



COMPORTAMENTO FÍSICO-MECÂNICO DE MATRIZES GEOPOLIMÉRICAS  
À BASE DE METACAU LIM REFORÇADAS COM FIBRAS DE AÇO

Liuski Roger Caballero

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientadores: Eduardo de Moraes Rego Fairbairn

Romildo Dias Toledo Filho

Rio de Janeiro  
Novembro de 2017

COMPORTAMENTO FÍSICO-MECÂNICO DE MATRIZES GEOPOLIMÉRICAS  
A BASE DE METACAULIM REFORÇADAS COM FIBRAS DE AÇO

Liuski Roger Caballero

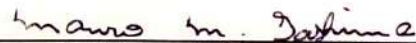
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Examinada por:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Eduardo de Moraes Rego Fairbairn, D.Sc.

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Maria das Dores Macedo Paiva, D.Sc.

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Reiner Neumann, D.Sc.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Mauro Mitsuuchi Tashima, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO DE 2017

Caballero, Liuski Roger

Comportamento físico-mecânico de matrizes geopoliméricas à base de metacaulim reforçadas com fibras de aço / Liuski Roger Caballero. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XXV, 135 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Eduardo de Moraes Rego Fairbairn

Romildo Dias Toledo Filho

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 114-128.

1. Geopolímeros base metacaulim. 2. Reforço com fibras de aço. 3. Comportamento físico-mecânico. I. Fairbairn, Eduardo de Moraes Rego *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

A minha mãe pelo apoio, pela força e por acreditar  
sempre nos meus sonhos, que eu faço dela.

# Agradecimentos

Primeiramente a Deus por sua intercessão dia a dia na minha vida.

A mi mamá, por ser mi guerrera, mi más fiel compañera y mi mayor ejemplo de perseverancia y de lucha. Le agradezco por guiarme siempre, por enseñarme a nunca darme por vencida y mostrarme en el transcurso de la vida que lo más importante no es quantas veces caigamos sino quantas nos levantemos y sigamos hacia adelante.

Ao meu pai, que eu sei me acompanha sempre e que é minha inspiração para continuar sendo seu orgulho.

A meu Tatá por ficar do meu lado, pelo apoio incondicional, nas moldagens, nas desmoldagens, nos ensaios, etc, etc, etc, em resumo por tanto amor.

A Lugo, Fide, Maritza e Arturito, Marlene e Alfonso pela ajuda, a sua presença e o seu apoio económico, imprescindíveis para eu conseguir vir ao Brasil para empreender este caminho.

Ao professor Dudu por todo o apoio e a sua ajuda, mesmo antes de eu conseguir vir ao Brasil para estudar no mestrado.

Ao professor Romildo por me convidar para trabalhar com ele e me abrir as portas do NUMATS, pelo carinho, pela ajuda, pelas dissimiles jornadas, pelo aprendizado e por todo.

Agradeço a Nina pela ajuda no conhecimento dos geopolímeros, completamente desconhecido para mim até a realização deste trabalho. Agradeço pela força, pelas suas palavras de confiança “tudo vai dar certo”, e acima de todo pela parceria.

Aos professores do PEC pela sua contribuição ao meu aprendizado e a minha formação e superação profissional e pessoal.

A minha princesinha Ana Laura por ser meu raio de sol, minha alegria, meu orgulho e por me seguir como exemplo na sua vida, o que me faz tentar ser um pouquinho melhor cada dia.

A minha amiga Diane, pela amizade e por toda a sua ajuda, por fazer até mágica com a sua bolsa de mestrado para conseguir nos sustentar até eu receber a minha no difícil, mas inesquecível começo do mestrado. Por todo o empenho para que eu conseguisse vir ao Rio para fazer o curso.

A minha amiga da infância e da vida Dayana pela força para que eu pudesse vir para o Brasil a estudar. Pelas súper-ligações Cuba(eu)-Brasil(ela), via e-mail na ausência de comunicação na nossa Cuba. Pela constância e por todo o acompanhamento da realização deste trabalho, antes, durante e sempre.

Agradeço a minha amiga Jeydy também por toda ajuda oferecida nas intermináveis tripartitas Dayana-Jeydy-Liuski, necessárias e indispensáveis para eu conseguir vir e fazer o curso do mestrado.

A minha amiga Dorys pela sua ajuda também.

Aos meus amigos da “casa de Copacabana”, os nossos colonizadores “Sandra, Juan e Fernando”, a Gonzalo e Luiz, pela acolhida na minha chegada ao Rio de Janeiro, por todo o que aprendi durante os meses em que vivermos juntos, pelas alegrias, pelas brigas de convivência e por todo.

Ao Joan pela amizade, pelas inúmeras jornadas e por trazer para nossa vida pessoas especiais como a Celia e o Adilson, a Tata, o Wallace e a Cris.

À Celia e o Adilson por nos acolher como seus filhos cubanos e pelo imenso carinho.

A minha amiga Aline, a quem prefiro chamar de irmã brasileira, pela amizade, pelo carinho, pelas ajudas incondicionais, por me permitir fazer parte da sua família.

A minha “Mãe Carioca” (mãe da Aline) pela imensa acolhida, pela malcriação (pudim delícia, etc, etc), pelo grande carinho, pela força, pela fé e por todo.

Aos colegas e amigos de turma do Mestrado: Ingrid da mecânica, Igor, Michell, Ingrid da civil, Fabi, Karla, Vanessa, e o Magno.

A minhas amigas Phil e Jennifer pela amizade, pelo apoio e pelo acompanhamento.

Ao meu amigo Randy por sua ajuda e pela força.

Ao meu amigo Alejandro, sua esposa Mirella, Mama e Papa, pela carinhosa acolhida na sua casa em São Paulo, pela incondicional ajuda e presença na nossa vida.

Agradeço ao seu Fer, para nós “Chofer”, pelo carinho, pelos conselhos, por nos receber e nos assumir como a sua família cubana na sua casa.

A Any por toda a sua ajuda e por toda essa sua energia positiva, que transborda sempre ou quase sempre hehe.

Devo agradecer aos meus colegas do NUMATS, em especial Yasmin, Mostafa, Yasin, Vanessa, Alfredo, Renata, Fabrício, Carol, Jéssica, Amanda, Pedro, Rahyane e às Gabis, pelas jornadas, pela ajuda, pela presença, pelos bandejões compartilharmos etc.

Ao José pela dedicação, pela ajuda, pela amizade e pelas inúmeras jornadas que temos compartilhado no mundo dos geopolímeros.

Aos funcionários do PEC, do LABEST e do NUMATS, em especial o Orlando, a Sandra, o Anderson, o Marcio, o Adailton e o Alé, o Marcelo e Alex, sempre dispostos a ajudar; a Luzi a Carmen, a Claudinha e o Jó, por ser essas pessoas solidárias, simples, sempre amáveis, e que alegram com sua presença o dia de todos.

Meus agradecimentos aos trabalhadores do CETEM, em especial os professores Reiner e Otávio e o técnico Josemar pelo apoio e suporte brindado, ao professor Fernando Gómez e aos funcionários e alunos do IMA pela incondicional ajuda oferecida nas análises de FTIR e na apresentação do Congresso ICNP-Rio 2017, de grande importância para a conclusão e apresentação deste trabalho.

À escola de química especialmente ao professor Jó e a Maria Teresa pelo suporte oferecido na realização das análises térmicas necessárias para o estudo.

Meus agradecimentos à empresa DIATOM por fornecer o silicato de sódio utilizado no estudo.

Ao professor da UNESP Mauro pelas trocas de ideias, pela amabilidade, por compartilhar literaturas essenciais para melhorar minha compreensão no ramo dos geopolímeros.

À CAPES e à Fundação COPPETEC pelo apoio financeiro imprescindíveis para a realização deste trabalho.

E a todas as pessoas que de uma maneira u outra contribuíram para que hoje eu possa apresentar este trabalho.



Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

COMPORTAMENTO FÍSICO-MECÂNICO DE MATRIZES GEOPOLIMÉRICAS  
À BASE DE METACAULIM REFORÇADAS COM FIBRAS DE AÇO

Liuski Roger Caballero

Novembro/2017

Orientadores: Eduardo de Moraes Rego Fairbairn

Romildo Dias Toledo Filho

Programa: Engenharia Civil

No presente trabalho foram desenvolvidas matrizes geopoliméricas a partir da ativação alcalina de metacaulim, utilizando como ativadores NaOH e silicato de sódio. Foram utilizados dois lotes de metacaulim e areia natural para sintetizar as pastas e argamassas geopoliméricas. Compósitos geopoliméricos foram produzidos adicionando 1,2; 1,8 e 2,4% de fibras de aço inoxidável em relação ao volume total das argamassas, com o objetivo de avaliar o efeito do reforço no desempenho físico-mecânico dos compósitos. As matrizes foram analisadas mediante ensaios de compressão uniaxial e flexão em quatro pontos. A formação dos geopolímeros foi confirmada mediante análises de DRX e FTIR. Os sistemas geopoliméricos mostraram propriedades mecânicas, com resistências à compressão na faixa de 33-50 MPa, e à flexão de 1,5-12 MPa, sugerindo que esses materiais são adequados para substituir sistemas OPC em aplicações estruturais.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PHYSICAL-MECHANICAL BEHAVIOR OF METAKAOLIN BASED  
GEOPOLYMER MATRICES REINFORCED WITH STEEL FIBERS

Liuski Roger Caballero

November/2017

Advisors: Eduardo de Moraes Rego Fairbairn  
Romildo Dias Toledo Filho

Department: Civil Engineering

This study is based on geopolymer matrices from alkaline activation of metakaolin, using sodium silicate and NaOH solution as activators. Two batches of metakaolin and natural sand were used to obtain the geopolymer pastes and mortars. Composites were obtained by adding 1.2, 1.8 and 2.4% of stainless steel fibers, in relation to the total volume of the mixture, aims of evaluate the influence of different contents of stainless steel fibers and their effect on the physical-mechanical performance of the composites. Matrices were tested under uniaxial compressive loads and flexural by four points bending tests. The geopolymer networks were confirmed by XRD and FTIR analysis. Metakaolin-based geopolymer pastes and mortars presented typical mechanical properties, with uniaxial compressive strengths ranging from 33 to 50 MPa and flexural tensile strength ranging from 1.5 to 12 MPa, suggesting that these materials are suitable to replace OPC systems in structural applications.

