupção do teste. A amostra impressa nestas condições se encontra ilustrada na Figura 69.

Figura 69 – Amostra de geopolímero impressa com a formulação GP9 exibindo falhas no fluxo e na reologia



Fonte: Produção do próprio autor

Por conta deste resultado, resolveu-se testar uma décima formulação, denominada GP10, novamente com as mesmas especificações de razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e razão mássica $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ da formulação GP9, porém, com solução alcalina com concentração de 7,45 M e com um aumento no teor de plastificante HPMC de 2% para 3%, conforme descrito no trabalho de Cui *et al.* (2023), os quais também citaram a alteração no teor de plastificante como uma forma de controlar o fluxo de material. A Tabela 27 mostra as quantidades de reagentes utilizadas para este novo geopolímero.

Tabela 27 – Parâmetros para preparo da formulação GP10 do geopolímero para impressão

COMPONENTES	QUANTIDADE (g)
Metacaulim	450,000
NaOH	38,272
Na_2SiO_3	182,038
H_2O	51,900
HPMC	13,500
ADVA	11,036

Fonte: Produção do próprio autor

A relação mássica entre ativador alcalino e metacaulim (AA/MK) para a formulação GP10 ficou em 0,605 e o seu teor de água resultou em 21,90%.

Ao se preencher o reservatório com a formulação GP10 e dar início à impressão, notou-se uma dificuldade ainda maior no fluxo de material, mesmo com a pressão de 10 bar, o que fez com que a pressão fosse ajustada para 11 bar. Mesmo assim, o fluxo de geopolímero do cilindro até o cabeçote de extrusão foi mais lento, demorando em torno de 12 min para percorrer

completamente a mangueira. A impressão, da mesma forma como observado para o GP9, ocorreu com dificuldades, exigindo um controle manual para aumento de fluxo de material durante todo o tempo. O material impresso também exibiu um espalhamento nas camadas inferiores, continuando a indicar falha de sustentação do próprio peso, além de chegar até a 20ª camada com muitas interrupções no fluxo, conforme se nota na Figura 70.

Figura 70 – Amostra de geopolímero impressa com a formulação GP10 exibindo falhas no fluxo e na reologia



Fonte: Produção do próprio autor

Com base em mais um resultado insatisfatório, a terceira molaridade central (7,46 M) da Figura 68 foi utilizada para o preparo de mais uma solução alcalina, mantendo-se novamente as especificações de razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e razão mássica $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, além de manter a porcentagem de plastificante HPMC em 3% da massa de metacaulim. Outra alteração desta vez, além da molaridade, foi o aumento na porcentagem de surfactante ADVA-175 de 1,5% para 2%, em decorrência da menor quantidade de água presente na nova formulação, denominada GP11-7,46 M. A Tabela 28 mostra as quantidades de reagentes utilizados para a obtenção desta nova formulação.

Tabela 28 – Parâmetros de preparo da formulação GP11-7,46 M para impressão

COMPONENTES	QUANTIDADE (g)
Metacaulim	450,000
NaOH	38,272
Na_2SiO_3	182,038
H_2O	51,637
HPMC	13,500
ADVA	14,709

Fonte: Produção do próprio autor

A relação mássica entre ativador alcalino e metacaulim (AA/MK) para a referida formulação ficou em 0,604 e o seu teor de água resultou em 21,80%.

O geopolímero preparado de acordo com os parâmetros da Tabela 28 foi inserido no reservatório pneumático e, ao se abrir a válvula de controle de pressão, previamente ajustada para 10 bar novamente, fluiu sem percalços ao longo de toda a extensão da mangueira, levando em torno de 4 min para chegar até o cabeçote de extrusão. A deposição das camadas teve início e o teste ocorreu sem interrupções e sem a necessidade do aumento manual do fluxo de material através dos comandos da impressora, produzindo a amostra cilíndrica até a última camada, conforme se verifica na Figura 71.

Figura 71 – Amostra cilíndrica impresso em 3D com a formulação GP11 de geopolímero na molaridade de 7,46 M



Fonte: Produção do próprio autor

As observações quanto às pressões para o processo de impressão 3D com as formulações GP9, GP10 e GP11-7,46 M foram totalmente compatíveis com os cálculos reológicos apresentados na seção 5.1.4, demonstrando que a aplicação do método do reômetro extrusor utilizado por Benbow *et al.* (1987), Shen (2003) e Li *et al.* (2005) é confiável.

5.2.4 Testes de impressão usando geopolímero reforçado com as fibras de polipropileno

Com as formulações GP11-0,05% F e GP11-0,25% F selecionadas para os testes de impressão, deu-se início ao preparo das massas geopoliméricas, iniciando-se pela pasta com 0,25% de reforço, pois seus valores de pressão de extrusão, tensão de escoamento e tensão de cisalhamento se mostraram mais promissores.

O reservatório pneumático foi preenchido com o geopolímero preparado e a pressão no sistema foi reduzida de 10 bar para 7 bar. Ao se abrir a válvula reguladora de pressão, a massa fluiu através da mangueira sem quaisquer problemas e completou o caminho até o cabeçote extrusor em um tempo de apenas 37 s. Contudo, ao chegar no cabeçote de extrusão, o geopolímero não saiu pela boquilha, que ficou obstruída, e a impressora apenas realizava os movimentos programados para a impressão da amostra cilíndrica, sem depositar qualquer camada sobre a superfície. Verificou-se, conforme alertado por Hambach e Volkmer (2017) em relação ao excesso de fibras, uma obstrução da boquilha com diâmetro de 1,55 mm utilizada, a qual foi substituída por outra de 2,25 mm de diâmetro. Uma nova tentativa de impressão foi feita, também sem sucesso por conta de mais um entupimento, levando à interrupção definitiva do teste com esta formulação.

Após a limpeza e lubrificação de todo o equipamento para uma nova rodada de testes, preparou-se a massa de geopolímero com a formulação contendo 0,05% de reforço de fibras. A pressão no sistema da impressora foi mantida em 7 bar. Com a abertura da válvula reguladora de pressão, a pasta fluiu através da mangueira sem percalços, embora mais lentamente, levando um tempo de 1 min e 35 s para a conclusão do trajeto até o cabeçote de extrusão, confirmando a previsão de que esta formulação teria um escoamento mais demorado em comparação com o GP11-0,25% F. O geopolímero começou, então, a ser extrudado através da boquilha e a impressão 3D do corpo de prova cilíndrico ocorreu até a última camada com sucesso, conforme visto na Figura 72.

Figura 72 – Amostra cilíndrica impressa em 3D com a formulação GP11 de geopolímero na molaridade de 7,46 M e com 0,05% de reforço de fibras de polipropileno



Fonte: Produção do próprio autor

6 CONCLUSÕES

Com o planejamento experimental, os cálculos relacionados ao quociente entre as quantidades de ativador alcalino e metacaulim (AA/MK) e relação H_2O/Na_2O demonstraram quantitativamente as observações experimentais e confirmaram que o teor de água na composição é um dos fatores principais para o comportamento reológico de uma pasta geopolimérica. Controlar a quantidade de água, por consequência a molaridade da solução alcalina, é crucial para a obtenção de uma pasta com comportamento reológico adequado para a impressão 3D, conforme comprovado através dos ajustes finos realizados para a obtenção das formulações GP1-4,75 M e GP11-7,46 M. O aumento não linear das tensões de cisalhamento calculadas a partir dos parâmetros σ_0 , α , τ_0 e β da Equação 2 do método de Benbow demonstrou o comportamento pseudoplástico da maioria dos geopolímeros ensaiados.

As razões mássicas entre Na_2SiO_3 e NaOH com valores mais elevados indicam um maior teor de SiO_2 e, conseqüentemente, maiores esforços para extrusão, como verificado ao se comparar as formulações GP1 e GP5 com GP2 e GP6.

Um teor mais elevado de SiO_2 e uma distribuição de tamanhos de partículas mais fina do segundo lote de metacaulim também podem ser relacionados com o aumento da viscosidade e dos esforços envolvidos na extrusão/impressão 3D.

A aproximação dos cálculos utilizando a Equação 2, por meio da metodologia descrita, de acordo com o método de Benbow, se mostrou bastante adequada para avaliar a maioria dos geopolímeros testados, com exceção das formulações GP10, GP11-0,10% F, GP11-0,15% F e GP11-0,20% F. Para estas formulações, a relação entre as pressões mínimas em função da relação L/D para cada velocidade de ensaio, incluindo a velocidade zero não é linear e não se mostrou adequada, fazendo com que os parâmetros σ_0 , α , τ_0 e β apresentassem alto desvio padrão, indicando uma necessidade de utilização de mais boquilhas e mais velocidades de extrusão, a fim de garantir maior precisão nas regressões lineares realizadas.

As tensões de escoamento e de cisalhamento calculadas a partir dos parâmetros σ_0 , α , τ_0 e β para uma velocidade de extrusão de 16,2 mm/s permitiram confirmar que o controle de molaridade tornou possível a escolha da formulação GP1, usando o primeiro lote de metacaulim, como a mais adequada à impressão, dentre as formulações ensaiadas.

Usando o segundo lote de metacaulim, os cálculos para determinação dos parâmetros σ_0 , α , τ_0 e β para as formulações GP9, GP10, GP11-7,46 M, GP11-0,05% F e GP11-0,25% F, gerados pelo ensaio reológico pelo método de Benbow, permitiram a escolha das formulações GP11-7,46 M e GP11-0,25% F como ótimas para impressão, por apresentarem os menores

esforços para o processo de extrusão, os quais foram de $2687,825 \pm 212,725$ kPa para o GP11-7,46 M, conforme Tabela 22 e de $634,349 \pm 88,286$ kPa para o GP11-0,25% F, conforme informações da Tabela 23. Com os esforços para extrusão do sistema de impressão 3D calculados por meio dos parâmetros σ_0 , α , τ_0 e β para as formulações GP11-0,05% F e GP11-0,25% F foi possível prever qual delas escoaria em menos tempo ao longo do sistema de impressão 3D. A previsão foi confirmada experimentalmente e o GP11-0,25% F escoou bem mais rápido, realizando o percurso em apenas 37 s, contra o tempo de 1 min e 35 s da pasta geopolimérica com 0,05% de fibras PP. Verificou-se também que teores mais elevados de fibra podem ocasionar obstrução da boquilha do cabeçote de extrusão da impressora 3D.

A impressão 3D com geopolímeros depende fortemente de vários fatores e necessita mais estudos, porém, é totalmente possível, inclusive com a utilização de reforço de fibras de polipropileno, conforme comprovado ao se completar satisfatoriamente as impressões das amostras obtidas com as formulações ótimas determinadas através dos estudos com o método de Benbow (GP1-4,75 M, GP11-7,46 M e GP11-0,05% F).

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Imprimir corpos de prova cilíndricos e prismáticos com os reforços de fibras de polipropileno em várias porcentagens mássicas para a realização de ensaios mecânicos de compressão e flexão, além da avaliação da durabilidade;

Avaliar a influência de parâmetros como retração à secagem, umidade relativa, tempo e temperatura de cura das amostras de geopolímero impressas em 3 D;

Expandir o reômetro extrusor com mais duas boquilhas de tamanhos diferentes, com as novas relações L/D sendo iguais a 2 e 6, a fim de melhor avaliar o comportamento reológico do geopolímero.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A240/240M-17**: Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications. West Conshohocken: ASTM, 2017. 12 p.
- ALTAN, E.; ERDOĞAN, S. T. Alkali activation of a slag at ambient and elevated temperatures. **Cement and Concrete Composites**, British Columbia, v. 34, n. 2, p. 131–139, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0958946511001351>. Acesso em: 25 ago. 2023.
- AMONI, B. *et al.* Effect of coal fly ash treatments on synthesis of high-quality zeolite A as a potential additive for warm mix asphalt. **Materials Chemistry and Physics**, Hsinchu, v. 275, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125197>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058421009809>. Acesso em: 25 ago. 2023.
- ARAS, A. *et al.* Evaluation of selected kaolins as raw materials for the Turkish cement and concrete industry. **Clay Minerals**, Adelaide, v. 42, n. 2, p. 233-244, 2007. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/249853455_Evaluation_of_selected_kaolins_as_raw_materials_for_the_Turkish_cement_and_concrete_industry. Acesso em: 25 ago. 2023.
- AUTEF, A. *et al.* Role of the silica source on the geopolymerization rate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Netherlands, v. 358, n. 21, p. 2886-2893, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022309312004206>. Acesso em: 25 ago. 2023.
- AZEVEDO, A. R. G. *et al.* Potential use of ceramic waste as precursor in the geopolymerization reaction for the production of ceramic roof tiles. **Journal of Building Engineering**, Netherlands, v. 29, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2019.101156>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352710219320200>. Acesso em: 25 ago. 2023.
- BANKOWSKI, P. *et al.* Using inorganic polymer to reduce leach rates of metals from brown coal fly ash. **Minerals Engineering**, Falmouth, v. 17, n. 2, p. 159-166, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687503004047>. Acesso em: 25 ago. 2023.
- BARNES, H. B. **A Handbook of Elementary Rheology**. 1. ed. Aberystwyth: The University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000. 210 p.
- BARRA, G. **Apostila de Processos 4 EMC 5744. Parte 1: Fundamentos de Reologia e Materiais Poliméricos**. 1. ed. Salvador: IFBA, 2003. Apostila. Disponível em: <http://www.ifba.edu.br/professores/edler/ENG%20520%20-%20McFluidos/Fundamentos%20Reologia%20polimeros.pdf>. Acesso em: 25 ago. 2023.
- BAYOUMI, I. *et al.* Rheology of refractory concrete: An article review. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 61, n. 5, p. 453-469, 2022. Disponível em: <https://shorturl.at/citQS>. Acesso em: 25 ago. 2023.

BENBOW, J. *et al.* The extrusion mechanics of pastes-the influence of paste formulation on extrusion parameters. **Chemical Engineering Science**, Oxford, v. 42, n. 9, p. 2151–2162, 1987. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0009250987850364>. Acesso em: 25 ago. 2023.

BOCA-SANTA, R. A. A. *et al.* Microstructural evaluation of initial dissolution of aluminosilicate particles and formation of geopolymer material. **Particuology**, Beijing, v. 41, p. 101–111, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1674200118300580>. Acesso em: 25 ago. 2023.

CABALLERO, L. R. *et al.* Thermal, Mechanical and Microstructural Analysis of Metakaolin Based Geopolymers. **Materials Research**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 1-8, 2019. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/333221870_Thermal_Mechanical_and_Microstructural_Analysis_of_Metakaolin_Based_Geopolymers. Acesso em: 25 ago. 2023.

CHOKKALINGAM, P. *et al.* Development and characterization of ceramic waste powder-slag blended geopolymer concrete designed using Taguchi method. **Construction and Building Materials**, Edinburgh, v. 349, 128744, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061822024011?via%3Dihub>. Acesso em: 25 ago. 2023.

COLLINS, F. *et al.* A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 291, 109667, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181119305244>. Acesso em: 25 ago. 2023.

CRAVEIRO, F. *et al.* Additive manufacturing as an enabling technology for digital construction: A perspective on Construction 4.0. **Automation in Construction**, College Park, v. 103, p. 251–267, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926580518310781>. Acesso em: 25 ago. 2023.

CRIADO, M. *et al.* Effect of relative humidity on the reaction products of alkali activated fly ash. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 32, n. 11, p. 2799–2807, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0955221911006285>. Acesso em: 25 ago. 2023.

CUI, W. *et al.* Study of 3D printed concrete with low-carbon cementitious materials based on its rheological properties and mechanical performances. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, Changsha, v. 12, n. 7, p. 832-841, 2023. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/21650373.2023.2189172>. Acesso em: 25 ago. 2023.

DAS, R. *et al.* Effect of superplasticizer types and dosage on the flow characteristics of GGBFS based self-compacting geopolymer concrete. **Materials Today: Proceedings**, London, v. xx, n. x, p. xx-xx, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.06.339>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214785323037331>. Acesso em: 25 ago. 2023.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry and Applications**. 5. ed. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2020. 698 p.

DAVIDOVITS, J. *et al.* Ancient geopolymer in south-American monument. SEM and petrographic evidence. **Materials Letters**, Erlangen, v. 235, p. 120–124, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X18315982>. Acesso em: 25 ago. 2023.

DE FILIPPIS, U. *et al.* Sodium hydroxide substitution in slag activating mixes: A potential pathway to more sustainable slag-based binders. **Construction and Building Materials**, Edinburgh, v. 300, 124183, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061821019437>. Acesso em: 25 ago. 2023.

DUXSON, P. *et al.* The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 292, n. 1, p. 8–20, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775706004493>. Acesso em: 25 ago. 2023.

ELICHE-QUESADA, D. *et al.* Dust filter of secondary aluminium industry as raw material of geopolymer foams. **Journal of Building Engineering**, Netherlands, v. 32, p. 101656, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S235271022031648X>. Acesso em: 25 ago. 2023.

FENG, D. *et al.* Thermal activation of albite for the synthesis of one-part mix geopolymers. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 95, n. 2, p. 565-572, 2012. Disponível em: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1551-2916.2011.04925.x>. Acesso em: 25 ago. 2023.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. *et al.* Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: A descriptive model. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 35, n. 6, p. 1204–1209, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884604004053>. Acesso em: 25 ago. 2023.

FERREIRA, A. *et al.* Use of passive biomonitoring to evaluate the environmental impact of emissions from cement industries in Sergipe State, northeast Brazil. **Microchemical Journal**, New York, v. 103, p. 15-20, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X11002396>. Acesso em: 25 ago. 2023.

FOX, R. *et al.* **Introdução à Mecânica dos Fluidos**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014. 1018 p.

FREIRE, A. L. *et al.* Geopolymers produced with fly ash and rice husk ash applied to CO₂ capture. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 273, 122917, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652620329620>. Acesso em: 25 ago. 2023.

GARCES, J. I. T. *et al.* Life cycle assessment of self-healing geopolymer concrete. **Cleaner**

Engineering and Technology, Krakow, v. 4, 100147, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666790821001075>. Acesso em: 25 ago. 2023.

GHAZY, M. *et al.* Properties of One-Part Versus Two-Part Geopolymers Composites – A Review. **American Journal of Engineering Research**, Austin, v. 11, p. 01-14, 2022. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/361393023_Properties_of_One-Part_Versus_Two-Part_Geopolymers_Composites_-_A_Review. Acesso em: 25 ago. 2023.

GIBSON, I. *et al.* **Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing**. 2. ed. New York: Springer, 2015. 509 p.

GOSSELIN, C. *et al.* Large-scale 3D printing of ultra-high performance concrete – a new processing route for architects and builders. **Materials & Design**, Amsterdam, v. 100, p. 102–109, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0264127516303811>. Acesso em: 25 ago. 2023.

GRANGEIRO, R. V. T. **Caracterização da Água de Lavagem Proveniente da purificação do Biodiesel**. 40f. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

HABERT, G. *et al.* An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: Reviewing current research trends. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 19, n. 11, p. 1229–1238, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652611000886>. Acesso em: 25 ago. 2023.

HAMBACH, M.; VOLKMER, D. Properties of 3D-printed fiber-reinforced Portland cement paste. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 79, p. 62–70, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0958946516301093>. Acesso em: 25 ago. 2023.

HARDJITO, D. *et al.* On the development of fly ash-based geopolymer concrete. **ACI Materials Journal**, Detroit, v. 101, n. 6, p. 467–472, 2004. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Djwantoro-Hardjito/publication/303836414_ACI_Materials/links/5c7c43bd92851c6950520ea1/ACI-Materials.pdf. Acesso em: 25 ago. 2023.

HAUSMAN, K. K.; HORNE, R. **3D Printing For Dummies**. 1. ed. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2014. 384 p.

HU, F. *et al.* Extrusion-based 3d printing of ceramic pastes: Mathematical modeling and in situ shaping retention approach. **Materials**, Basel, v. 14, n. 5, 2021. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/349683307_Extrusion-Based_3D_Printing_of_Ceramic_Pastes_Mathematical_Modeling_and_In_Situ_Shaping_Retention_Approach. Acesso em: 25 ago. 2023.

IBRAHIM, S.; MEAWAD, A. Assessment of waste packaging glass bottles as supplementary cementitious materials. **Construction and Building Materials**, Edinburgh, v. 182, p. 451–458,

2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061818315162>. Acesso em: 25 ago. 2023.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 6431**: Pneumatic fluid power - Single rod cylinders, 1000 kPa (10 bar) series, with detachable mountings, bores from 32 mm to 320 mm - Mounting dimensions. 2. ed. Genève: ISO, 1992. 9 p.

JAJI, M. *et al.* Thixotropic characterisation of slag modified 3D printable metakaolin based geopolymer composite. **Materials Today: Proceedings**, London, v. xx, n. x, p. xx-xx, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.530>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785323015973>. Acesso em: 25 ago. 2023.

JINDAL, B. B.; JANGRA, P. 3D Printed Concrete: A comprehensive review of raw material's properties, synthesis, performance, and potential field applications. **Construction and Building Materials**, Edinburg, v. 387, 131614, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061823013272>. Acesso em: 25 ago. 2023.

KAISH, A. *et al.* Influence of pre-treated alum sludge on properties of high-strength self-compacting concrete. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 202, p. 1085–1096, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652618324892>. Acesso em: 25 ago. 2023.

KHALE, D.; CHAUDHARY, R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review. **Journal of Materials Science**, London, v. 42, n. 3, p. 729–746, 2007. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/226531337_Mechanism_of_Geopolymerization_and_Factors_Influencing_Its_Development_A_Review. Acesso em: 25 ago. 2023.

KHAN, M. S. *et al.* 3-D printing of concrete: Beyond horizons. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 133, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106070>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884619315868>. Acesso em: 25 ago. 2023.

KOMNITSAS, K. *et al.* Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 161, p. 760–768, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.055>. Disponível em: <https://shorturl.at/yzBOT>. Acesso em: 25 ago. 2023.

LERMEN, R. T. *et al.* Evaluation of the properties of a foamed geopolymer developed with different types of metakaolin. **Cerâmica**, São Paulo, v. 67, n. 382, p. 164–178, 2021. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/tLs9Bm3BWYq367Szrt7S3Vr/?lang=en>. Acesso em: 25 ago. 2023.

LEVENSPIEL, O. **Engineering Flow and Heat Exchange**. 3. ed. Corvallis: Springer, 2014. 409 p.

LI, W. *et al.* Extrusion-on-demand methods for high solids loading ceramic paste in freeform

extrusion fabrication. **Virtual and Physical Prototyping**, Abingdon, v. 12, n. 3, p. 193–205, 2017. Disponível em: <https://shorturl.at/apUZ5>. Acesso em: 25 ago. 2023.

LI, Z. *et al.* Short Fiber Reinforced Geopolymer Composites Manufactured by Extrusion. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 17, n. 6, p. 624–631, 2005. Disponível em: <https://repository.um.edu.mo/handle/10692/16694>. Acesso em: 25 ago. 2023.

LIVI, C. N.; REPETTE, W. L. Effect of NaOH concentration and curing regime on geopolymer. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, São Paulo, v. 10, n. 6, p. 1174–1181, 2017. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/riem/a/MnMBDpf8YrXzdFx8xJsWHFK/?lang=en>. Acesso em: 25 ago. 2023.

LONGHI, M. *et al.* Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 115, p. 265–272, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S095965261501834X>. Acesso em: 25 ago. 2023.

LONGHI, M. *et al.* Metakaolin-based geopolymers: Relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation. **Composites Part B**, Knoxville, v. 182, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107671>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359836819344014>. Acesso em: 25 ago. 2023.

MLEZA, Y.; HAJJAJI, M. Microstructural characterisation and physical properties of cured thermally activated clay-lime blends. **Construction and Building Materials**, Edinburgh, v. 26, n. 1, p. 226–232, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061811002650>. Acesso em: 25 ago. 2023.

MOHSENI, E. Assessment of Na₂SiO₃ to NaOH ratio impact on the performance of polypropylene fiber-reinforced geopolymer composites. **Construction and Building Materials**, Edinburgh, v. 186, p. 904–911, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S095006181831972X>. Acesso em: 25 ago. 2023.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 9. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017. 753 p.

MUTHUKRISHNAN, S. *et al.* Effect of alkali reactions on the rheology of one-part 3D printable geopolymer concrete. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 116, 103899, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0958946520304030>. Acesso em: 25 ago. 2023.

OLIVIA, M.; NIKRAZ, H. Properties of fly ash geopolymer concrete designed by Taguchi method. **Materials & Design**, Amsterdam, v. 36, p. 191–198, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0261306911007382>. Acesso em: 25 ago. 2023.

OMER, M. A. B.; NOGUCHI, T. A conceptual framework for understanding the contribution

of building materials in the achievement of Sustainable Development Goals (SDGs). **Sustainable Cities and Society**, Quebec, v. 52, 101869, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210670719313009>. Acesso em: 25 ago. 2023.