# Sumário

<b>Capítulo 1 .....</b>	<b>1</b>
<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação .....	1
1.2 Objetivos.....	2
1.2.1. Objetivo geral.....	2
1.2.2. Objetivos específicos.....	3
1.3 Organização do trabalho.....	3
<b>Capítulo 2 .....</b>	<b>5</b>
<b>Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>5</b>
2.1 Cimento Portland.....	5
2.2 Geopolímero .....	8
2.2.1. História.....	9
2.2.2. Formação do geopolímero.....	9
2.2.3. Designação química e estrutura.....	14
2.2.4. Produtos da geopolimerização .....	16
2.2.4.1. Função do “Silício” na estrutura do gel N-A-S-H .....	17
2.2.4.2. Função do “Alumínio” na estrutura do gel N-A-S-H .....	18
2.2.4.3. Função do “Sódio” na estrutura do gel N-A-S-H .....	18

2.2.5.	Fatores que afetam o grau de geopolimerização e a resistência dos geopolímeros. ....	19
2.2.6.	Aplicações dos geopolímeros.....	20
2.2.7.	Matérias primas para obtenção de geopolímeros .....	22
2.2.7.1.	Precursor .....	23
2.2.7.2.	Ativadores alcalinos.....	24
2.2.7.2.1.	Hidróxido de sódio (NaOH).....	25
2.2.7.2.2.	Silicato de sódio (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ).....	26
2.2.8.	Matrizes geopoliméricas a base de metacaulim .....	27
2.2.8.1.	Argamassas e concretos geopoliméricos .....	28
2.2.9.	Compósitos geopoliméricos .....	29
<b>Capítulo 3</b>	.....	<b>32</b>
<b>Materiais e métodos experimentais</b>	.....	<b>32</b>
3.1	Caraterização dos materiais.....	32
3.1.1.	Metacaulim.....	34
3.1.1.1.	Massa específica .....	34
3.1.1.2.	Composição química.....	35
3.1.1.3.	Distribuição granulométrica.....	36
3.1.1.4.	Área superficial (BET).....	37
3.1.1.5.	Difratometria de raios-X (DRX).....	38

3.1.1.6.	Análise térmica (TG/DTG).....	40
3.1.1.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41
3.1.1.8.	Transformada de Fourier no espectro Infravermelho (FTIR).....	42
3.1.2.	Ativadores alcalinos.....	44
3.1.2.1.	Hidróxido de sódio (NaOH).....	44
3.1.2.2.	Silicato de sódio (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ).....	45
3.1.3.	Areia natural.....	46
3.1.4.	Fibras de aço inoxidável.....	48
3.2	Geopolímeros puros e argamassas geopoliméricas.....	49
3.2.1	Desenho das matrizes geopoliméricas.....	50
3.2.2	Síntese das matrizes geopoliméricas.....	52
3.3	Propriedades no estado fresco.....	56
3.3.1	Consistência.....	56
3.3.2	Massa específica aparente.....	57
3.3.3	Tempo de pega.....	58
3.4	Propriedades no estado endurecido.....	59
3.4.1.	Ensaio de compressão uniaxial.....	59
3.4.2.	Ensaio de flexão.....	65
3.4.3.	Massa específica aparente no estado endurecido.....	67

3.4.4.	Tratamento térmico das argamassas e compósitos.....	67
3.4.5.	DRX, TG/DTG e FTIR .....	69
3.4.6.	MEV .....	70
<b>Capítulo 4</b>	.....	<b>72</b>
<b>Resultados e Discussão</b>	.....	<b>72</b>
4.1	Propriedades no estado fresco .....	72
4.1.1	Consistência .....	72
4.1.2	Tempo de pega.....	73
4.1.3	Massa específica aparente.....	74
4.2	Propriedades no estado endurecido .....	74
4.2.1	Massa específica aparente.....	74
4.2.2	Resistência à compressão.....	75
4.2.2.1.	Resistência à compressão das pastas geopoliméricas .....	75
4.2.2.2.	Resistência à compressão das argamassas e compósitos geopoliméricos .....	78
4.2.3	Resistência à tração na flexão .....	84
4.2.3.1.	Resistência à tração na flexão das pastas geopoliméricas .....	85
4.2.3.2.	Resistência à tração na flexão das argamassas e compósitos geopoliméricos .....	86
4.2.4	Difração de raios-X (DRX).....	91

4.2.5	Transformada de Fourier no espectro infravermelho (FTIR) .....	95
4.2.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	98
4.2.6.1.	Amostras fraturadas .....	98
4.2.6.2.	Amostras polidas.....	102
4.2.7	Análise Térmica (TG/DTG).....	109
<b>Capítulo 5</b>	.....	<b>111</b>
<b>Considerações Finais</b>	.....	<b>111</b>
5.1	Conclusões.....	111
5.2	Sugestões para trabalhos futuros .....	113
<b>Referências bibliográficas</b>	.....	<b>114</b>
<b>Anexos</b>	.....	<b>129</b>
	Anexo I: Análise estatística da influência da adição das fibras nos resultados do ensaio de Compressão. ....	129
	Anexo II: Análise estatística da influência da adição das fibras nos resultados do ensaio de Flexão. ....	131
	Anexo III: Propriedades físico-mecânicas das matrizes tratadas termicamente no ensaio de compressão. ....	133
	Anexo IV: Propriedades físico-mecânicas das matrizes tratadas termicamente no ensaio de flexão. ....	134

# Lista de Figuras

Figura 2.1: Modelo conceptual da geopolimerização proposto por Gluhovsky tomado de (DUXSON et al., 2006). .....	11
Figura 2.2: Transformação da ativação alcalina de escoria ao cimento geopolimérico de escoria. ....	13
Figura 2.3: Classificação dos diferentes tipos de geopolímeros adaptado de (DAVIDOVITS, 2002). ....	15
Figura 2.4: Clasificação dos geopolímeros, gráficos moleculares de PS, PSS e algumas estruturas relacionadas, adaptado de (DAVIDOVITS, 1991). ....	15
Figura 2.5: Representação bidimensional do modelo estrutural do gel N-A-S-H, proposto por CRIADO SANZ, (2007). ....	17
Figura 2.6: Tipos de geopolímeros envolvidos em aplicações bem-sucedidas adaptada de (DAVIDOVITS, 2002). ....	22
Figura 2.7: Regiões de composição que levam a diferentes tipos de produtos no Sistema ternário $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , de (VAIL, 1952), adaptado por (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009). ....	26
Figura 2.8: Resistência à flexão em 3 pontos, de compósitos geopoliméricos reforçados com didferentes tipos de fibras, tomado de DAVIDOVITS (1991). ....	30
Figura 3.1: Metodologia empregada para analisar os materiais sólidos e as matrizes geopoliméricas. ....	33
Figura 3.2: Amostras dos metacaulins empregados no estudo, (a) MK1, (b) MK2. ....	34



Figura 3.3: Distribuição granulométrica do MK1 e MK2. ....	37
Figura 3.4: Difractogramas obtidos mediante as análises por DRX para MK1 e MK2. Q: Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ); K: Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$ ); A: Anatasa ( $\text{TiO}_2$ ); M: Microclina( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ); I: Ilita ( $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$ ); Mu: Muscovita ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$ ). ....	39
Figura 3.5: Análises termogravimétricas do MK1 e MK2. ....	41
Figura 3.6: MEV dos metacaulins, (a) MK1, (b) MK2. ....	42
Figura 3.7: Espectro de absorção do MK1 e MK2. ....	43
Figura 3.8: Hidróxido de Sódio Lentilhas P.A. (NaOH). Recipiente com 1kg. ....	44
Figura 3.9: Silicato de sódio alcalino R2252, fornecido por Diatom Mineração Ltda. .	45
Figura 3.11: Difractogramas obtidos mediante as análises por DRX para a Areia. Q: Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ); M: Microclina( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ); Mu: Muscovita ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$ ). ....	47
Figura 3.13: Fibra ondulada de aço inoxidável, fornecida por Di Martino Indústrias Metalúrgicas Ltda. ....	49
Figura 3.14: (a) Preparação da solução de NaOH, (b) materiais dispostos do lado da balança utilizada para realizar a pesagem. ....	53
Figura 3.15: Adição do metacaulim no copo do misturador. ....	54
Figura 3.16: Etapas de preparo das argamassas geopoliméricas, (a) materiais sólidos colocados no copo do misturador, (b) adição da solução ativadora, (c) argamassa geopoliméricas após finalizar processo de mistura. ....	55
Figura 3.17: Adição das fibras de aço nas argamassas e aparência física dos compósitos geopoliméricos. ....	56

Figura 3.18: Ensaio para medir o índice de consistência, (a) ensaio de mini slump ou miniabatimento das pastas, (b) ensaio da mesa, realizado para as argamassas. ....	57
Figura 3.19: Balança de lama utilizada na determinação da massa específica aparente das pastas em estado fresco. ....	58
Figura 3.20: Determinação dos tempos de pega inicial e final, mediante ensaio da Agulha de Vicat. ....	59
Figura 3.21: Molde vedado com fita teflon prévio à realização da moldagem. ....	60
Figura 3.22: Etapas de colocação das camadas da mistura nos moldes, (a) primeira camada de pasta adicionada aos moldes, (b) adição da segunda camada de pasta. ....	60
Figura 3.23: Moldes enchidos colocados sobre a mesa vibratória. ....	61
Figura 3.24: Moldes vedados e colocados no banho à temperatura do ambiente, até completar o tempo de cura. ....	61
Figura 3.25: Corpos de prova antes e após o faceamento. ....	62
Figura 3.26: Faceamento dos corpos de prova, (a) pastas, (b) argamassas e compósitos. ....	62
Figura 3.27: (a) Medição dos corpos de prova mediante o uso do paquímetro, (b) pesagem do corpo de prova. ....	63
Figura 3.28: Ensaio de compressão uniaxial. ....	64
Figura 3.29: (a) Molde utilizado para ensaio de flexão, (b) corpos de prova recém desmoldados. ....	65
Figura 3.30: (a) Corpos de prova colocados na câmara úmida, (b) medição dos corpos de prova. ....	66
Figura 3.31: Ensaio de flexão. ....	66

Figura 3.32: Estufa para secagem a 110°C e queima a 600°C dos CPS. ....	68
Figura 3.33: Rampa de aquecimento e permanência no processo de secagem. ....	68
Figura 3.34: Rampa de aquecimento e permanência no processo de queima. ....	69
Figura 3.35: (a) Amostras polidas e fraturadas, prévio a metalização com ouro, (b) amostras metalizadas com ouro, para análise no MEV. ....	71
Figura 4.1: Curvas típicas de tensão- deformação axial de G1, G2 e G3.....	76
Figura 4.6: Ruptura típica das argamassas e compósitos geopoliméricos, A Sistema 1, B Sistema 2, C Sistema 3. (a) F-0.0%, (b) F-1.2%, (c) F-1.8%, (d) F-2.4%. ....	83
Figura 4.7: Variação da resistência à compressão dos compósitos dos Sistemas 1, 2 e 3, em comparação às argamassas sem reforço. ....	84
Figura 4.8: Curvas típicas de tensão-deflexão para o ensaio à flexão das pastas geopoliméricas.....	85
Figura 4.9: Corpos de prova do Sistema 1, após o ensaio de Flexão. (a) G1, (b) AG1, (c) AG1-F-1,2%, (d) AG1-F-1,8% e (e) AG1-F-2,4%. ....	86
Figura 4.10: Curvas típicas de tensão-deflexão para o ensaio de flexão das argamassas do Sistema 1 e detalhe das curvas até a primeira físur. ....	88
Figura 4.11: Curvas típicas de tensão-deflexão para o ensaio de flexão das argamassas do Sistema 2 e detalhe das curvas até a primeira físur. ....	88
Figura 4.12: Curvas típicas de tensão-deflexão para o ensaio de flexão das argamassas do Sistema 3 e detalhe das curvas até a primeira físur. ....	89
Figura 4.13: Variação da resistência à flexão dos compósitos dos Sistemas 1, 2 e 3, em comparação às argamassas sem reforço. ....	90

Figura 4.14: Difractogramas obtidos mediante as análises por DRX para o Sistema 1. Q: Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ); K: Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$ ); A: Anatasa ( $\text{TiO}_2$ ); M: Microclina( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ); I: Ilita ( $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$ ); Mu: Muscovita ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$ ).....	92
Figura 4.15: Difractogramas obtidos mediante as análises por DRX para o Sistema 2. Q: Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ); K: Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$ ); A:Anatasa ( $\text{TiO}_2$ ); M: Microclina( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ); I: Ilita ( $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$ ); Mu: Muscovita ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$ ).....	93
Figura 4.16: Difractogramas obtidos mediante as análises por DRX para o Sistema 3. Q: Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ); K: Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$ ); A:Anatasa ( $\text{TiO}_2$ ); M: Microclina( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ); I: Ilita ( $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$ ); Mu: Muscovita ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$ ).....	94
Figura 4.17: Espectro de FTIR do Sistema 1.....	97
Figura 4.18: Espectro de FTIR do Sistema 2.....	97
Figura 4.19: Espectro de FTIR do Sistema 3.....	97
Figura 4.20: MEV das pastas geopoliméricas: (a) G1, (b) area selecionada de G1 em (a), (c) G2, (d) área selecionada de G2 em (c), (e) G3, (f) detalhe ampliado de G3. ....	100
Figura 4.21: MEV das argamassas geopoliméricas, (a) AG1, (b) AG2, (c) AG3.....	101
Figura 4.22: MEV e EDX das amostras polidas das pastas, (a) G1, (b) G2 e (c) G3. .	103
Figura 4.23: MEV e EDX das amostras polidas das argamassas, (a) AG1, (b) AG2 e (c) AG3. ....	106
Figura 4.24: Análise termogravimétrica das pastas geopoliméricas. ....	109
Figura 4.25: Análise termogravimétrica das argamassas geopoliméricas.....	110

# Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Materiais utilizados no preparo das matrizes geopoliméricas. ....	33
Tabela 3.2: Massa específica dos metacaulins ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) .....	35
Tabela 3.3: Composição química, normalizada para 100%. ....	35
Tabela 3.4: Análise granulométrica dos metacaulins. ....	36
Tabela 3.5: Área superficial dos metacaulins ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).....	38
Tabela 3.6: Quantificação cristalino-amorfo do MK1 e MK2 (T%).....	40
Tabela 3.7: Propriedades do NaOH.....	45
Tabela 3.8: Propriedades do silicato fornecidas por Diatom Mineração Ltda. ....	46
Tabela 3.9: Composição química da areia.....	47
Tabela 3.10: Análise granulométrica da areia. ....	48
Tabela 3.11: Razões molares e de desenho dos Geopolímeros Puros (G1, G2 e G3) e as argamassas geopoliméricas (AG1, AG2 e AG3).....	51
Tabela 3.12: Consumo de materiais em $\text{kg}/\text{m}^3$ das matrizes geopoliméricas.....	52
Tabela 4.1: Consistência das matrizes.....	73
Tabela 4.2: Tempo de pega das pastas geopoliméricas (Vicat).....	73
Tabela 4.3: Massa específica aparente das pastas geopoliméricas (estado fresco). ....	74
Tabela 4.4: Massa específica aparente das matrizes geopoliméricas (estado endurecido- $\text{g}/\text{cm}^3$ ). ....	75
Tabela 4.5: Valores médios e desvios padrões das propriedades mecânicas sob compressão das pastas geopoliméricas.....	76
Tabela 4.6: Valores médios e desvios padrões das propriedades mecânicas sob compressão das argamassas geopoliméricas. ....	80
Tabela 4.7: Resistência à tração na flexão e deflexão correspondente das pastas geopoliméricas.....	85

Tabela 4.8: Resistência à tração na flexão e deflexão correspondente das argamassas e compósitos geopoliméricos. ....	87
Tabela 4.9: Tensão e deflexão da primeira fissura dos compósitos geopoliméricos.....	90
Tabela 4.10: Quantificação cristalino-amorfo das pastas e argamassas (T%).....	95

# Lista de símbolos

OPC: Das siglas em inglês Ordinary Portland Cement

FRX: Das siglas Fluorescência de Raio-X

DRX: Das siglas Difractometria de Raios-X

T%: Porcentagem em massa

FTIR: Das siglas em inglês de Fourier Transform Infrared spectroscopy

MEV: Das siglas de Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS: Do inglês Energy Dispersive X-ray fluorescence spectroscopy

TG: Análise térmica-Termogravimetria

DTG: Análise térmica-Termogravimetria Derivada

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

BET: Dos desenvolvedores do método Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmet e Edward Teller. B.E.T: Brunauer, Emmet e Teller

ICDD: Das siglas em inglês de International Centre for Diffraction Data-PDF4+ Relational Powder Diffraction File, Newton Square.

COD: Das siglas do inglês Crystallography Open Database.

ICSD: Das siglas do inglês International Crystal Structure Database

SDD: Das siglas em inglês Silicon Drift Detector

$E$ : módulo de elasticidade (GPa)

$\sigma_{c2}$ : tensão de compressão correspondente a 40% da carga última (MPa)

$\sigma_{c1}$ : tensão de compressão correspondente à deformação axial,  $\epsilon_{c1}$  (50  $\mu$ Strain)

$\mathcal{E}_{c2}$ : deformação axial produzida pela  $\sigma_{c2}$  (Strain)

$\mathcal{E}_{c1}$ : deformação axial igual a 50  $\mu$ Strain.

$f_{ct,f}$ : resistência à tração na flexão, expressa em Megapascal (MPa)

$F$ : força máxima registrada na máquina de ensaio, expressa em Newtons (N)

$l$ : dimensão do vão entre apoios, expressa em milímetros (mm)

$b$ : largura média do corpo de prova, expressa em milímetros (mm)

$d$ : altura média do corpo de prova, expressa em milímetros (mm)

MK: metacaulim

TMA: tamanho máximo do agregado

$d_{10}$ : diâmetro médio do 10% das partículas

$d_{50}$ : diâmetro médio do 50% das partículas

$d_{90}$ : diâmetro médio do 90% das partículas

G1: geopolímero 1

G2: geopolímero 2

G3: geopolímero 3

AG1: argamassa geopolimérica sintetizada a partir do G1

AG2: argamassa geopolimérica sintetizada a partir do G2

AG3: argamassa geopolimérica sintetizada a partir do G3

AG1-F-1.2%: compósito geopolimérico sintetizado a partir da AG1 com reforço fibroso de 1,2%.

AG1-F-1.8%: compósito geopolimérico sintetizado a partir da AG1 com reforço fibroso de 1,8%.



AG1-F-2.4%: compósito geopolimérico sintetizado a partir da AG1 com reforço fibroso de 2,4%.

AG2-F-1.2%: compósito geopolimérico sintetizado a partir da AG2 com reforço fibroso de 1,2%.

AG2-F-1.8%: compósito geopolimérico sintetizado a partir da AG2 com reforço fibroso de 1,8%.

AG2-F-2.4%: compósito geopolimérico sintetizado a partir da AG2 com reforço fibroso de 2,4%.

AG3-F-1.2%: compósito geopolimérico sintetizado a partir da AG3 com reforço fibroso de 1,2%.

AG3-F-1.8%: compósito geopolimérico sintetizado a partir da AG3 com reforço fibroso de 1,8%.

AG3-F-2.4%: compósito geopolimérico sintetizado a partir da AG3 com reforço fibroso de 2,4%.

F-1,2%: matriz reforçada com 1,2 % de fibras.

F-1,8%: matriz reforçada com 1,8 % de fibras.

F-2,4%: matriz reforçada com 2,4 % de fibras.

CV: coeficiente de variação.

$f_{c \text{ comp.}}$ : resistência à compressão do compósito (MPa)

$f_{c \text{ arg.}}$ : resistência à compressão da argamassa (MPa)

$\delta_m$ : deflexão máxima média (mm)

$\sigma_{mpf}$ : tensão média da primeira fissura (MPa)

$\delta_{mpf}$ : deflexão máxima média da primeira fissura (mm)

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Motivação

O concreto de cimento Portland (OPC<sup>1</sup>) é o principal material de engenharia utilizado pelo homem. Desde a antiguidade, misturas contendo água, agregados e compostos aglomerantes têm sido empregadas na construção de estruturas, que resistem, mesmo após milhares de anos, a ações intempéricas diversas. A elevada resistência mecânica, aliada a fatores como custo relativamente baixo, versatilidade de formas e rapidez na construção, garante o uso do concreto em aplicações diversificadas, como edificações, pontes, viadutos, túneis, barragens e pavimentos (GARTNER, 2004).

Há, no entanto, um desafio a ser enfrentado pela indústria do concreto nos dias atuais, que consiste na busca de materiais alternativos ao concreto convencional, tais como resíduos industriais e algumas adições minerais, com o objetivo de diminuir o consumo de cimento Portland, desenvolvendo projetos que tenham como foco reduzir os impactos ambientais, tema que tem sido objeto de pesquisa frequente nos últimos anos (TORGAL, GOMES, e JALALI, 2005).

De outro lado, as propriedades físico-mecânicas do concreto Convencional são afetadas quando submetidos a elevadas temperaturas. Para temperaturas de exposição até 250°C são apreciadas poucas mudanças da resistência residual, já acima de 450°C ocorre uma redução considerável desta propriedade (NEVILLE, 1995).

---

<sup>1</sup> Das siglas em inglês Ordinary Portland Cement.

No âmbito da procura desses novos materiais sustentáveis que possuam maior desempenho mecânico, estabilidade e durabilidade que os tradicionalmente usados, surgem os cimentos geopoliméricos, também chamados de Geopolímeros ou Polímeros inorgânicos.

Os Geopolímeros são ligantes obtidos mediante a ativação alcalina de materiais silicoaluminosos, podendo ser estas fontes minerais naturais, resíduos industriais e outros materiais com características pozolânicas. Os Geopolímeros apresentam-se como materiais superiores de excelentes propriedades físicas e mecânicas como são a sua durabilidade superior, resistência ao ataque de ácidos, e elevada resistência mecânica inicial (DAVIDOVITS 1991, 2002).

O Metacaulim é um destes aluminossilicatos, obtido da queima controlada do caulim. Assim constitui um dos materiais precursores mais utilizados na obtenção de Geopolímeros (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009; P. HE et al., 2010; BERNAL et al., 2012).

Estudos anteriores (RANJBAR, N. et al, 2016) mostraram que em pastas de geopolímeros reforçadas com fibras de aço de 22 mm de comprimento, aumentaram significativamente a resistência a flexão e a tenacidade dos compósitos.

Nesse cenário a presente pesquisa visa avaliar o desempenho físico-mecânico de matrizes geopoliméricas, base metacaulim, que serão reforçadas com fibras de aço de 25 mm de comprimento.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo geral**

A atual pesquisa se propôs estudar o comportamento físico-mecânico de matrizes geopoliméricas típicas à base de metacaulim ativadas com silicato e hidróxido de sódio.

## 1.2.2. Objetivos específicos

- Caracterização das propriedades físico-químicas das matérias primas, mediante o uso das técnicas de FRX<sup>2</sup>, DRX<sup>3</sup>, FTIR<sup>4</sup>, MEV<sup>5</sup>/EDS<sup>6</sup> e TG<sup>7</sup>/DTG<sup>8</sup>;
- Desenho de matrizes geopoliméricas típicas e compósitos com potencial para ser utilizadas como alternativa às matrizes à base de cimento Portland;
- Determinação das propriedades física em estado fresco (massa específica, consistência e tempos de pega) e endurecida (DRX, FTIR, MEV/EDS e TG/DTG) das matrizes;
- Avaliação do desempenho mecânico das matrizes (compressão e flexão).

## 1.3 Organização do trabalho

A dissertação é conformada por 5 capítulos, que incluem a Introdução e as Considerações finais. Também a conformam as Referências bibliográficas e os Anexos.

No **Capítulo 1: Introdução**, a pesquisa é situada no contexto da realidade da comunidade científica, no que refere à procura por materiais alternativos ao concreto convencional. Também são definidos no capítulo a motivação, os objetivos e a estrutura do trabalho.

---

<sup>2</sup> Das siglas Fluorescência de Raio-X.

<sup>3</sup> Das siglas Difractometria de Raios-X.

<sup>4</sup> Das siglas em inglês de Fourier Transform Infrared spectroscopy.

<sup>5</sup> Das siglas de Microscopia Eletrônica de Varredura.

<sup>6</sup> Do inglês Energy Dispersive X-ray fluorescence spectroscopy.

<sup>7</sup> Análise térmica-Termogravimetria.

<sup>8</sup> Análise térmica-Termogravimetria Derivada.

No **Capítulo 2: Revisão bibliográfica** será aprofundado acerca da ativação alcalina de materiais aluminosilicatos, os geopolímeros, as argamassas, os concretos geopoliméricos e os compósitos geopoliméricos, incluídos os reforçados com fibras de aço.