PACHECO-TORGAL, F. *et al.* **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. 1. ed. Cambridge: Elsevier, 2015. 855 p.

PALOMO, A. *et al.* A review on alkaline activation: New analytical perspectives. **Materiales de Construccion**, Madrid, v. 64, n. 315, 2014. Disponível em: <https://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/view/1492/1763>. Acesso em: 25 ago. 2023.

PANDA, B. *et al.* Additive manufacturing of geopolymer for sustainable built environment. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 167, p. 281–288, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652617318978>. Acesso em: 25 ago. 2023.

PANDA, B. *et al.* Investigation of the rheology and strength of geopolymer mixtures for extrusion-based 3D printing. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 94, p. 307–314, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0958946517310818>. Acesso em: 25 ago. 2023.

PAUL, S. C. *et al.* 3D printing of geopolymer mortar: Overview of the effect of mix design and printing parameters on the strength. **Materials Today: Proceedings**, London, v. xx, n. x, p. xx-xx, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.292>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214785323021946>. Acesso em: 25 ago. 2023.

PELISSER, F. *et al.* Structural analysis of composite metakaolin-based geopolymer concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, São Paulo, v. 11, n. 3, p. 535–543, 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/riem/a/z8hvpRC8fMp44c6J5GQQW5F/?lang=en#>. Acesso em: 25 ago. 2023.

PEREIRA, M. A. *et al.* Synthetic aluminosilicates for geopolymer production. **Materials Research**, São Carlos, v. 22, n. 2, 2019. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/mr/a/g3xLBdb946hYzRKPyVh8GTM/?lang=en#>. Acesso em: 25 ago. 2023.

POLAT, D.; GÜDEN, M. Processing and characterization of geopolymer and sintered geopolymer foams of waste glass powders. **Construction and Building Materials**, Edinburgh, v. 300, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124259>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061821020183>. Acesso em: 25 ago. 2023.

PRIYANGA, R.; MUTHADHI, A. Optimization of compressive strength of cementitious matrix composition of Textile Reinforced Concrete-Taguchi approach. **Results in Control and Optimization**, Beijing, v. 10, 100205, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666720723000073>. Acesso em: 25 ago. 2023.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications**. 1. ed. Boca Ratón: CRC Press LLC, 2009. 461 p.

RASHAD, A. M. Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition-A comprehensive overview. **Construction and Building Materials**, Edinburgh, v. 41, p. 303-318, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061812009543>. Acesso em: 25 ago. 2023.

RAZAK, H. A. *et al.* Near surface characteristics of concrete containing supplementary cementing materials. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 26, n. 7, p. 883-889, 2004. Disponível em : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0958946504000046>. Acesso em: 25 ago. 2023.

REDWOOD, B. *et al.* **The 3D Printing Handbook - Technologies, design and applications**. 1. ed. Amsterdam: 3D Hubs, 2017.

RIFAAI, Y. *et al.* Rheology of fly ash-based geopolymer: Effect of NaOH concentration. **Construction and Building Materials**, Edinburgh, v. 223, p. 583–594, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061819316939>. Acesso em: 25 ago. 2023.

SAGOE-CRENTSIL, K.; WENG, L. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems. **Journal of Materials Science**, London, v. 42, n. 9, p. 3007-3014, 2007. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-006-0818-9>. Acesso em: 25 ago. 2023.

SAIKIA, N. *et al.* Thermogravimetric investigation on the chloride binding behaviour of MK-lime paste. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 444, n. 1, p. 16–25, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040603106000888>. Acesso em: 25 ago. 2023.

SANTOS, G. *et al.* Proposta de uma cerâmica obtida por meio de geopolimerização de lodo de ETA calcinado. **Cerâmica**, São Paulo, v. 64, n. 370, p. 276–283, 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/yQnGZQkg4jkZSRK5bzw5DHP/?lang=pt#>. Acesso em: 25 ago. 2023.

SCHRAMM, G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry**. 2. ed. Paramus: HAAKE Instruments Inc., 1998. 291 p.

SEVERO, C. *et al.* Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 82, p. 55–67, 2013. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/334/276>. Acesso em: 25 ago. 2023.

SHEN, B. **Experimental Approaches for Determining Rheological Properties of Cement-Based Extrudates**. 140f. 2003. Dissertação (Mestrado em Filosofia na Engenharia Civil) - The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, 2003.

SILVA, P. *et al.* Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂. **Cement and Concrete**

Research, Elmsford, v. 37, n. 4, p. 512–518, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884607000154>. Acesso em: 25 ago. 2023.

SINGH, N. *et al.* Geopolymer cement: Synthesis, characterization, properties and applications. **Materials Today: Proceedings**, London, v. 15, p. 364-370, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S221478531930687X>. Acesso em: 25 ago. 2023.

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS. **SAE J403**: Chemical composition of SAE Carbon Steels. 1. ed. Warrendale: SAE, 2014. 11 p.

SOTELO-PIÑA, C. *et al.* Geopolymers: Past, Present, and Future of Low Carbon Footprint Eco-materials. In: MARTÍNEZ, Leticia *et al.* **Handbook of Ecomaterials**. 1. ed. New York: Springer International Publishing, 2019. p. 2765-2785. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/332548849_Geopolymers_Past_present_and_future_of_low_carbon_footprint_eco-materials. Acesso em: 25 ago. 2023.

SOUAYFAN, F. *et al.* Comprehensive study on the reactivity and mechanical properties of alkali-activated metakaolin at high H₂O/Na₂O ratios. **Applied Clay Science**, Guangdong, v. 231, 106758, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131722003532>. Acesso em: 25 ago. 2023.

SOUSA, S. M. T. **Efeito da Ativação Alcalina dos Aluminossilicatos nas Propriedades Mecânicas e Microestruturais de Compósitos Argilosos Prensados**. 158f. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

SOUZA, H. *et al.* Robust Design and Taguchi Method Application. In: SILVA, Messias. **Design of Experiments: Applications**. London: Intech Open, 2013. p. 1-19. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/45335>. Acesso em: 25 ago. 2023.

SOUZA, M. T. *et al.* Role of temperature in 3D printed geopolymers: Evaluating rheology and buildability. **Materials Letters**, Erlangen, v. 293, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129680>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X21003761>. Acesso em: 25 ago. 2023.

STAFFORD, F. N. *et al.* Life cycle assessment of the production of cement: A Brazilian case study. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 137, p. 1293-1299, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652616309386>. Acesso em: 25 ago. 2023.

STRYDOM, C. A.; SWANEPOEL, J. C. Utilisation of fly ash in a geopolymeric material. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 17, n. 8, p. 1143-1148, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0883292702000057>. Acesso em: 25 ago. 2023.

TCHAKOUTE, H. K. *et al.* Influence of gibbsite and quartz in kaolin on the properties of

metakaolin-based geopolymer cements. **Applied Clay Science**, Guangdong, v. 107, p. 188-194, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S016913171500040X>. Acesso em: 25 ago. 2023.

TEIXEIRA, R. S. **Efeito das fibras de curauá e de polipropileno no desempenho de compósitos cimentícios produzidos por extrusão**. 149f. 2015. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

THOMAS, B. S. *et al.* Geopolymer concrete incorporating recycled aggregates: A comprehensive review. **Cleaner Materials**, Knoxville, v. 3, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100056>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772397622000168>. Acesso em: 25 ago. 2023.

VAN JAARVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 29, n. 8, p. 1189-1200, 1999. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884699000320>. Acesso em: 25 ago. 2023.

VARGAS, A. *et al.* Cinzas Volantes alcalis-ativadas com solução combinada de Na(OH) e Ca(OH)₂. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 3, p. 462-469, 2007. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/7SmC9GjpPs7SNnygkKRv9gh/abstract/?lang=pt#>. Acesso em: 25 ago. 2023.

WANG, J. *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of alkali-activated slag-fly ash-metakaolin cementitious materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 155, p. 186-191, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181112000261>. Acesso em: 25 ago. 2023.

XIONG, G.; GUO, X. Effects and mechanism of superplasticizers and precursor proportions on the fresh properties of fly ash – slag powder based geopolymers. **Construction and Building Materials**, Edinburgh, v. 350, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128734>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061822023911>. Acesso em: 25 ago. 2023.

XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v. 59, n. 3, p. 247-266, 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301751699000745>. Acesso em: 25 ago. 2023.

YASWANTH, K. *et al.* Strength, durability and micro-structural assessment of slag-agro blended based alkali activated engineered geopolymer composites. **Case Studies in Construction Materials**, Nanjing, v. 16, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00920>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214509522000523>. Acesso em: 25 ago. 2023.

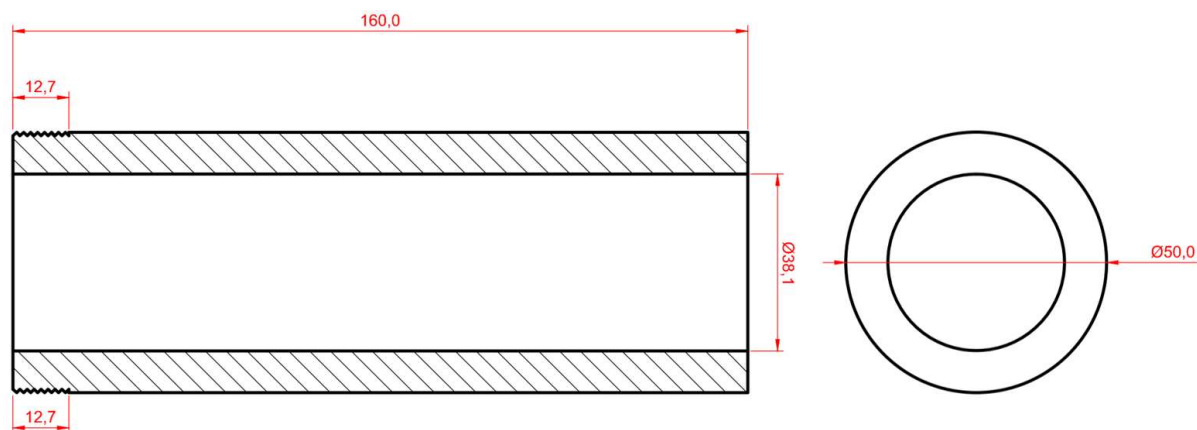
YUNSHENG, Z. *et al.* Impact behavior and microstructural characteristics of PVA fiber reinforced fly ash-geopolymer boards prepared by extrusion technique. **Journal of Materials Science**, London, v. 41, n. 10, p. 2787–2794, 2006. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-006-6293-5>. Acesso em: 25 ago. 2023.

ZHANG, H. *et al.* Effect of processing parameters on the printing quality of 3D printed composite cement-based materials. **Materials Letters**, Erlangen, v. 308, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131271>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X21019698>. Acesso em: 25 ago. 2023.

ZHANG, Z. *et al.* Geopolymer from kaolin in China: An overview. **Applied Clay Science**, Guangdong, v. 119, p. 31–41, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S016913171500174X>. Acesso em: 25 ago. 2023.