O **Capítulo 3: Materiais e métodos experimentais**, está diretamente relacionado à avaliação e caracterização das matérias primas necessárias para a elaboração dos geopolímeros, assim como dos próprios geopolímeros em seu estado fresco e endurecido. São descritas a metodologia e as técnicas adotadas para as análises e o desenvolvimento dos ensaios.

No **Capítulo 4: Resultados**, são apresentados e analisados os resultados obtidos experimentalmente.

O **Capítulo 5: Considerações finais**, apresenta as conclusões obtidas da análise dos resultados do estudo, assim como sugestões para trabalhos futuros. Nas **Referências e Anexos**, são citadas as referências e a bibliografia consultada no transcurso da pesquisa e nos anexos poderão ser encontrados os cálculos realizados para desenvolver a análise estatística associada aos resultados de resistência à compressão e à flexão do estudo.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 Cimento Portland

O cimento Portland é um pó fino com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob ação da água, que depois de endurecido, mesmo que seja novamente submetido à ação da água, não se decompõe (ABCP, 2002).

Por definição, o cimento é um “aglomerante hidráulico resultante da mistura homogênea de clínquer, gesso e adições normalizadas finamente moídas” (MARTINS et al., 2008). Chama-se de aglomerante porque tem a propriedade de unir outros materiais e hidráulico porque reage (hidrata) ao se misturar com água e depois de endurecido ganha características de rocha artificial, mantendo suas propriedades, principalmente se permanecer imerso em água por aproximadamente sete dias (MARTINS et al., 2008).

A origem do cimento, cuja palavra é originada do latim *caementu*, que significava um tipo de pedra natural de rochas, data da era da antiga Roma. Porém o seu desenvolvimento acelerado aconteceu depois de muitos anos de sua origem. Em 1824, o construtor inglês Joseph Aspdin queimou conjuntamente pedras calcárias e argila, transformando-as num pó fino., percebendo que obtinha uma mistura que, após secar, tornava-se tão dura quanto as pedras empregadas nas construções. A mistura não se dissolvia em água e foi patenteada pelo construtor no mesmo ano, com o nome de cimento Portland, que recebeu esse nome por apresentar cor e propriedades de durabilidade e solidez semelhantes às rochas da ilha britânica de Portland (ABCP, 2016).

A tecnologia para produção dos cimentos Portland utiliza uma mistura de argila e calcário ( $\text{CaCO}_3$ ) calcinados a aproximadamente  $1450^\circ\text{C}$  durante um tempo de 3 a 4 horas, formando o clínquer Portland, principal composto na composição de cimentos Portland, que é resfriado e finamente triturado. A essa mistura adiciona-se gesso ( $\text{CaSO}_4$ ), podendo ser adicionadas porcentagens pré-definidas de cinzas e escórias de alto forno. Com isso o cimento adquire diferentes propriedades que podem ser entendidas como as variações de cimentos encontrados atualmente no mercado (VANDERLEY M., 2003).

Os componentes químicos básicos presentes no cimento Portland são óxidos de cálcio ( $\text{CaO}$ ) cerca de 65%, silício ( $\text{SiO}_2$ ) de 20-23% , alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) compondo de 5-12%, óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) cerca de 2-6% da composição e outros óxidos encontrados em menor quantidade (SIQUEIRA, 2008).

Esses óxidos são distribuídos por quatro fases distintas, conhecidas como alita, belita, fase aluminato e fase ferrita. A alita constitui de 50 a 70% do clínquer, e é formada por silicato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ), também chamado de  $\text{C}_3\text{S}$ , modificado em composição e estrutura cristalina pela incorporação de íons, principalmente  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , entre outros. A belita, que constitui de 15 a 30% do clínquer, é formada por silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), também chamado de  $\text{C}_2\text{S}$ , modificado pela incorporação de íons, principalmente  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . A fase aluminato constitui de 5 a 10% do clínquer e é formada por aluminato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ), conhecido como  $\text{C}_3\text{A}$ , modificado em composição e algumas vezes em estrutura pela incorporação de íons, principalmente de  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ . Já a fase ferrita, que constitui de 5 a 15% do clínquer, é formada por ferro-aluminato tetracálcico ( $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ ), conhecido como  $\text{C}_4\text{AF}$ , modificado em composição pela proporção  $\text{Al/Fe}$  e pela incorporação de íons (TAYLOR, 1990).

O principal produto da reação de hidratação do cimento Portland é um gel quase-amorfo de silicato de cálcio hidratado, denominado gel C-S-H, sem proporção fixa entre os componentes. Este gel forma aproximadamente 70% do cimento completamente hidratado e é o principal responsável pela resistência mecânica do cimento.

O concreto de cimento Portland tem sido o principal material de engenharia utilizado pelo homem desde a antiguidade. A elevada resistência mecânica, junto a fatores como custo relativamente baixo, versatilidade de formas e rapidez na construção, garante o uso do concreto em aplicações diversificadas, como edificações, pontes, viadutos, túneis, barragens e pavimentos (GARTNER, 2004). A indústria do cimento produz milhões de toneladas anuais para suprir as necessidades de consumo. Em 2010 a produção mundial atingiu os 3300 milhões de toneladas. A Ásia dominou a produção com 2303 milhões de toneladas em 2009. Em 2016 o Brasil produziu 56,5 milhões de toneladas de cimento<sup>9</sup>.

Porém, tem sido motivo de pesquisa frequente nos últimos anos, a procura por materiais que apresentem propriedades superiores, com mais elasticidade, resistência à flexão, resistência à tração e resistência a impactos; pois os concretos atuais são deficientes nestas propriedades (MEHTA, 1994).

Foram identificados em alguns estudos que os cimentos modernos são fortemente afetados quando expostos a condições climáticas agressivas, e sua vida útil é de 50 anos. No entanto, argamassas antigas como as encontradas em Roma, ainda estão inalteradas e foram construídas há mais de 2000 anos. Os cimentos convencionais dependem da cal e podem ser dissolvidos por soluções ácidas, chegando a perder 30-60% de massa (DAVIDOVITS, 2002).

A produção de cimento Portland é por sua vez responsável por 7% das emissões de gases de efeito estufa. Por cada tonelada de cimento produzido, 0.7 tonelada de CO<sub>2</sub> é liberada para a atmosfera, o que representa aproximadamente 3 bilhões de toneladas por ano (MALHOTRA, 2002).

A indústria do concreto enfrenta nos dias atuais um desafio, que consiste na busca de materiais alternativos ao concreto convencional, tais como resíduos industriais e

---

<sup>9</sup> <http://cimento.org.br>



algumas adições minerais, com o objetivo de diminuir o consumo de cimento Portland, desenvolvendo projetos que tenham como foco reduzir os impactos ambientais.

No âmbito da procura desses novos materiais sustentáveis, de baixa emissão de CO<sub>2</sub>, que possuam maior estabilidade e durabilidade que os tradicionalmente usados, surgem os cimentos geopoliméricos, também chamados de Geopolímeros ou Polímeros inorgânicos ( DAVIDOVITS, 1999; BARBOSA et al., 2003).

## 2.2 Geopolímero

Os geopolímeros são polímeros inorgânicos de estrutura tridimensional, semelhante às encontradas nas zeólitas artificiais, formados por tetraedros de SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub>, ligados alternadamente por átomos de oxigênio (DAVIDOVITS, 1991). O geopolímero é, em geral, definido como um material sólido e estável, formado a partir da ativação alcalina de um precursor, fonte de Si e Al, que geralmente é (mas não sempre) fornecido como um pó sólido (PETER DUXSON et al., 2005; PROVIS e VAN DEVENTER, 2009), podendo ser estas fontes, minerais naturais, resíduos industriais e outros materiais com características pozolânicas<sup>10</sup> (BERNAL et al., 2012; BURCIAGA DÍAZ, ESCALANTE GARCIA e MAGALLANES RIVERA, 2015). A característica que distingue os geopolímero é que a fase de ligação compreende um gel de aluminosilicato alcalino, com alumínio e silício ligados em uma estrutura de gel tetraédrico tridimensional, relativamente resistente à dissolução na água (MACKENZIE, 2003; REES et al., 2007).

---

<sup>10</sup> Material pozolânico: Material silicoso ou sílico-aluminoso que quando finamente moído e na presença de umidade, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio a temperatura ambiente formando compostos do mesmo tipo dos produzidos nas reações de hidratação do cimento Portland.

### **2.2.1. História**

Pesquisadores da Ucrânia, Glukhovsky e Kryvenko, e outros da Bélgica, Polônia e Rússia, trabalharam no desenvolvimento de cimentos álcali-ativados desde os anos 50, mas só até a década de 70, produto da sequência de vários incêndios catastróficos na França, de 1970 a 1973, foi considerado útil realizar pesquisas sobre novos materiais resistentes ao calor sob a forma de "materiais plásticos" não inflamáveis e não combustíveis. Os geopolímeros são o resultado dessas pesquisas de DAVIDOVITS, (1991), que identificou a transformação de um material amorfo em estruturas sílico aluminosas semi-cristalinas e tridimensionais, introduzindo assim no ano 1978 o termo "geopolímero", "geo" para simbolizar a semelhança com materiais geológicos (M. WEIL et al., 2005) e "polímero" devido as semelhanças com os polímeros, podendo ser chamados também de polímeros inorgânicos (DAVIDOVITS, 1991).

Na década de 80 e 90, os novos ligantes minerais propostos por Davidovits passaram por uma etapa de testes, chegando à escala industrial de produção e nomeados como *PYRAMENT cements* nos Estados Unidos, *TROLIT binders* na Alemanha e *GEOPOLYMITE binders* na França (DAVIDOVITS, 1991). Atualmente essa tecnologia é comercializada com diferentes marcas, tendo para cada localidade, características e dosagens específicas. No Brasil, a comercialização deste material é feita pela empresa *Geo-Pol*, na forma de material bi-componente, formado por um precursor e um ativador (LONGHI, 2015).

### **2.2.2. Formação do geopolímero**

Em 1978, à procura de tecnologias para desenvolver polímeros inorgânicos, (DAVIDOVITS, 1991) destacou as condições hidrotermais semelhantes entre o processo de obtenção de geopolímeros e na síntese de plásticos fenólicos orgânicos, por um lado, e de feldspatos minerais e zeólitas, por outro. Ambas as sínteses exigem valores de pH elevados, elevada concentração de álcalis, pressão atmosférica e endurecem a temperaturas inferiores a 150°C.

Os geopolímeros são formados a partir da mistura de um material aluminossilicato (materiais que apresentam como principais constituintes o Silício e Alumínio), chamado

de precursor, e uma solução alcalina de elevado pH., chamado de ativador alcalino. Quando se faz a mistura do precursor e o ativador, é desencadeada uma reação, e após uma variação de tempo irá resultar em uma rede de aluminossilicato (M. WEIL et al., 2005). A presença de alumínio na rede gera um déficit de carga -5 no Al e -4 no Si, fazendo-se necessária a presença de um cátion de compensação para manter a neutralidade. Conforme a base utilizada para ativação tem-se um íon disponível, por exemplo,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ , que irão equilibrar as cargas de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  ficando presentes nas cavidades das estruturas (SIQUEIRA, 2008).

Na década de 1950, GLUKHOVSKY, (1959) propôs um mecanismo geral para a ativação alcalina de materiais que compreendem principalmente sílica e alumina reativa. O modelo Glukhovsky, divide o processo em três estágios: (a) destruição-coagulação; (b) coagulação-condensação; (c) condensação-cristalização, e foi detalhado por (DUXSON et al., 2006), como mostrado na Figura 2.1, onde  $\text{M}^+$  representa o cátion  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{++}$ , no seu estado aquoso, sendo o  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , os mais comumente utilizados.

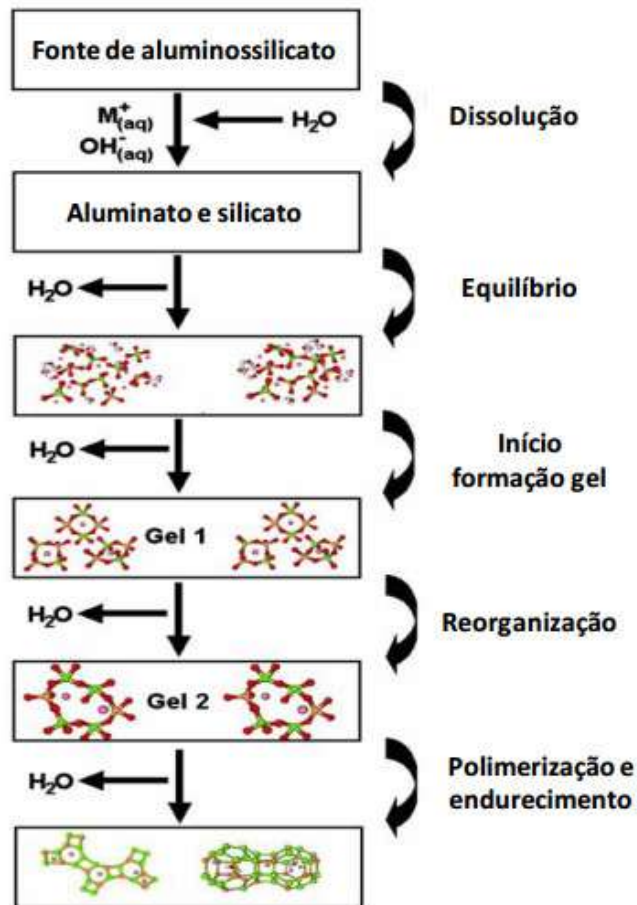


Figura 2.1: Modelo conceptual da geopolimerização proposto por Glukhovsky tomado de (DUXSON et al., 2006).

A Figura 2.1 apresenta um mecanismo de reação altamente simplificado para a geopolimerização. O mecanismo de reação mostrado descreve os principais processos que ocorrem na transformação de uma fonte sólida de aluminossilicato em um aluminossilicato alcalino sintético. Embora apresentados linearmente, esses processos são amplamente acoplados e ocorrem simultaneamente. A dissolução da fonte de aluminossilicato sólido por hidrólise alcalina (consumo de água) produz espécies de aluminato e silicato. É importante notar que a dissolução de partículas sólidas na superfície que resulta na liberação de aluminato e silicato em solução (muito provavelmente em forma monomérica) é assumida como o mecanismo responsável pela conversão das partículas sólidas durante a geopolimerização (DUXSON et al., 2006).

A dissolução de aluminossilicatos amorfos é rápida a pH elevado, e isso cria rapidamente uma solução de aluminossilicato supersaturado. Em soluções concentradas, isto resulta na formação de um gel, uma vez que os oligômeros na fase aquosa formam grandes redes por condensação. Este processo libera a água que foi nominalmente consumida durante a dissolução (DUXSON et al., 2006).

A água desempenha o papel de meio de reação, mas reside dentro dos poros do gel. Este tipo de estrutura de gel é comumente referido como bi-fásico, com o ligante de aluminossilicato e a água formando as duas fases (DUXSON et al., 2006).

Após a gelificação, o sistema continua a se reorganizar, à medida que a conectividade da rede do gel aumenta, resultando na rede tridimensional de aluminossilicatos, comumente atribuída aos geopolímeros (DUXSON et al., 2006). Este processo é confirmado na Figura 2.1 pela presença de múltiplos estágios de "gel", consistentes com observações experimentais de FERNÁNDEZ JIMÉNEZ et al., (2006).

A etapa de solidificação, para a formação de produtos como zeólitas, ocorre a partir da evaporação da água (LONGHI, 2015). Já no gel geopolimérico pode ocorrer a lixiviação e difusão entre as partículas e o gel, devido a reações químicas (DUXSON et al., 2005; LONGHI, 2015). O endurecimento só ocorre quando o gel formado estiver completamente condensado, de modo que a porosidade se apresente de forma distribuída e uniforme (LONGHI, 2015).

O tempo de pega normalmente demora cerca de 90 minutos e, em aproximadamente 4 horas, a matriz sofre endurecimento (o tempo é variável dependendo da matéria-prima inicial e condições de processamento), não permitindo a formação de estrutura cristalina. A estrutura amorfa dos geopolímeros, adquirida devido ao rápido endurecimento da matriz, é uma das principais diferenças entre os geopolímeros e a estrutura cristalina das zeólitas (SANTA, 2012).

J. DAVIDOVITS, (2014) destacou a importância de diferenciar os materiais álcali ativados (AAM) dos geopolímeros. Ele ressaltou que na estrutura de um AAM, os elementos  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , ficam fora da estrutura, o que significa que se a estrutura permanecer nessa condição pode ser perigoso em termos de propriedades físico-

químicas. Os álcalis migram na forma de lixiviados, muito rapidamente quando entram em contato com a água. O anterior reforça que um AAM não é um geopolímero, uma vez que a geopolimerização deve fornecer um material estável. J. DAVIDOVITS, (2014) adverte que é comum encontrar na literatura que a ativação alcalina é similar à geopolimerização, o que segundo ele é totalmente errado, uma vez que estão lidando com o sistema, porém fazendo só o primeiro passo da geopolimerização, ou seja, a ativação alcalina. A geopolimerização deve ser continuada e finalizada.

Da álcali-ativação para o cimento geopolimérico é preciso adicionar um elemento de rede (um cátion como o potássio, por exemplo) que irá se ligar ao oxigênio livre. Na Figura 2.2, observam-se espectros de RMN<sup>11</sup> de <sup>29</sup>Si, evidenciando as etapas de geopolimerização, obtidas a partir da ativação alcalina de uma amostra de escória.

### From alkali-activated slag to geopolymer cement

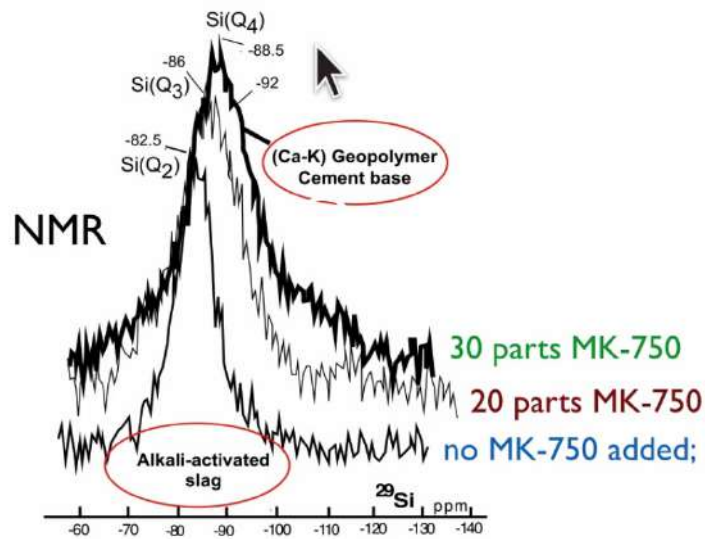


Figura 2.2: Transformação da ativação alcalina de escoria ao cimento geopolimérico de escoria, tomado de J. DAVIDOVITS, (2014).

---

<sup>11</sup> Ressonância Magnética Nuclear

Pode ser observado na Figura 2.2 o que acontece nas estruturas, começou-se com a ativação alcalina da escória, foi adicionado o metacaulim, obtendo uma solução sólida de dois sistemas: polisialato de cálcio, Si/Al=1 e polisialato-disiloxo de sódio, Si/Al=3 que policondensam em uma rede tridimensional estável dando lugar ao geopolímero. Pode ser obtida resistência à compressão de 90 MPa somente com a ativação alcalina das escórias, por exemplo, e com um geopolímero genuíno à base de metacaulim pode se alcançar 60 MPa. A ativação alcalina geralmente provê altas resistências, baseado nisso é que alguns pesquisadores afirmam que as ativações alcalinas são melhores em termos de resistência mecânica, o que não é verdadeiro em termos de durabilidade a longo prazo (J. DAVIDOVITS, 2014).

### 2.2.3. Designação química e estrutura

Para a designação química de geopolímeros à base de sílico-aluminatos DAVIDOVITS (1991), sugeriu o termo poli (sialato), onde sialato é uma abreviação de silício-oxo-aluminato (Si-O-Al).

Os poli (sialatos) possuem a seguinte fórmula empírica:



onde M é um cátion tal como potássio, sódio ou cálcio, e n é o grau de policondensação; z pode ser igual a 1, 2, 3 ou superior, indicando a relação Si/Al na unidade básica do poli(sialato) (DAVIDOVITS 1988). Quando z é igual a 1, a denominação é polisialato (PS), para z igual a 2, poli (sialato-siloxo) (PSS), para z igual a 3, poli (sialato-disiloxo) (PSDS) (DAVIDOVITS, 1991), e quando z é maior que 3, ligação de sialato (DAVIDOVITS, 2002).

A esta denominação, adiciona-se o cátion como prefixo (PAIVA, 2008). Por exemplo, Na-PSS representa um poli (sialato-siloxo) de sódio. A Figura 2.3 ilustra a classificação dada por Davidovits para os diferentes tipos de geopolímeros, de acordo a relação atômica Si/Al. Algumas estruturas são relacionadas na Figura 2.4.

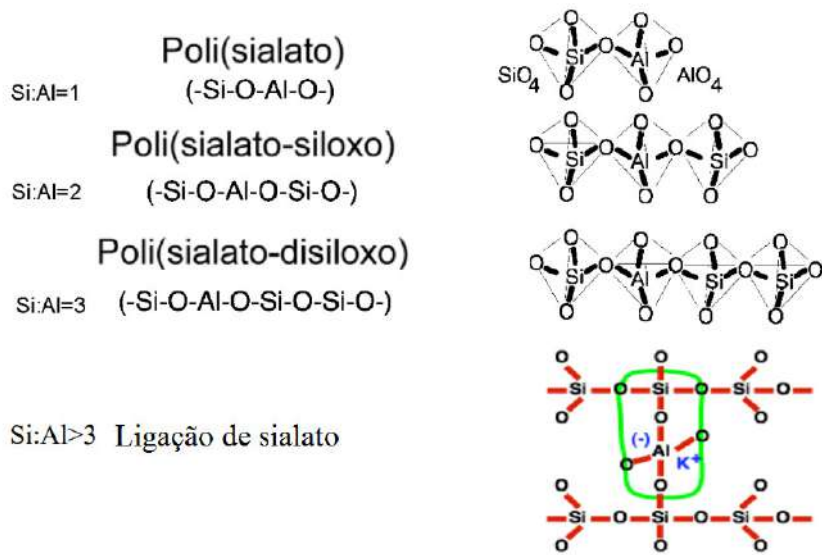


Figura 2.3: Classificação dos diferentes tipos de geopolímeros adaptado de (DAVIDOVITS, 2002)

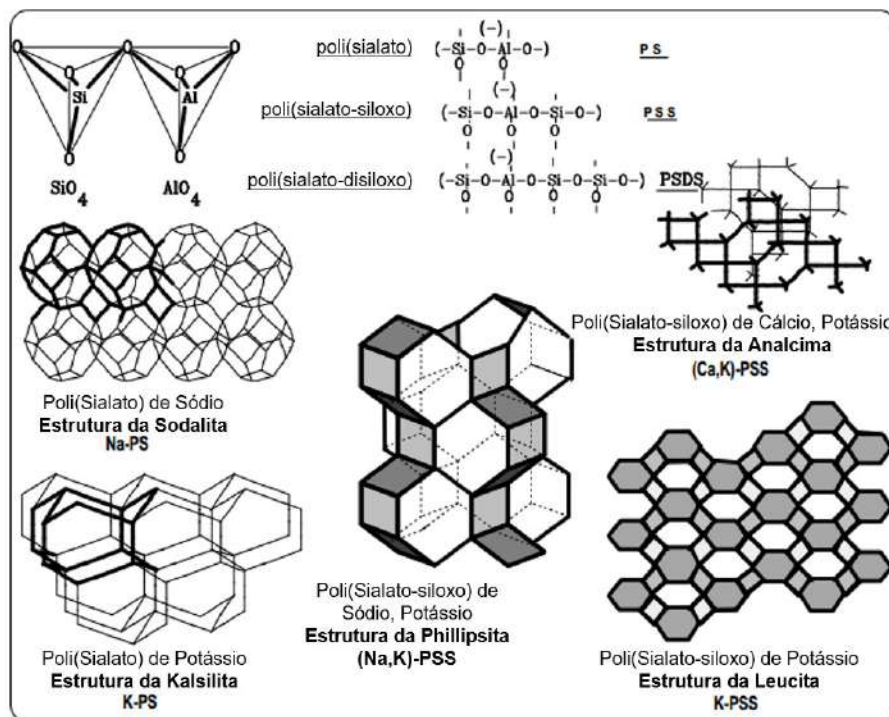


Figura 2.4: Clasificação dos geopolímeros, gráficos moleculares de PS, PSS e algumas estruturas relacionadas, adaptado de (DAVIDOVITS, 1991).