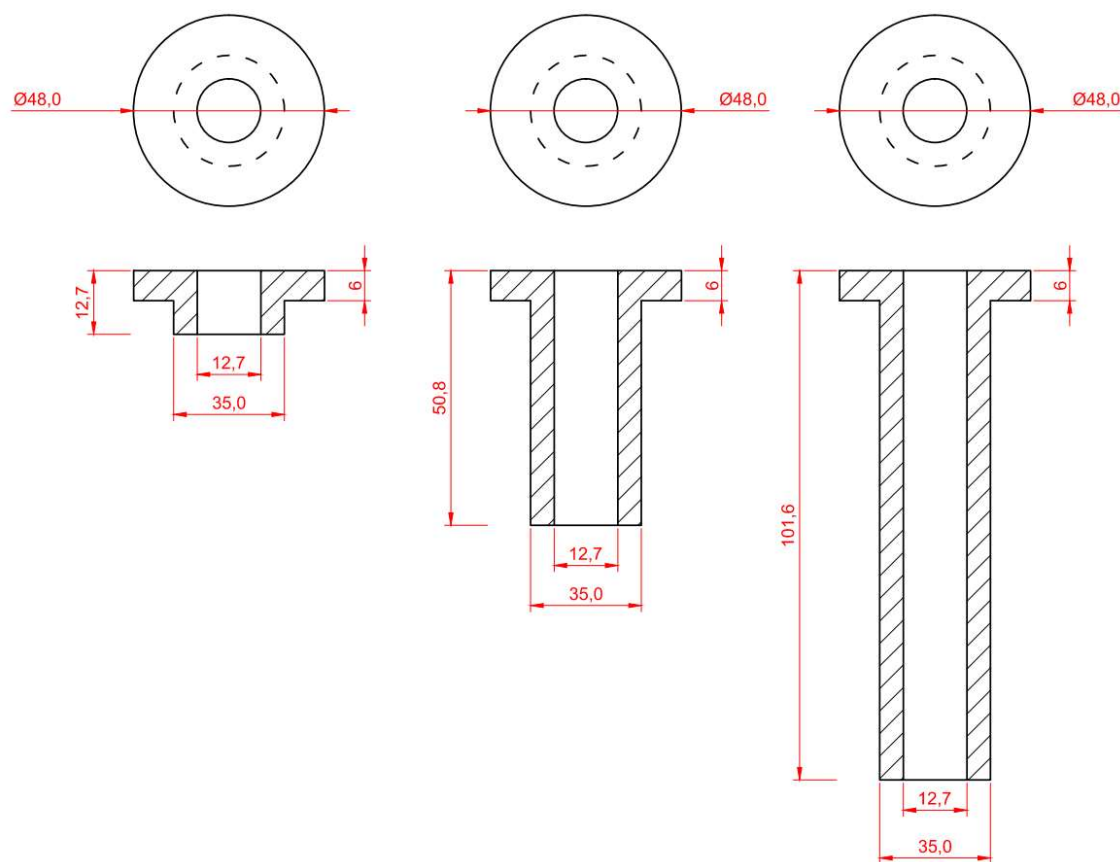
APÊNDICE A – Desenhos 2D do reômetro extrusor com os seus componentes

Figura A1 – Desenho do barril do reômetro extrusor



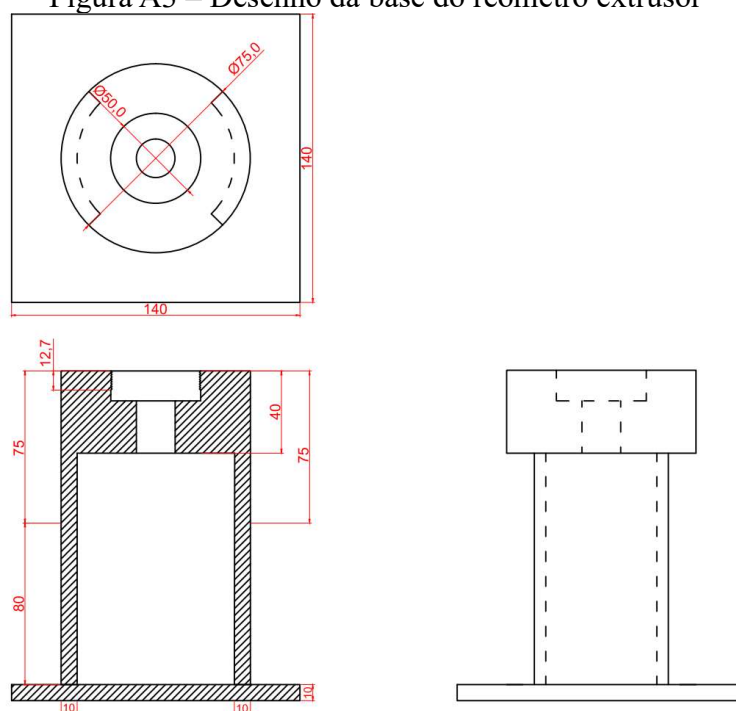
Fonte: Produção do próprio autor

Figura A2 – Desenho das boquilhas do reômetro extrusor



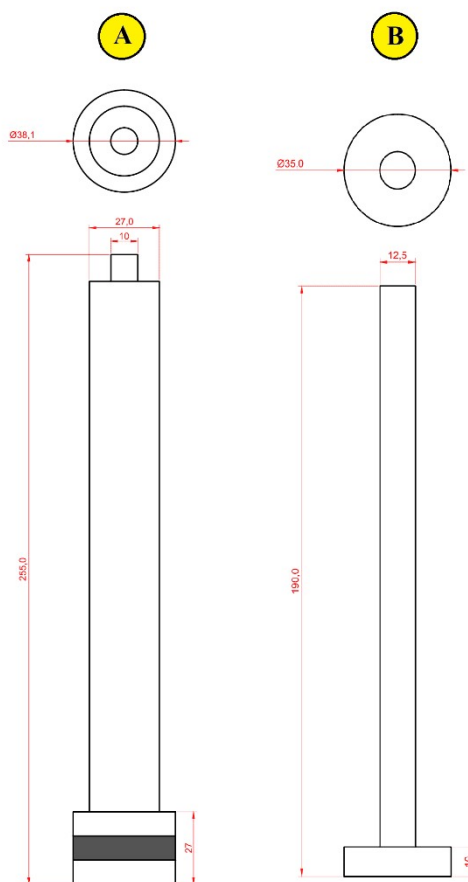
Fonte: Produção do próprio autor

Figura A3 – Desenho da base do reômetro extrusor



Fonte: Produção do próprio autor

Figura A4 – Desenho do pistão (a) e da haste (b) do reômetro extrusor

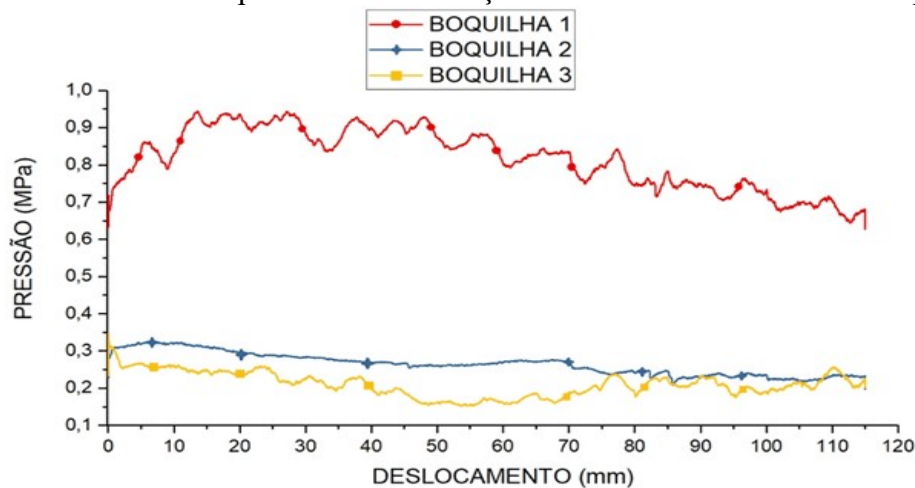


Fonte: Produção do próprio autor

APÊNDICE B – Gráficos obtidos com o tratamento dos dados do reômetro extrusor de acordo com a Equação de Benbow para os geopolímeros produzidos com o lote 1 de metacaulim

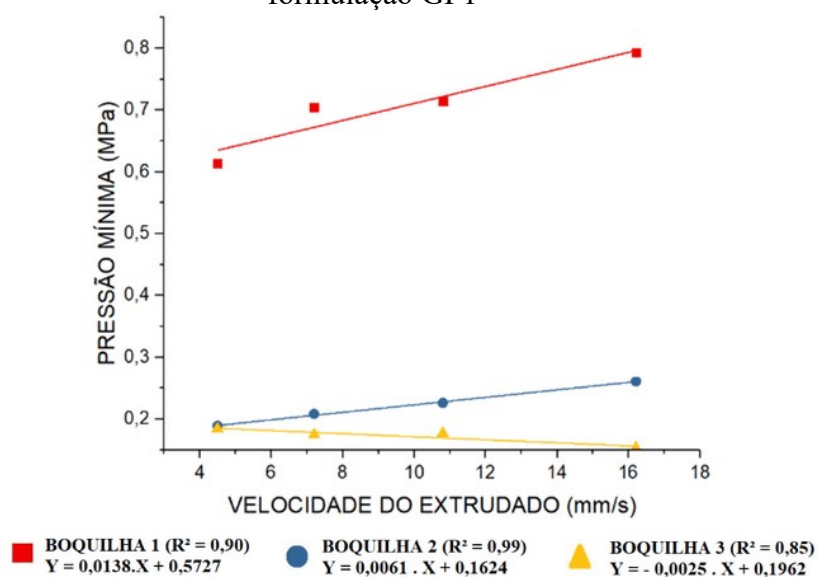
GEPOLÍMERO COM A FORMULAÇÃO GP1

Figura B1 – Gráfico da pressão da formulação GP1 versus deslocamento do pistão



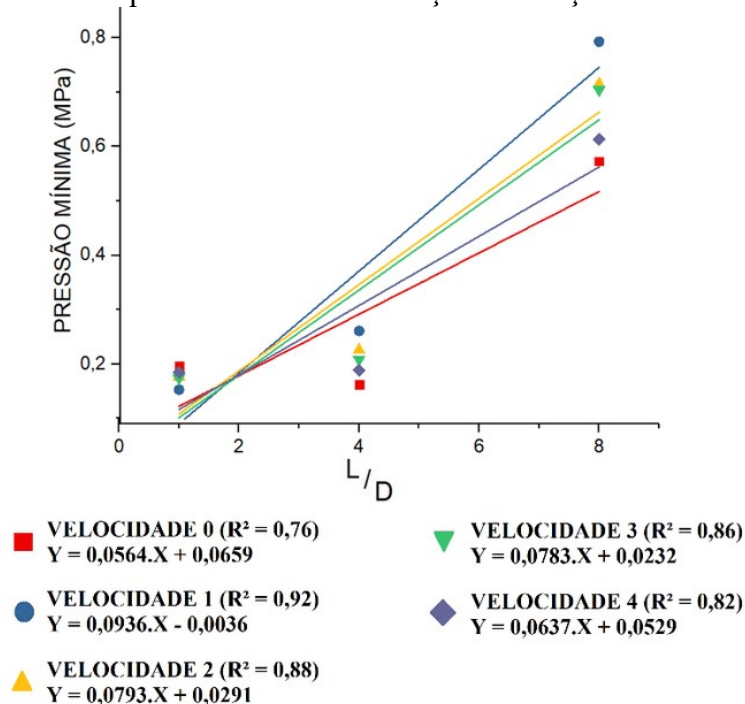
A partir dos mesmos dados gerados pela máquina de ensaios, foram obtidas as pressões mínimas para cada velocidade do extrudado, resultando no gráfico da Figura B2.

Figura B2 – Gráfico da pressão mínima em função da velocidade do extrudado da formulação GP1



Por extrapolação para $V = 0$, através das equações no gráfico da Figura B2, foram obtidas as pressões mínimas do material extrudado, resultando no gráfico da Figura B3.

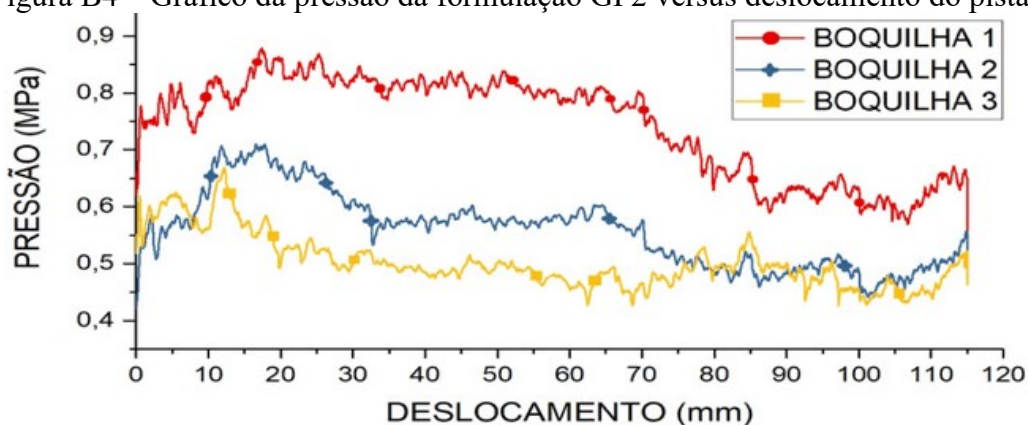
Figura B3 – Gráfico da pressão mínima em função da relação L/D da formulação GP1



Fonte: Produção do próprio autor

GEOPOLÍMERO COM A FORMULAÇÃO GP2

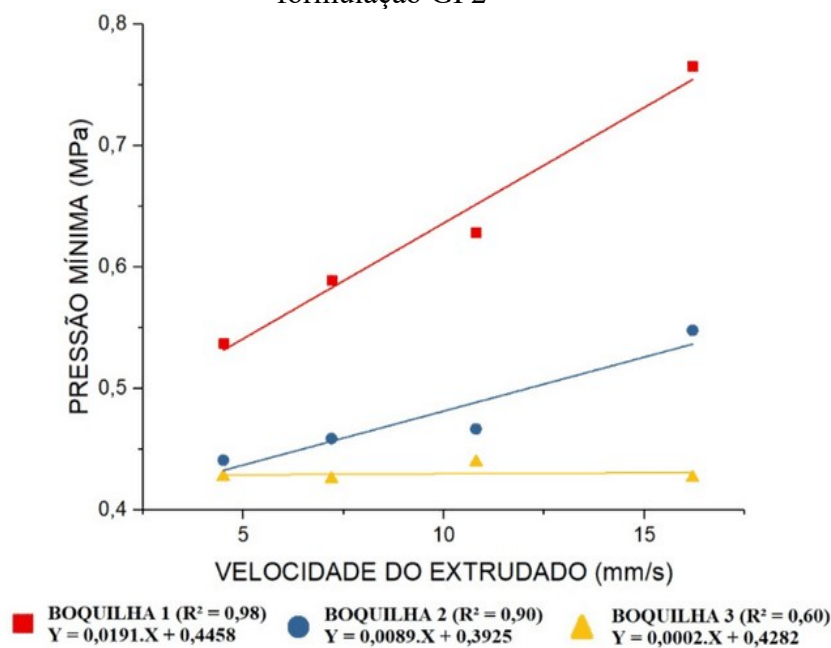
Figura B4 – Gráfico da pressão da formulação GP2 versus deslocamento do pistão



Fonte: Produção do próprio autor

A partir dos mesmos dados gerados pela máquina de ensaios, foram obtidas as pressões mínimas para cada velocidade do extrudado, resultando no gráfico da Figura B5.

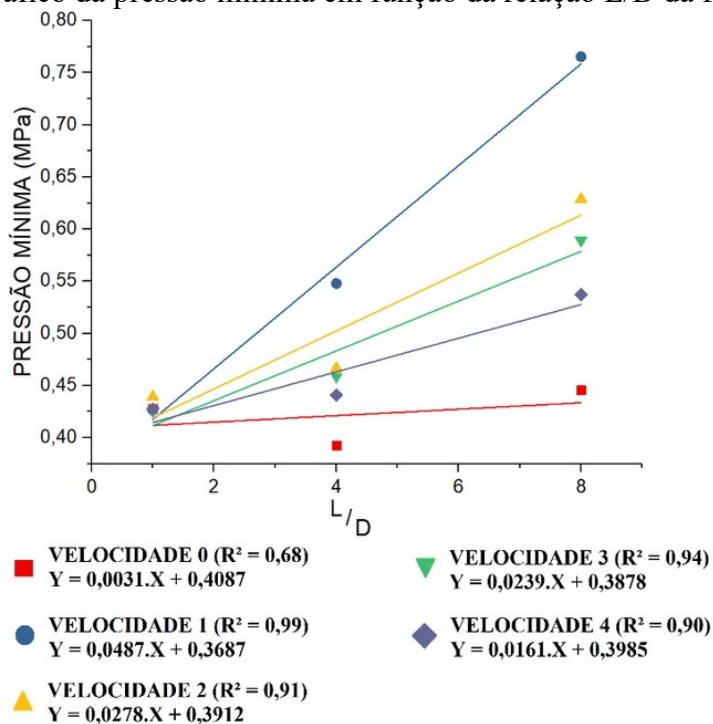
Figura B5 – Gráfico da pressão mínima em função da velocidade do extrudado da formulação GP2



Fonte: Produção do próprio autor

Por extrapolação para $V = 0$, através das equações no gráfico da Figura B5, foram obtidas as pressões mínimas do material extrudado, resultando no gráfico da Figura B6.

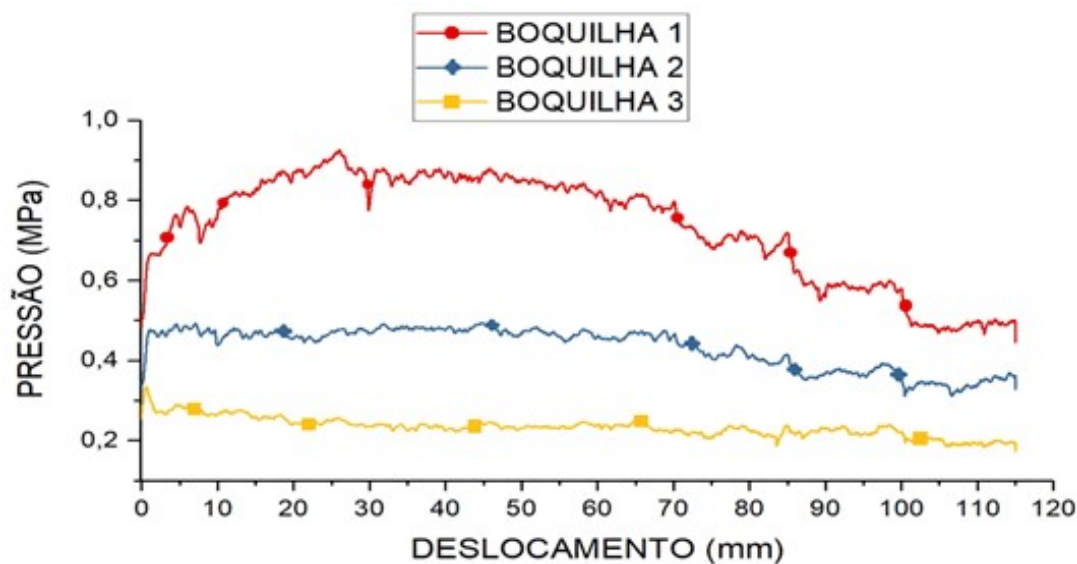
Figura B6 – Gráfico da pressão mínima em função da relação L/D da formulação GP2



Fonte: Produção do próprio autor

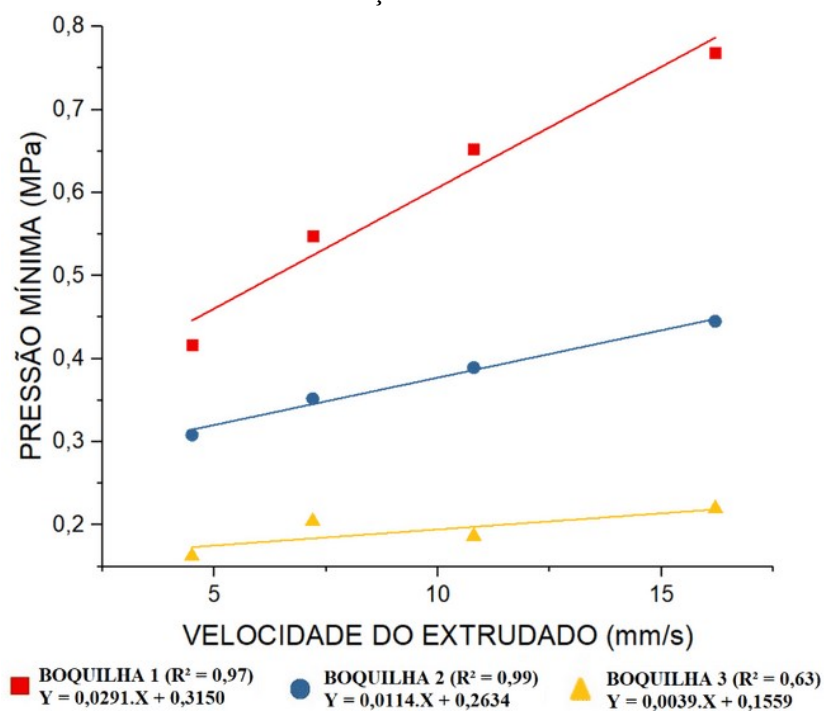
GEOPOLÍMERO COM A FORMULAÇÃO GP5

Figura B7 – Gráfico da pressão da formulação GP5 versus deslocamento do pistão



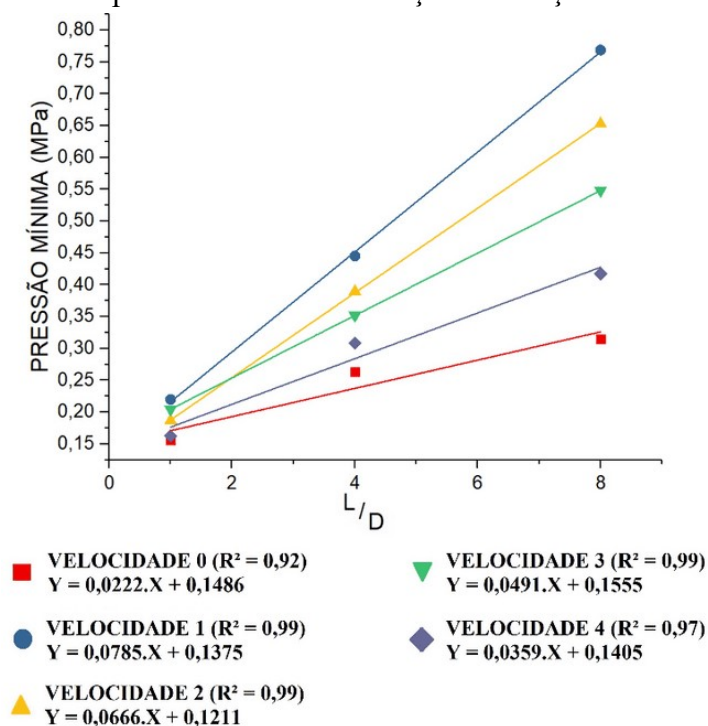
A partir dos mesmos dados gerados pela máquina de ensaios, foram obtidas as pressões mínimas para cada velocidade do extrudado, resultando no gráfico da Figura B8.

Figura B8 – Gráfico da pressão mínima em função da velocidade do extrudado da formulação GP5



Por extrapolação para $V = 0$, através das equações no gráfico da Figura B8, foram obtidas as pressões mínimas do material extrudado, resultando no gráfico da Figura B9.

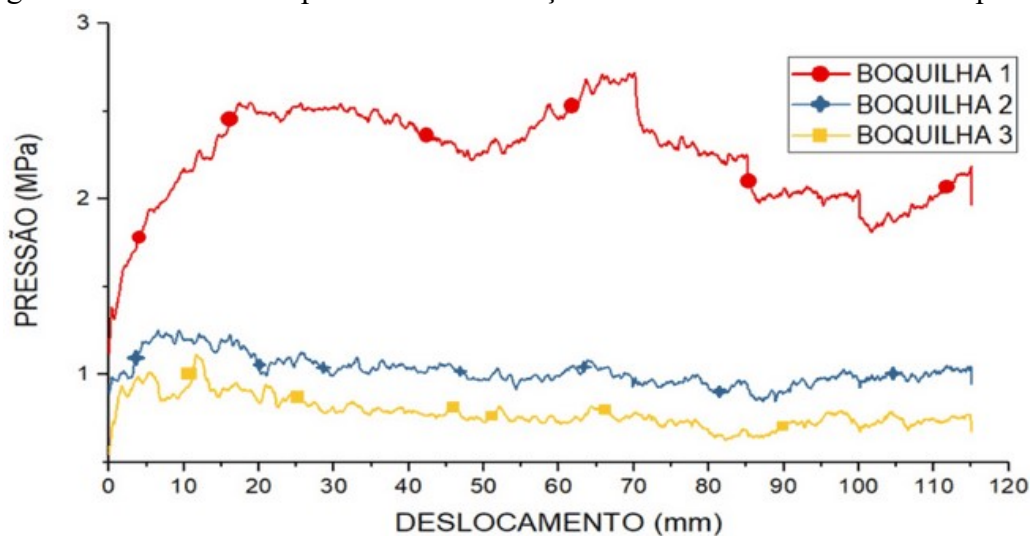
Figura B9 – Gráfico da pressão mínima em função da relação L/D da formulação GP5