#### 2.2.4. Produtos da geopolimerização

A principal fase dos ligantes geopoliméricos é o gel hidratado, (N,K)-A-S-H, baseado em ligações tridimensionais com ordenação típica das zeólitas (LONGHI, 2015), onde N,K representa o sódio ou potássio, A o alumínio, S o silício e H o hidrogênio. ŠKVARA et al., (2012) adotou o termo (N, K)-A-S-H gel, para descrever a natureza química do produto da reação, em vez do seu precursor, de maneira similar à terminologia com C-S-H. O gel do geopolímero é análogo ao gel de C-S-H, produzido pelas reações de hidratação do cimento Portland.

A nanoestrutura de um gel (N, K)-A-S-H que não tenha sido devidamente cristalizado permanece totalmente não resolvido e está ainda longe de ser entendido. A caracterização extensiva por RMN e DRX, levou à conclusão de que o (N, K)-A-S-H gel constitui uma estrutura de Si-O-Al ordenada tridimensionalmente, com nanoporosidade (ŠKVARA et al., 2012). Modelos análogos baseados em C-S-H ou zeólitas ajudaram a entender suas características básicas (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2009). Testes de nanoindentação realizados por NĚMEČEK J. et al., (2011) demonstraram módulos de indentação intrínseca do gel N-A-S-H entre 17 e 18 GPa na escala submicrométrica, independentemente do material ativado e das condições de cura.

O termo N-A-S-H é utilizado como um acrônimo para o gel de aluminossilicato de sódio, formado como o principal produto da reação, nos materiais ativados por álcali, apareceu pela primeira vez em 2005 (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2005). Uma representação deste gel é mostrada na Figura 2.5. Este termo tem sido amplamente aceito por profissionais de cimento (comunidade científica e círculos técnicos), em contraste com o "geopolímero", que continua a ser mais considerado como um termo comercial e cientificamente rigoroso (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2009).

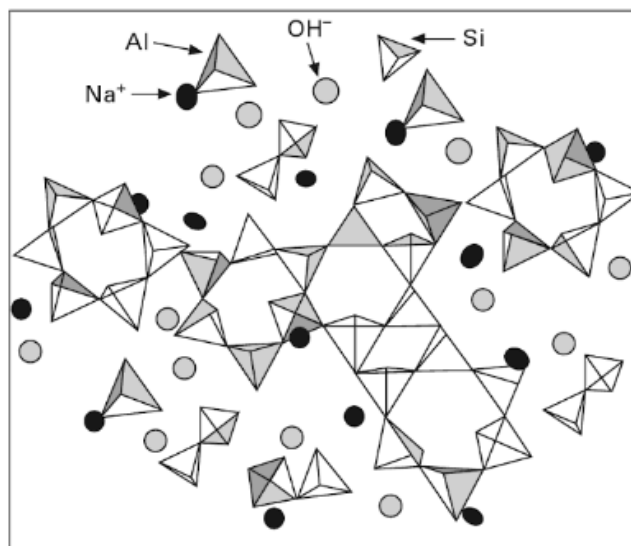


Figura 2.5: Representação bidimensional do modelo estrutural do gel N-A-S-H, proposto por CRIADO SANZ, (2007).

#### 2.2.4.1. Função do “Silício” na estrutura do gel N-A-S-H

O Silício que faz parte do gel N-A-S-H não precisa vir apenas da matéria-prima utilizada como fonte primária do aglutinante: também pode estar presente no ativador alcalino. De fato, a sílica presente em silicato de sódio (um dos ativadores mais comumente usados nesses sistemas) é altamente solúvel e conseqüentemente incorporado imediatamente no gel N-A-S-H. No entanto, o mais importante, o grau de polimerização de sílica na solução de silicato de sódio (*waterglass*), que depende da relação  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , condiciona decisivamente as etapas estruturais (*intermediários*, *metaestáveis*) envolvidas na formação de N-A-S-H (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2009).

Segundo CRIADO et al., (2007) a adição de uma pequena quantidade de sílica solúvel monomérica estimula as reações de ativação, sendo que sua inclusão em mais de 2%, modifica a cinética da reação e induz a formação de mais géis ricos em Si com maior porcentagem de ligações. A presença de sílica solúvel também afeta a taxa de cristalização e o tipo de zeólitas formadas como produtos de reação secundária.

### **2.2.4.2. Função do “Alumínio” na estrutura do gel N-A-S-H**

Quando as soluções de silicato e aluminato entram em contato, a solução de aluminosilicato resultante gelifica ou precipita para formar zeólitas ou pre-zeólitas (EJAZ et al., 1999; PATRA et al., 1994). Em aluminosilicatos alcalinos, as reações de condensação são iniciadas quimicamente pelo alumínio. Embora não tenham sido realizados estudos definitivos sobre como melhorar ou reduzir a disponibilidade de alumínio durante a síntese de polímeros minerais alcalinos, tanto o ativador quanto as matérias primas, mostraram ser capazes de controlar a liberação do elemento. Determinar a quantidade de alumínio reativo disponível no sistema é crucial para a formulação adequada de polímeros minerais alcalinos (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2009).

Se a matéria prima utilizada tiver um alto teor inicial de alumina reativa, grandes quantidades de alumínio são liberadas na solução e como resultado o material é altamente reativo. Pelo contrário, materiais com baixa porcentagem de alumina reativa, que é consumida nas fases iniciais da reação, exibem baixa reatividade (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009).

### **2.2.4.3. Função do “Sódio” na estrutura do gel N-A-S-H**

O papel dos cátions alcalinos na estrutura do gel de aluminosilicato hidratado está relacionado ao equilíbrio da carga negativa gerada durante a absorção de unidades tetraédricas  $AlO_4$ . Como exposto, a adição de sílica solúvel afeta diretamente as etapas da reação de ativação (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2009).

Em estudos de (CRIADO et al., 2007) foi analisada a posição do Na na estrutura do gel N-A-S-H formado quando a cinza volante é álcali ativada. Em zeólitas desidratadas, sabe-se que os íons de sódio se coordenam intensamente com íons de oxigênio, levando a mudanças químicas altamente negativas.

O estudo de FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, (2009) mostrou que para vários casos de estudo, a coordenação iônica do  $Na^+$  é muito similar e vinculada às moléculas de oxigênio e água. Dadas as semelhanças nos ambientes iônicos de Na, apenas

pequenas variações foram observadas. Em materiais com elevada relação Si/Al foram observadas pequenas mudanças, associadas à crescente distância nas ligações Na-O, em amostras onde o teor de gel N-A-S-H é maior que o conteúdo de zeólita.

### **2.2.5. Fatores que afetam o grau de geopolimerização e a resistência dos geopolímeros.**

Segundo SANTA, (2012) e COSTA et al., (2013), para que ocorra a geopolimerização o resultado final vai depender de algumas variáveis e de alguns fatores que envolvem todo o processo, e irão definir a formação da estrutura e a resistência dos materiais, entre eles:

- Natureza da fonte de aluminossilicato;
- Concentração da solução ativadora;
- Razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- Razão  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ;
- Razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- Razão sólido/líquido (água e ativador);
- Quantidade de água;
- Quantidade de cálcio inserido no processo;
- Temperatura, pressão e tempo de cura;
- Utilização de superplastificantes, etc.

Entretanto, inseridas nestas variáveis podem existir outras que precisam ser avaliadas para melhorar os resultados, como quantidade de material amorfo e cristalinidade, tamanho de partículas e quantidade de metal pesado inserido na matéria-prima, principalmente no caso de utilização de resíduos industriais. Existe também a possibilidade de mistura entre duas fontes de aluminossilicatos o que a torna outra variável que precisa ser ajustada em função das matérias primas utilizadas. Podem existir variações entre a matriz geopolimérica e o uso de agregados como areia e pedra, para sintetizar argamassas e concretos (SANTA, 2012).

## 2.2.6. Aplicações dos geopolímeros

As vantagens na utilização dos geopolímeros são determinantes na utilização destes por apresentarem características específicas como as citadas a seguir:

- Resistência mecânica elevada;
- Resistência a altas temperaturas;
- Resistência a ataque químico;
- Não sujeito à reação álcali-agregado;
- Elevada adesão a elementos metálicos e não metálicos;
- Baixo custo;
- Baixas emissões de CO<sub>2</sub>.

De acordo com DAVIDOVITS (1991) e BARBOSA et al., (2000) ao modificar a relação de Si/Al e Na/Al, os materiais resultantes poderiam ter diferentes propriedades físicas e mecânicas. Essa relação atômica também influencia em suas aplicações como, por exemplo, o polisialato-siloxo que pode ser utilizado como refratário, cimento de alta resistência e na imobilização de resíduos tóxicos (COSTA et al., 2013).

Algumas características de durabilidade dos geopolímeros são excelentes; e ainda melhores do que no caso do OPC, como por exemplo: resistência ao ataque ácido, comportamento em altas temperaturas, etc, previamente citadas (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2009).

A resistência de geopolímeros a partir de metacaulim ou da cinza volante ao ataque químico de ácidos como nítrico, sulfúrico ou clorídrico tem sido melhor do que para argamassas ou concretos de cimento Portland (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2009). No entanto, alguns autores consideram que a durabilidade dos geopolímeros é um assunto que ainda deve ser mais investigado e que ainda precisa-se estabelecer relações precisas entre as propriedades estruturais de composição do material e a sua resposta a diferentes condições agressivas. Inevitavelmente, para analisar o desempenho por durabilidade, testes de longo prazo são os métodos de investigação mais idôneos, mas essa abordagem não sempre é possível (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2009a).

DAVIDOVITS (1999), indica que o geopolímero K-PSS baseado em metacaulim mostrou apenas 7% de perda de massa quando as amostras foram imersas em uma solução de ácido sulfúrico a 5% durante 4 semanas. De acordo com (SILVERSTRIM et al., 1997), espécimes de cinza volante álcali ativadas, foram expostos a 70%, em volume, de ácido nítrico, durante 3 meses, mantendo sua microestrutura densa.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., (2009a), estudaram o comportamento de cinzas volantes ativadas por álcali, completamente submersas em solução de ácido clorídrico (HCl) (0,1 N, pH = 1,0). Um exame visual dos espécimes expostos a soluções ácidas mostrou que, os espécimes álcali ativados, pareciam manter suas propriedades físicas após 90 dias, enquanto os espécimes de OPC foram severamente deteriorados após 56 dias de imersão, com mudança de cor e perda de massa ao redor das bordas dos espécimes.