Fonte: Produção do próprio autor

GEOPOLÍMERO COM A FORMULAÇÃO GP6

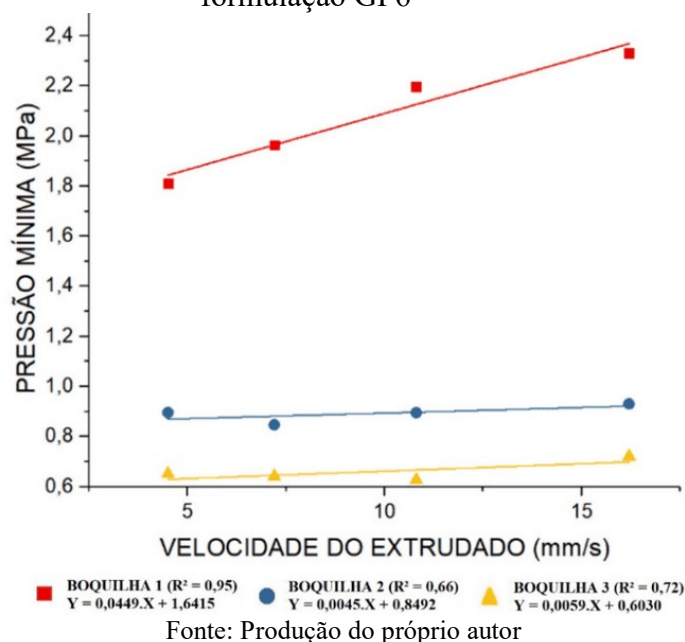
Figura B10 – Gráfico da pressão da formulação GP6 versus deslocamento do pistão



Fonte: Produção do próprio autor

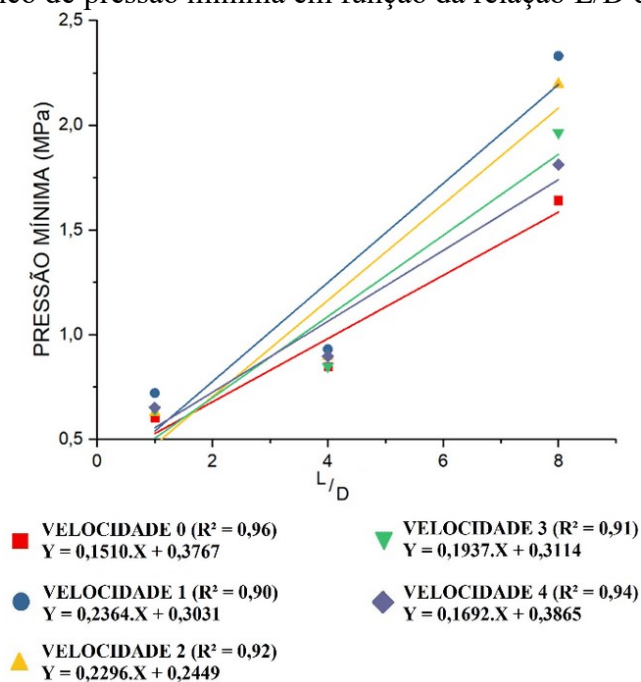
A partir dos mesmos dados gerados pela máquina de ensaios, foram obtidas as pressões mínimas para cada velocidade do extrudado, resultando no gráfico da Figura B11.

Figura B11 – Gráfico de pressão mínima em função da velocidade do extrudado da formulação GP6



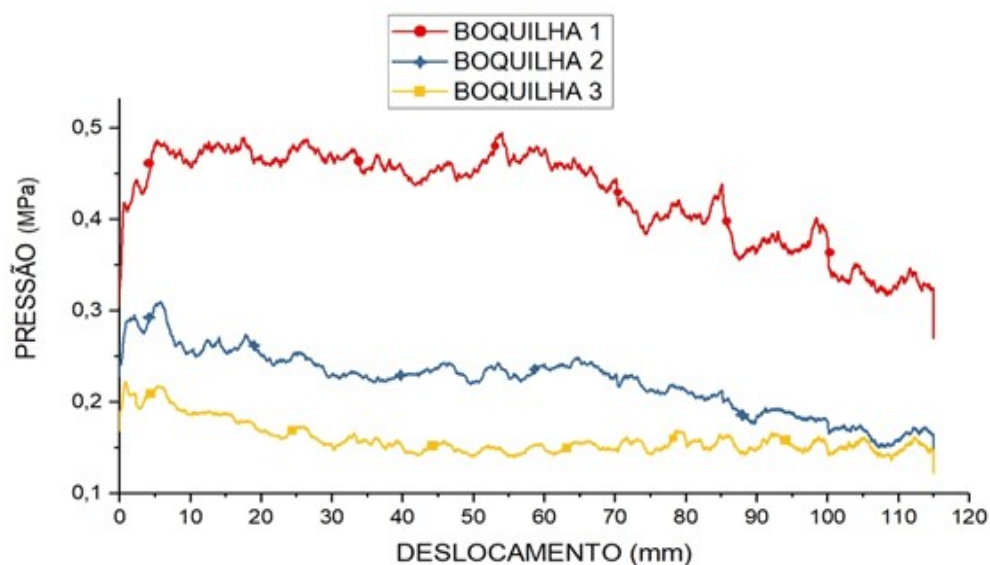
Por extrapolação para $V = 0$, através das equações no gráfico da Figura B11, foram obtidas as pressões mínimas do material extrudado, resultando no gráfico da Figura B12.

Figura B12 – Gráfico de pressão mínima em função da relação L/D da formulação GP6



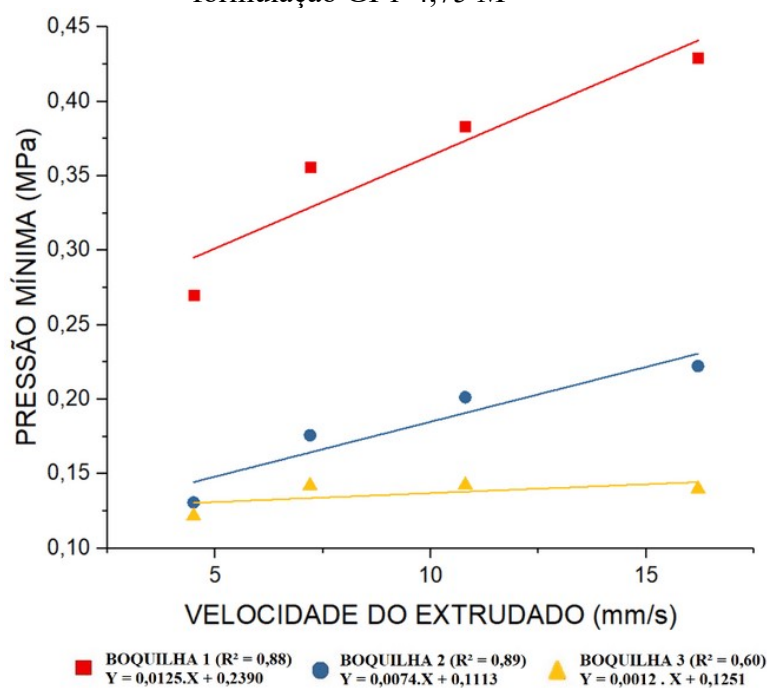
GEPOLÍMERO COM A FORMULAÇÃO GP1 ATIVADA A 4,75 M

Figura B13 – Gráfico de pressão da formulação GP1-4,75 M versus deslocamento do pistão



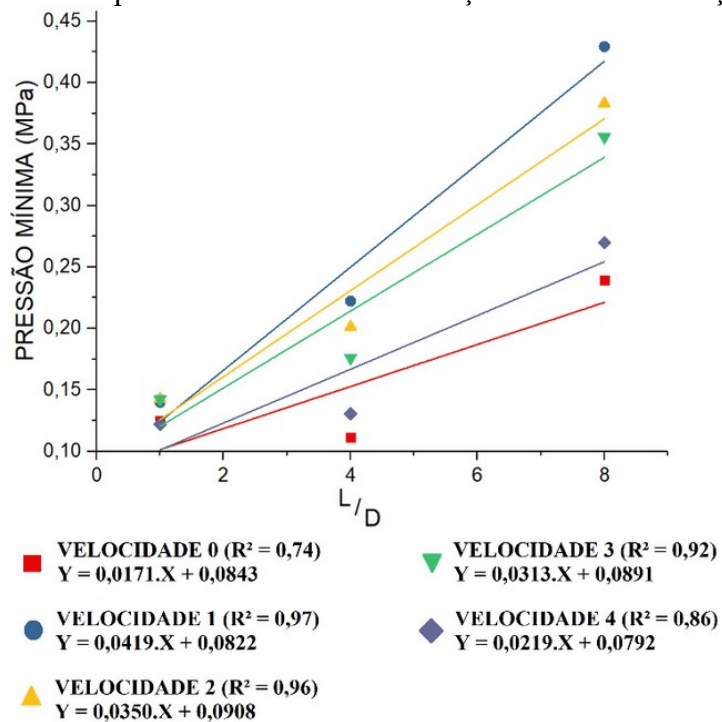
A partir dos mesmos dados gerados pela máquina de ensaios, foram obtidas as pressões mínimas para cada velocidade do extrudado, resultando no gráfico da Figura B14.

Figura B14 – Gráfico de pressão mínima em função da velocidade do extrudado para a formulação GP1-4,75 M



Por extrapolação para $V = 0$, através das equações no gráfico da Figura B14, foram obtidas as pressões mínimas do material extrudado, resultando no gráfico da Figura B15.

Figura B15 – Gráfico de pressão mínima versus relação L/D da formulação GP1-4,75 M

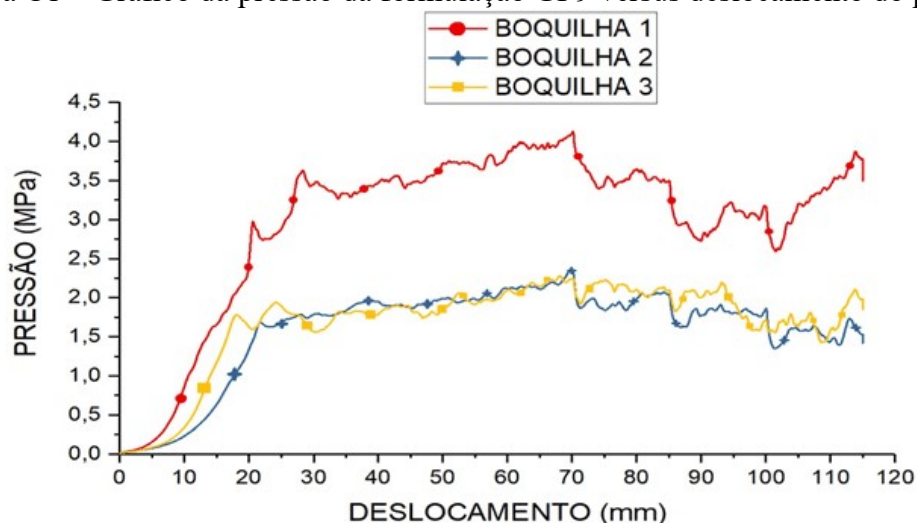


Fonte: Produção do próprio autor

APÊNDICE C – Gráficos obtidos com o tratamento dos dados do reômetro extrusor de acordo com a Equação de Benbow para os geopolímeros produzidos com o lote 2 de metacaulim sem fibras de polipropileno

GEPOLÍMERO COM A FORMULAÇÃO GP9

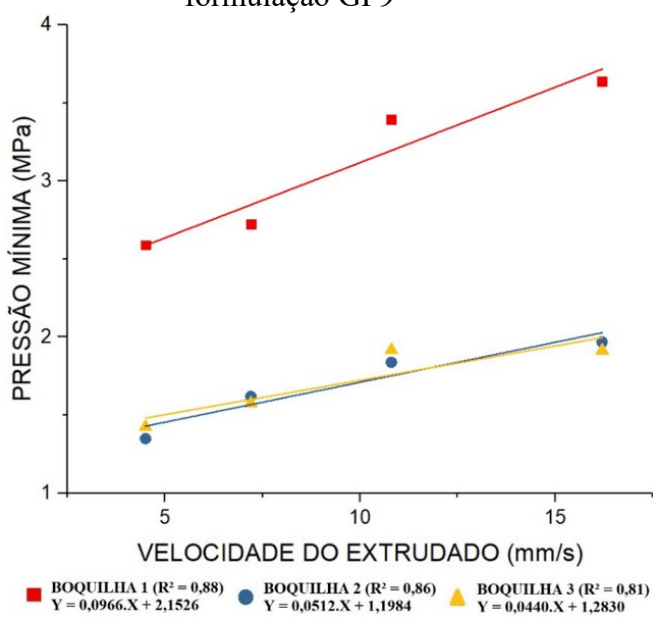
Figura C1 – Gráfico da pressão da formulação GP9 versus deslocamento do pistão



Fonte: Produção do próprio autor

A partir dos mesmos dados gerados pela máquina de ensaios, foram obtidas as pressões mínimas para cada velocidade do extrudado, resultando no gráfico da Figura C2.