A principal área de aplicação da tecnologia de geopolímeros é atualmente o desenvolvimento de materiais de construção de baixa emissão de CO<sub>2</sub>, como alternativa aos cimentos à base de Portland. Outras propriedades dos geopolímeros oferecem vantagens tecnológicas em relação aos materiais de construção tradicionais, mas o desempenho por se só não será suficiente para impulsionar uma mudança revolucionária na tecnologia de materiais de construção (DUXSON et al., 2007).

Outras aplicações dos geopolímeros o incluem como matriz base no encapsulamento de resíduos, como uma cerâmica de baixo custo (usada diretamente, ou como precursor para calcinação) e na proteção contra incêndio das estruturas (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009). A Figura 2.6 mostra alguns exemplos de aplicações de diferentes tipos de geopolímeros que tiveram sucesso, desenvolvidas desde o ano 1979, relacionadas por (DAVIDOVITS, 2002).

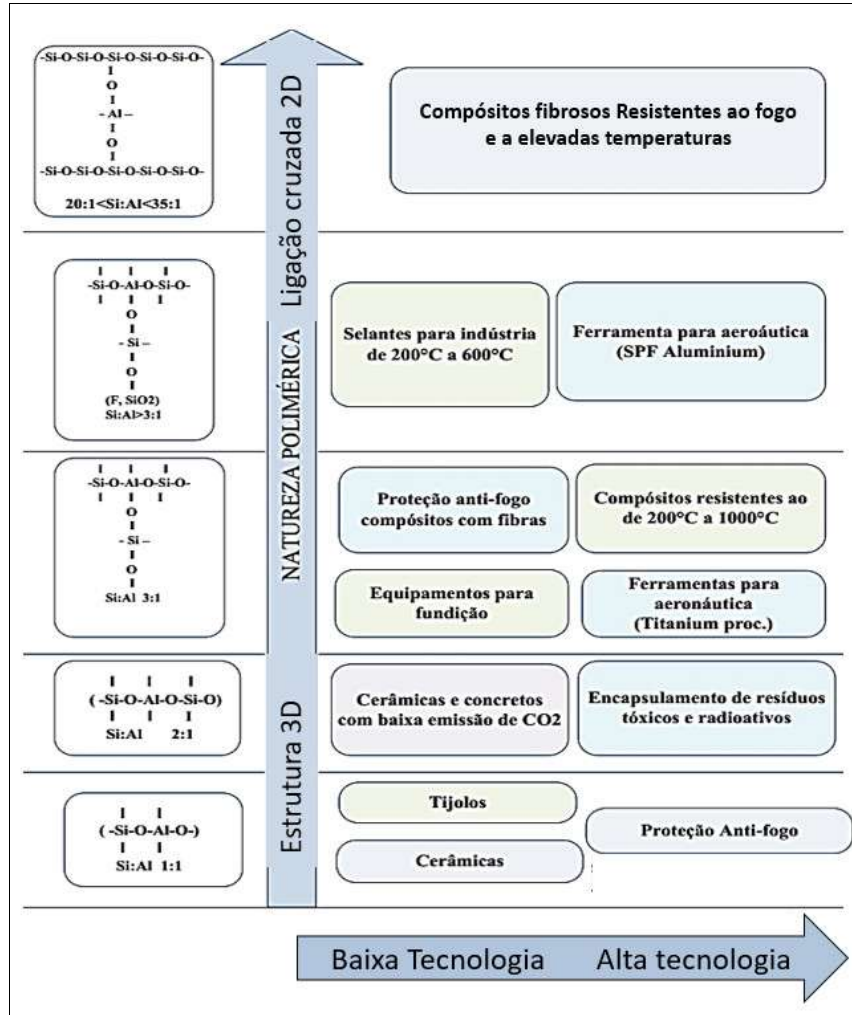


Figura 2.6: Tipos de geopolímeros envolvidos em aplicações bem-sucedidas adaptada de (DAVIDOVITS, 2002).

### 2.2.7. Matérias primas para obtenção de geopolímeros

As matérias primas dos geopolímeros são basicamente dois componentes, o Precursor, fonte de Si e Al, de elevado conteúdo amorfo, e o Ativador alcalino, que deve ter um elevado pH. Entre as fontes de aluminossilicatos, podem-se citar: escórias de alto forno de baixo e elevado conteúdo de cálcio, cinzas volantes provindas da queima do carvão mineral, metacaulim e outras argilas e pozolanas naturais. Alguns autores (XU e VAN DEVENTER, 2000), relatam que os materiais que foram submetidos a

tratamento térmico modificam parte de sua estrutura em estruturas amorfas, processo que aumenta o seu potencial reativo, devido à reserva de energia armazenada no processo. Apesar de existirem semelhanças na estrutura molecular das diversas fontes de aluminossilicatos, as diferenças nas propriedades dos materiais geopoliméricos de diferentes matérias primas são claramente evidenciadas (DUXSON et al., 2006).

Já como ativador alcalino pode ser utilizado hidróxido e silicato de sódio e potássio, e em alguns casos carbonato e sulfatos destes elementos (PROVIS e VAN DEVENTER, 2014, 2009). A pesquisa atual foca-se no uso de metacaulim, informações acerca das outras matérias primas citadas podem ser consultadas em (PROVIS e VAN DEVENTER, 2014; DAVIDOVITS, 1994; PROVIS e BERNAL, 2014).

### **2.2.7.1. Precursor**

#### **Metacaulim**

Existem fatores que precisam ser analisados ao escolher a matéria-prima para produção de geopolímeros e que são considerados essenciais para o processo de polimerização, entre eles: teor de sílica reativa (amorfa), teor de fase vítrea e distribuição de tamanho de partículas (FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, PALOMO e CRIADO, 2005).

O caulim, rocha composta de minerais dentre eles a caulinita, é uma argila natural que possui em sua fórmula silício e alumínio. No entanto, para produção de geopolímeros o caulim deve passar por tratamento térmico, em temperaturas pré-definidas entre 500-800°C, para sofrer desidroxilação e transformar-se em metacaulim. O processo de desidroxilação torna o material mais reativo e apropriado para sofrer ativação alcalina (SANTA, 2012). Alguns autores obtiveram resultados interessantes e bem sucedidos, produzindo geopolímeros a partir de metacaulim (PAIVA, 2008; BURCIAGA, ESCALANTE e MAGALLANES, 2015; J. HE et al., 2012; MEFTAH et al., 2016).

DAVIDOVITS (1999) descreveu o método para calcinação do caulim como simples, podendo ser realizado em laboratório de médio porte. Ele atribuiu o nome de



“kandoxi” para a matéria prima resultante da calcinação realizada. Em seus estudos, calcinou o caulim a 750-800°C por 6 horas, temperatura que considera ideal, reforçando que entre 700-800°C o material adquire alta reatividade.

O metacaulim possui em sua composição elementos essenciais para produção de geopolímeros, entre eles SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em torno de 52% e 40%, respectivamente, podendo considerar o 8% restante como impurezas, compostas fundamentalmente por quartzo e outros argilominerais, como o feldspato, a mica, gipsita e materiais orgânicos.

Em 2016 o Brasil teve uma produção bruta de aproximadamente 2,8 milhões de toneladas de caulim (DNPM, 2017) e a empresa Metacaulim do Brasil é um dos principais fornecedores comerciais, razões pelas quais observa-se o crescente interesse por estudo de geopolímeros à base de metacaulim no Brasil, incluindo a seleção feita neste estudo.

#### **2.2.7.2. Ativadores alcalinos**

O processo de geopolimerização deve ocorrer em condições de alta alcalinidade, que podem ser propiciadas por soluções de hidróxido e silicato de sódio e potássio. Estas são as mais tratadas na literatura, podendo ser usadas como ativador simples ou composto, sendo que os ativadores compostos são considerados mais eficientes (SANTA, 2012).

A natureza e a concentração dos ativadores influenciam diretamente na estrutura e nas propriedades mecânicas dos produtos originados na geopolimerização. A escolha do ativador utilizado no processo de geopolimerização deve basear-se nas características dos precursores de origem (COSTA et al., 2013).

A concentração do ativador alcalino é muito importante no processo de geopolimerização. De acordo com GASTEIGER, FREDERICK, e STREISEL, (1992) a solubilidade do material aluminossilicato aumenta com o aumento da concentração dos íons hidróxidos. Por outro lado, segundo ALONSO e PALOMO, (2001) a elevada concentração do ativador provoca atraso na formação do geopolímero, devido ao

aumento na concentração de espécies iônicas que limita a mobilidade dos íons promovendo o retardo na formação de estruturas coaguladas.

Neste trabalho a ativação foi realizada mediante o uso de hidróxido e silicato de sódio, ativadores que serão descritos a continuação.

#### **2.2.7.2.1. Hidróxido de sódio (NaOH)**

O NaOH é o hidróxido mais utilizado como ativador na síntese de geopolímeros, sendo o mais econômico e mais amplamente disponível dos hidróxidos alcalinos. O uso de NaOH como ativador na síntese de geopolímeros, tanto de cinzas volantes quanto do metacaulim, é muito difundido devido ao seu baixo custo, ampla disponibilidade e baixa viscosidade. No entanto, a natureza altamente corrosiva de NaOH concentrado ou qualquer outro hidróxido alcalino, significa que equipamentos de processamento muito especializados seriam necessários para produzir grandes volumes de geopolímeros ativados por hidróxido e, por esse motivo a ativação do silicato é muitas vezes preferida (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009).

WANG, LI, e YAN, (2005) demonstraram experimentalmente que a resistência à compressão, bem como a massa específica aparente e o conteúdo da fase amorfa de geopolímeros de metacaulim, aumentaram juntamente com o aumento da concentração de NaOH, dentro do intervalo de 4-12 mol/L. Isto pode ser atribuído à maior dissolução das partículas de metacaulim e, conseqüentemente, à condensação acelerada dos monômeros na presença de concentrações mais elevadas de NaOH (COSTA et al., 2013).

ALTAN e ERDOĞAN, (2012) usaram hidróxido de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> e silicato de sódio, para sintetizar argamassas de escória álcali ativadas, em temperaturas elevada e ambiente, concluindo que a concentração da solução de NaOH influencia diretamente na velocidade de ganho de resistência e na resistência final das misturas, uma vez que afetou a taxa e a quantidade de escória dissolvida no seu estudo.

Em geopolímeros ativados com elevadas concentrações de hidróxido podem aparecer eflorescências (formação de carbonato de sódio branco ou cristais de

bicarbonato), devido a que o excesso de álcali reage com o  $\text{CO}_2$  atmosférico (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009). Isso pode ser não desejado, mas nem sempre é prejudicial à integridade estrutural do material. Alguns autores confirmaram a aparição deste fenômeno em geopolímeros ativados com hidróxido de sódio (TEMUJIN e VAN RIESSEN, 2009; J. HE et al., 2012; REIG et al., 2013).

#### 2.2.7.2.2. Silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )

No diagrama proposto por VAIL (1952) e adaptado por (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009), é mostrado um sistema ternário completo de  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ , à temperatura ambiente, dividido em regiões, com uma breve descrição das propriedades e utilizações dos materiais obtidos em cada região, como mostra a Figura 2.7.

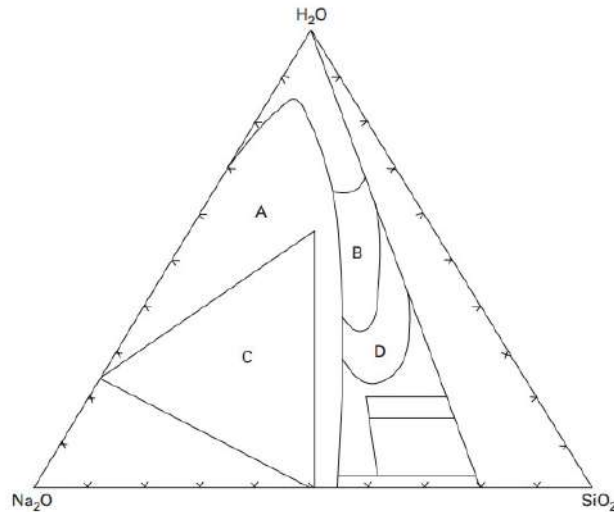


Figura 2.7: Regiões de composição que levam a diferentes tipos de produtos no Sistema ternário  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ , de (VAIL, 1952), adaptado por (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009).