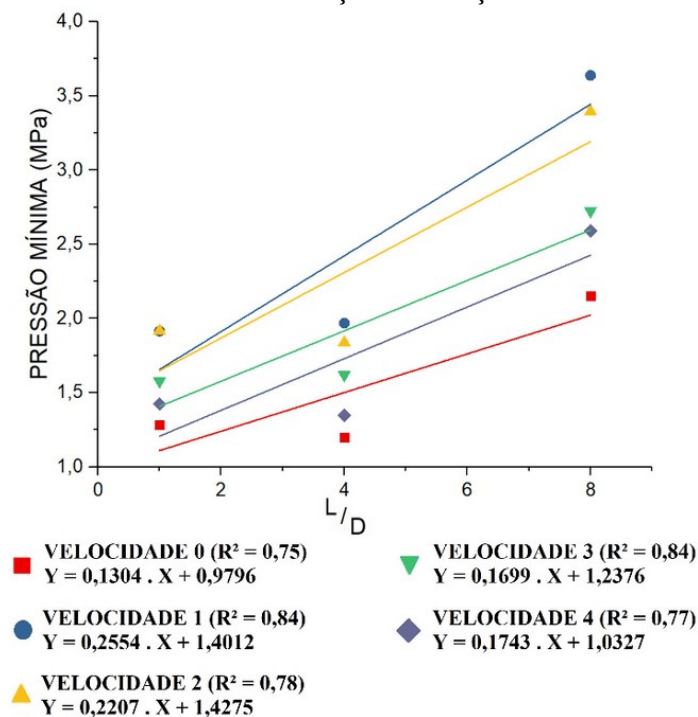
Figura C2 – Gráfico da pressão mínima em função da velocidade do extrudado da formulação GP9



Fonte: Produção do próprio autor

Por extrapolação para $V = 0$, através das equações no gráfico da Figura C2, foram obtidas as pressões mínimas do material extrudado, resultando no gráfico da Figura C3.

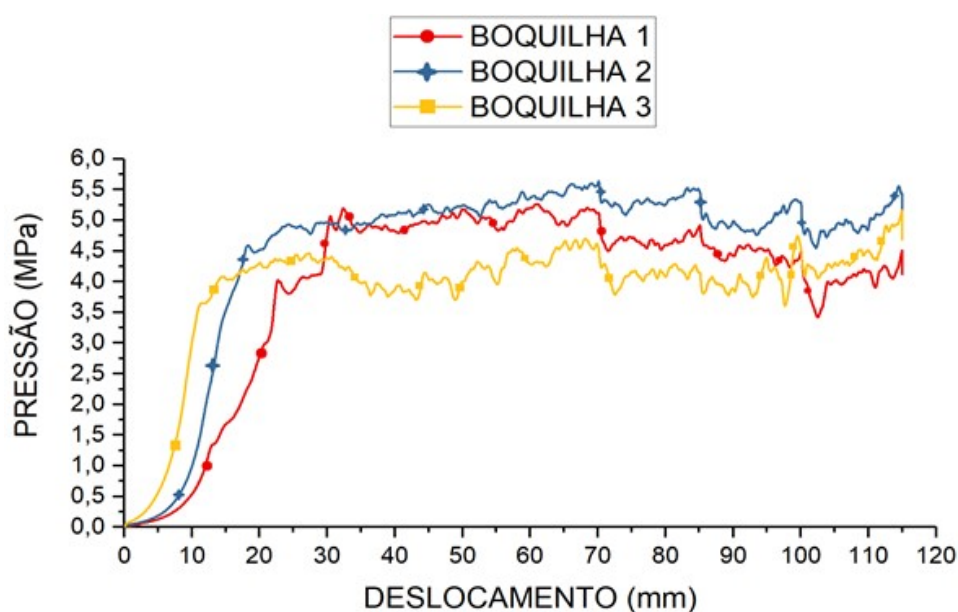
Figura C3 – Pressão mínima em função da relação L/D da formulação GP9



Fonte: Produção do próprio autor

GEOPOLÍMERO COM A FORMULAÇÃO GP10

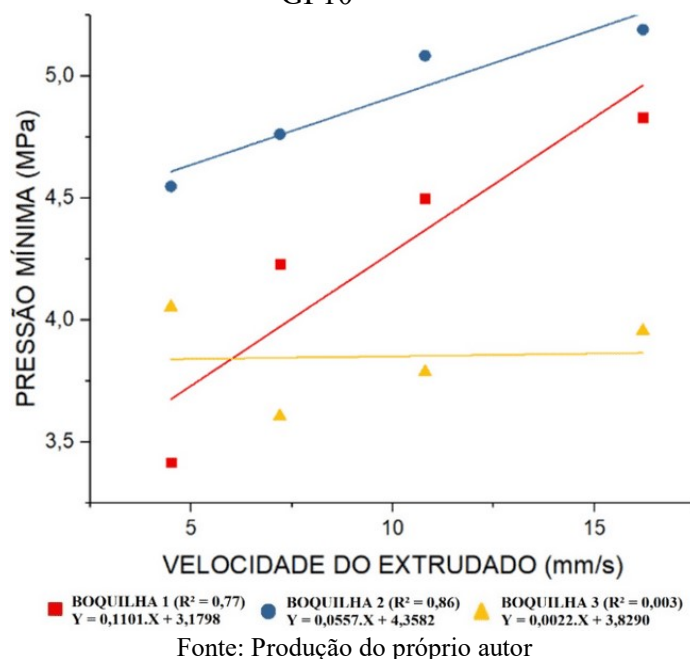
Figura C4 – Gráfico de pressão da formulação GP10 versus deslocamento do pistão



Fonte: Produção do próprio autor

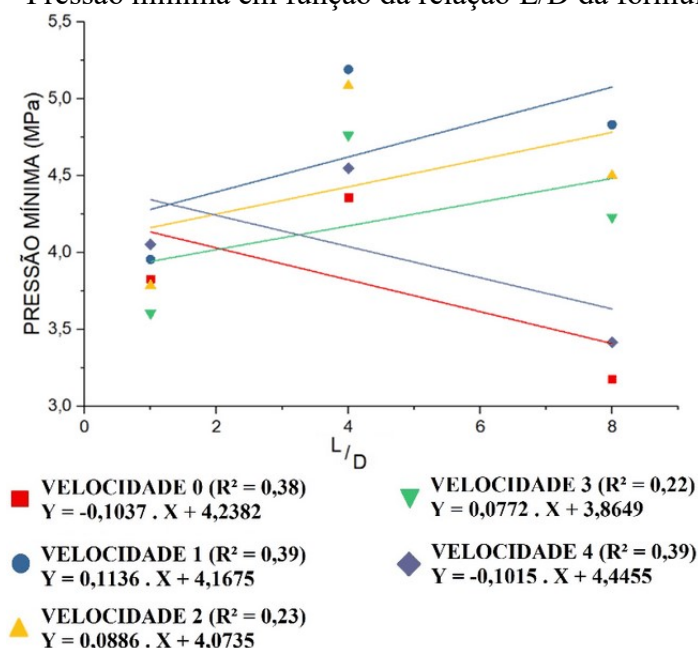
A partir dos mesmos dados gerados pela máquina de ensaios, foram obtidas as pressões mínimas para cada velocidade do extrudado, resultando no gráfico da Figura C5.

Figura C5 – Gráfico de pressão mínima versus velocidade do extrudado da formulação GP10



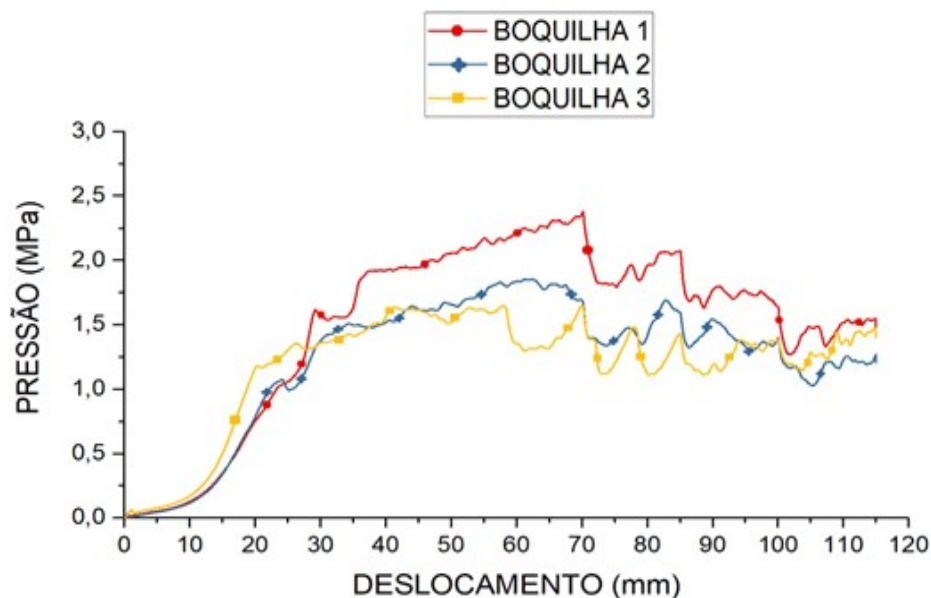
Por extrapolação para $V = 0$, através das equações no gráfico da Figura C5, foram obtidas as pressões mínimas do material extrudado, resultando no gráfico da Figura C6.

Figura C6 – Pressão mínima em função da relação L/D da formulação GP10



GEPOLÍMERO COM A FORMULAÇÃO GP11

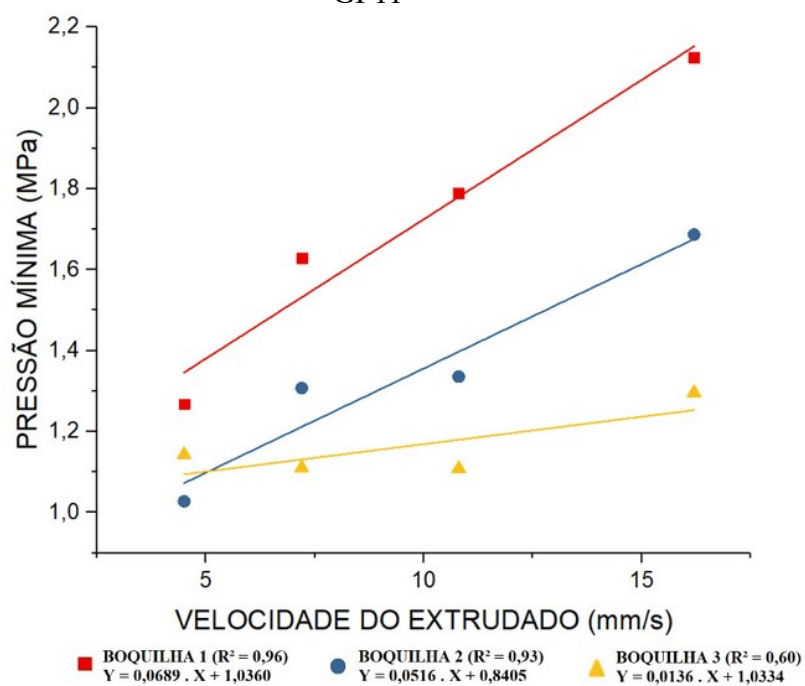
Figura C7 – Gráfico de pressão da formulação GP11 versus deslocamento do pistão



Fonte: Produção do próprio autor

A partir dos mesmos dados gerados pela máquina de ensaios, foram obtidas as pressões mínimas para cada velocidade do extrudado, resultando no gráfico da Figura C8.

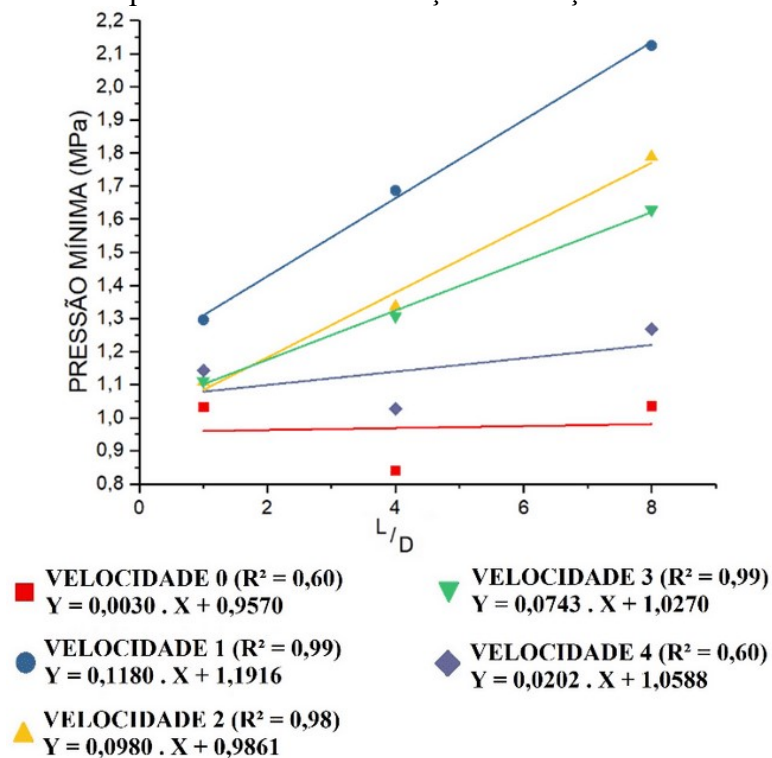
Figura C8 – Gráfico de pressão mínima versus velocidade do extrudado da formulação GP11



Fonte: Produção do próprio autor

Por extrapolação para $V = 0$, através das equações no gráfico da Figura C8, foram obtidas as pressões mínimas do material extrudado, resultando no gráfico da Figura C9.

Figura C9 – Gráfico de pressão mínima em função da relação L/D da formulação GP11

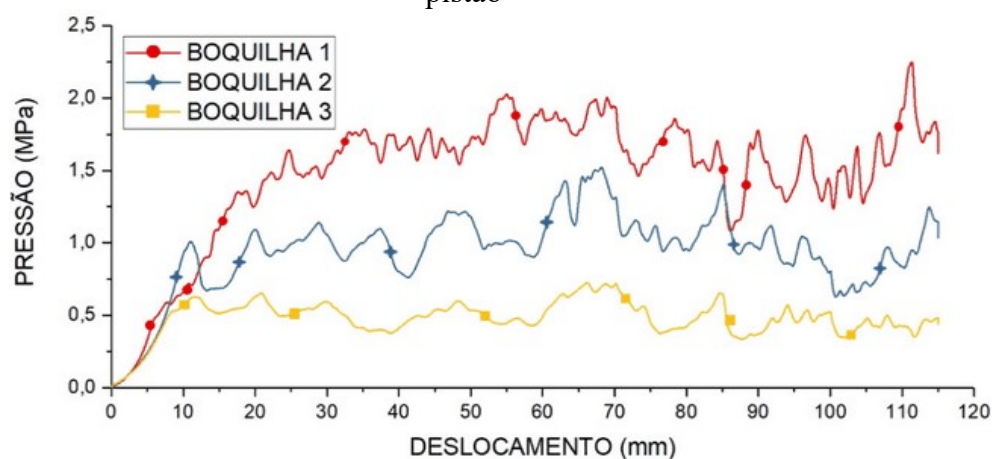


Fonte: Produção do próprio autor

APÊNDICE D – Gráficos obtidos com o tratamento dos dados do reômetro extrusor de acordo com a Equação de Benbow para os geopolímeros produzidos com o lote 2 de metacaulim com fibras de polipropileno

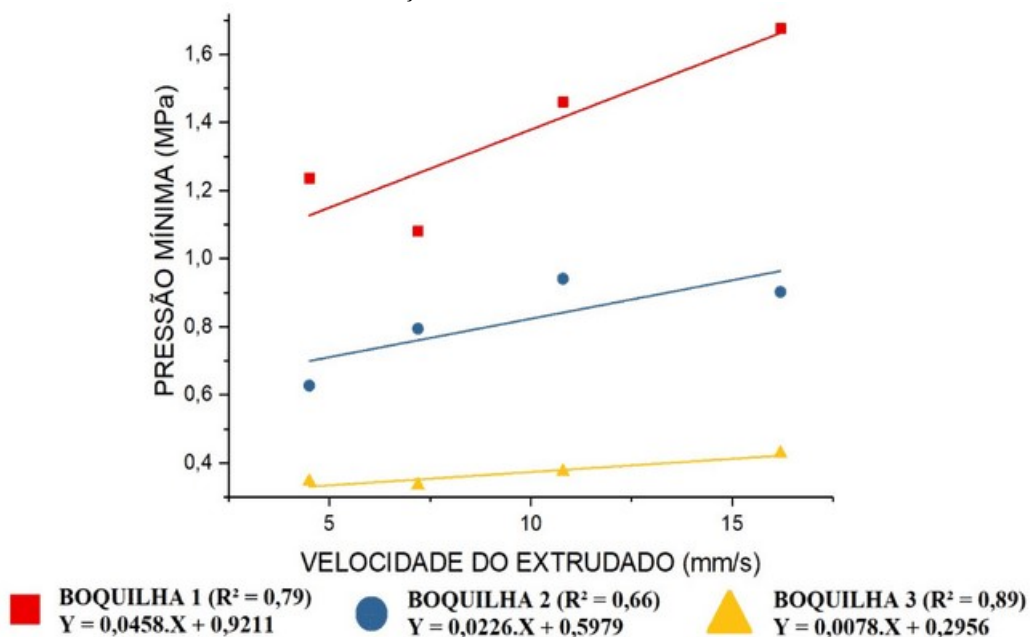
GEPOLÍMERO COM A FORMULAÇÃO GP11-0,05%F

Figura D1 – Gráfico de pressão da formulação GP11-0,05% F versus deslocamento do pistão



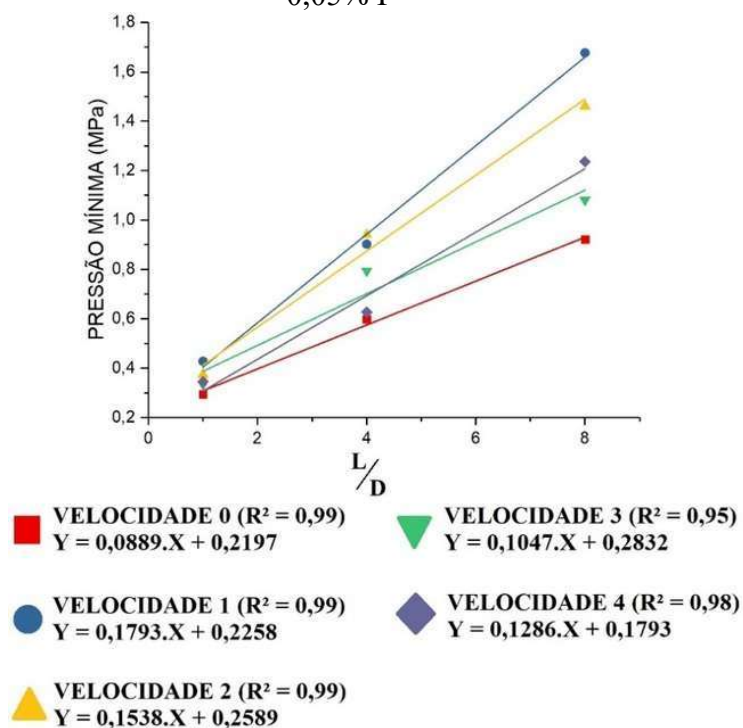
O gráfico da pressão mínima versus velocidade do extrudado pode ser visto na Figura D2.

Figura D2 – Gráfico de pressão mínima em função da velocidade do extrudado da formulação GP11-0,05% F



O gráfico da pressão mínima em função da relação L/D pode ser visto na Figura D3.

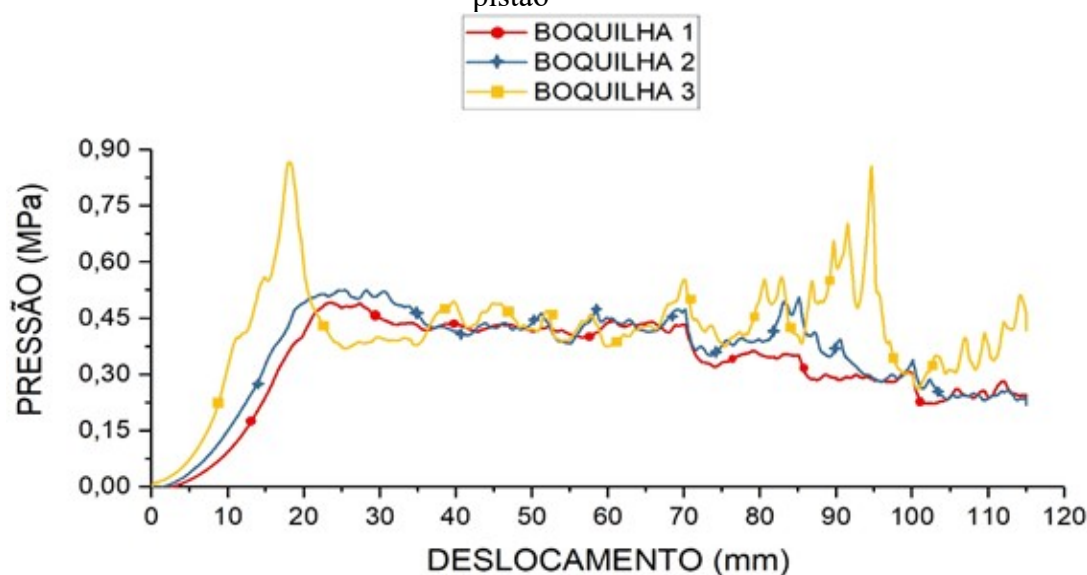
Figura D3 – Gráfico de pressão mínima em função da relação L/D da formulação GP11-0,05% F



Fonte: Produção do próprio autor

GEOPOLÍMERO COM A FORMULAÇÃO GP11-0,25% F

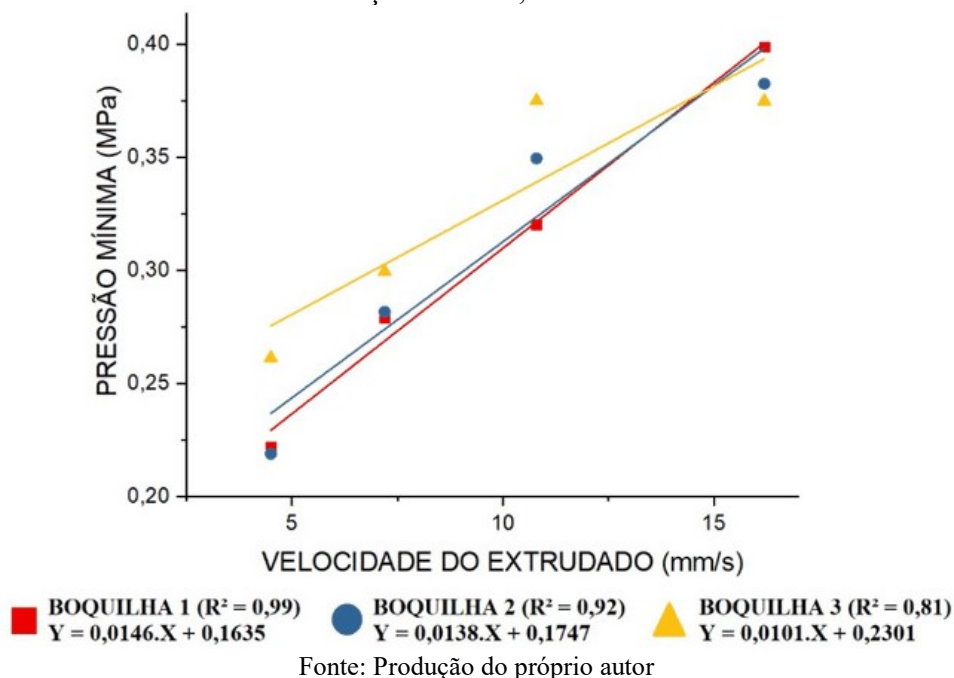
Figura D4 – Gráfico de pressão da formulação GP11-0,25% F versus deslocamento do pistão



Fonte: Produção do próprio autor

O gráfico da pressão mínima em função da velocidade do extrudado pode ser visto na Figura D5.

Figura D5 – Gráfico de pressão mínima em função da velocidade do extrudado da formulação GP11-0,25% F



E o gráfico da pressão mínima em função da relação L/D pode ser visto na Figura D6.

Figura D6 – Gráfico de pressão mínima versus relação L/D para a formulação GP11-0,25% F