As regiões da Figura 2.7 que são de primordial importância na síntese de geopolímeros são: a região A constituída por misturas parcialmente cristalinas, sendo que muitas soluções de ativação de baixa sílica são composições metaestáveis nesta região, ou a região B onde se enquadra a maioria das soluções comerciais de silicato. As soluções preparadas com composição na região C são altamente propensas a

cristalização, muitas vezes como metasilicatos de sódio hidratados, e a região D tende a proporcionar viscosidades que dificultam a geopolimerização. A metaestabilidade das composições ativadoras na região C pode ser claramente demonstrada pelo fato de que essas soluções cristalizam gradualmente, se armazenadas por longos períodos de tempo ou rapidamente se a temperatura ambiente diminui.

Segundo DUXSON et al., (2006) baixos teores de sílica dissolvidos no silicato favorecem a formação de estruturas com alto grau de ordenação em curto tempo. Os próprios autores afirmaram que a relação Si/Na modifica de forma importante o grau de geopolimerização de materiais dissolvidos em silicato de sódio alcalino (LONGHI, 2015).

### **2.2.8. Matrizes geopoliméricas a base de metacaulim**

O metacaulim é um dos precursores mais utilizados na obtenção de geopolímeros, uma vez que com a transformação do caulim em metacaulim o material resultante torna-se uma pozolana muito mais reativa.

HE et al., (2012) obteve geopolímeros à base de metacaulim que não foram estritamente geopolímeros puros, mas compostos geopoliméricos com propriedades mecânicas complexas, que se viram afetadas por uma variedade de fatores, como a extensão e grau de geopolimerização dos materiais de origem, a composição química do ligante geopolimérico (por exemplo, relação Si/Al), as frações relativas do ligante geopolimérico, as frações inativas do material, as características dessa parte inativa do material (fillers), como o tamanho de partícula, forma e resistência, porosidade dos precursores, massa específica e os elementos de impurezas (por exemplo, Ca, Mg, Fe). De acordo com DUXSON et al., (2006) essas impurezas nos materiais de origem podem gerar reações adicionais, diferentes às esperadas, durante a geopolimerização.

No estudo desenvolvido por BARBOSA et al., (2000), foram obtidos Na-PSS, a partir da ativação alcalina de metacaulim. Os autores obtiveram geopolímeros, com estruturas vítreas tridimensionais estáveis, curados a temperatura ambiente e termicamente a 65°C, com valores de resistência à compressão de 48,1 MPa, dureza na

escala de Mohs maior que 7 e dureza na escala Vickers em torno de 54, com apenas uma hora após a síntese.

WANG, LI, e YAN, (2005) estudaram os mecanismos de reação e as propriedades mecânicas de geopolímeros de metacaulim, concluindo que as propriedades mecânicas dos geopolímeros são muito dependentes da concentração da solução de NaOH. A resistência à flexão, a resistência à compressão e a massa específica aparente do geopolímero aumentaram juntamente com o aumento da concentração de NaOH de 4-12 mol/L. Foram obtidos valores de resistências à compressão de 65 MPa. A massa específica aparente mostrou valores de 1,65-1,9 g/cm<sup>3</sup>, inferiores às obtidas por T. B. SKAF, (2008), que encontrou valores entre 2,16-2,50 g/cm<sup>3</sup> para geopolímeros à base de metacaulim. SANTA, (2012) obteve valores de 1,03; 1,57 e 1,28 g/cm<sup>3</sup> variando a concentração de NaOH de 5; 10 e 15M, respectivamente. PERERA et al., (2007) encontrou valores entre 1,38 e 1,47 g/cm<sup>3</sup> para geopolímeros à base de metacaulim curados termicamente.

Os geopolímeros feitos de metacaulim vem mostrando propriedades mecânicas interessantes, por exemplo T. B. SKAF, (2008) avaliou o desempenho mecânico destes materiais mediante ensaios de resistência à tração por compressão diametral e compressão uniaxial. O estudo mostrou valores de resistência à tração de até 4,8 MPa e de 52 MPa para os ensaios de resistência à compressão.

### **2.2.8.1. Argamassas e concretos geopoliméricos**

SILVA, (2006) avaliou a resistência à tração por compressão diametral para o concreto geopolimérico e para o concreto de cimento Portland, ambos na idade de sete dias. Encontrou resistência à tração para o concreto geopolimérico no valor de 5,2 MPa e, para o concreto Portland, este valor foi de 4,5 MPa—15% inferior em relação ao obtido para o concreto geopolimérico. A resistência à tração na flexão em corpos de prova prismáticos (100x100x400 mm) também foi avaliada por este autor, tanto para o concreto Portland quanto para o geopolimérico. O concreto geopolimérico apresentou a resistência à tração na flexão de 5,9 MPa e o concreto Portland, apresentou esta

resistência em um valor bem próximo, 5,4 MPa, mas ainda assim inferior ao obtido pelo primeiro.

Outros autores (BERNAL et al., 2012) estudaram o desempenho mecânico de argamassas geopoliméricas submetidas a temperaturas acima dos 600 e até 1000°C durante 2 horas, para cada temperatura. As matrizes foram sintetizadas a partir de metacaulim, utilizando como agregado miúdo, partículas de tijolos refratários. Foram obtidos resultados de resistência à compressão à temperatura de 60°C de 36 MPa para as pastas geopoliméricas a qual foi incrementada até os 40 MPa, para as argamassas. Já para as temperaturas de 600 e 1000°C foram obtidos valores de 20 e 15 MPa, para as argamassas e pastas, respectivamente, mostrando para todos os casos testados, melhor desempenho térmico das argamassas quando comparado aos geopolímeros puros.

SHU-GUANG et al., (2009) desenvolveram um concreto refratário geopolimérico com adição de agregados leves, chamado de GLARC. O concreto foi obtido a partir da ativação alcalina de metacaulim com NaOH e silicato de sódio, e mostrou ter excelentes propriedades resistentes à temperatura ambiente e ao calor. A resistência à compressão máxima da pasta geopolimérica atingiu os 90 MPa, à temperatura ambiente, já no caso das argamassas a resistência máxima inicial foi obtida para o tamanho de partículas da areia adicionada de 1,18–2,36 mm, com um valor de 85 MPa. A resistência residual, após submeter estas argamassas a tratamento térmico de 950°C durante 4 horas, foi 40 MPa.

MANE e JADHAV, (2012) avaliaram o desempenho térmico também de argamassas geopoliméricas baseadas em metacaulim, obtendo resultados similares aos recentemente citados. As matrizes foram submetidas a ensaios a temperatura ambiente e a elevadas temperaturas, contemplando temperaturas de 40, 100, 200, 300, 400, e 500°C durante 1 hora de exposição para cada temperatura. Foram obtidos resultados de resistência máxima de 50 MPa, que se manteve constante, com o incremento da temperatura até os 300°C, diminuindo gradualmente até 38 MPa para a temperatura de 500°C.

### **2.2.9. Compósitos geopoliméricos**

Definindo como objetivo a fabricação de compósitos de alto desempenho, DAVIDOVITS (1991) iniciou pesquisas básicas voltadas para novas resinas de geopolímeros que proporcionam uma viscosidade muito baixa e alta resistência mecânica e estudou o comportamento de vários possíveis materiais de reforço.

A relação entre temperatura de operação, resistência à flexão e tipo de fibra, obtida da pesquisa de DAVIDOVITS (1991) é exibida na Figura 2.8.

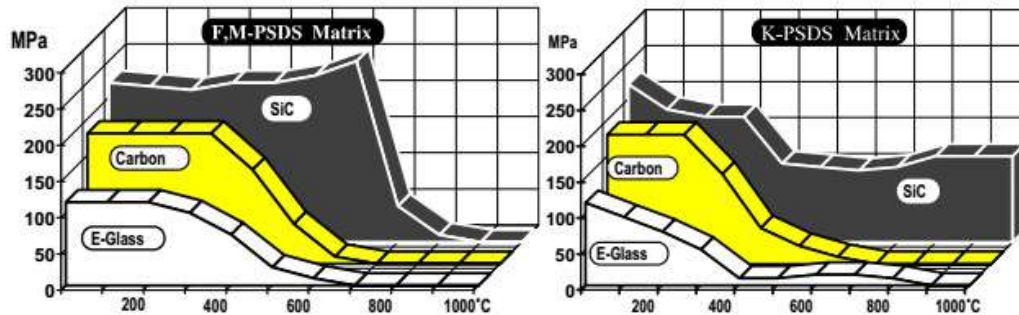


Figura 2.8: Resistência à flexão em 3 pontos, de compósitos geopoliméricos reforçados com diferentes tipos de fibras, tomado de DAVIDOVITS (1991).

PEREIRA (2006) desenvolveu matrizes geopoliméricas reforçadas com fibras de aço, obtendo 5,20 MPa de resistência à tração por compressão diametral para o concreto geopolimérico sem reforço. Já para os concretos geopoliméricos com 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0% de fibras adicionadas (em volume), a resistência à tração atingiu os valores de 6,26 MPa, 7,68 MPa, 9,09 MPa e 8,73 MPa, respectivamente. Os valores obtidos para a resistência à tração na flexão foram 5,46 MPa (0%), 6,09 MPa, 7,98 MPa, 9,11 MPa e 9,22 MPa, respectivamente ( T. B. SKAF, 2008).

ZHAO, Q. et al (2007) incorporaram malhas de aço inoxidável (contagem de malha 120, diâmetro da fibra 60  $\mu\text{m}$ ) em matrizes geopoliméricas, a fim de obter um compósito geopolimérico com acentuada ductilidade para aplicação estrutural. Testes de flexão em quatro pontos mostraram um comportamento de ruptura dúctil não destrutiva destes compósitos. Os compósitos geopoliméricos reforçados com malha de aço

mostraram comportamento dúctil semelhante ao metal, em vez de fratura rápida típica dos materiais cerâmicos, e as amostras tiveram tensão máxima de  $41 \pm 5$  MPa.

O conceito de utilizar fibras como reforço em matrizes geopoliméricas para melhorar as propriedades mecânicas do material, tem sido estudado por outros autores, porém na maioria dos estudos foram avaliados compósitos a base de cinzas volantes (A. NAZARI, e A. BAGHERI, 2011; S. ATTESHAMUDDIN, V. SAYYAD, e V. SUBHASH, 2013), escórias derivadas da indústria metalúrgica MOHAMMAD-JAVAD KHALAJA, ALI KHOSHAKHLAGHB, SIROUS BAHRIC e NAZERFAKHARI, 2015) e outras fontes de aluminossilicatos. NAZARET, MARZAGUI, e CUTARD, (2006) produziram compósitos geopoliméricos utilizando agregados de tamanhos de partículas até 3 mm, reforçados com fibras de aço inoxidável de 0,38 mm de diâmetro e 12,5 mm de comprimento. Obteve a resistência máxima à compressão de 10 MPa e à flexão em quatro pontos de 8 MPa com deflexão correspondente de 0,1 mm.

Embora existam precedentes do reforço de geopolímeros com fibras de aço, precisa-se aprofundar na compreensão do comportamento que têm as matrizes geopoliméricas à base de metacaulim reforçadas com fibras de aço que possuam tamanhos e diâmetros superiores aos encontrados na literatura. A utilização de fibras metálicas em matrizes geopoliméricas aumenta o desempenho mecânico por flexão e a tenacidade dos compósitos. Por esse motivo foi objeto do presente estudo avaliar o desempenho físico-mecânico de compósitos geopoliméricos reforçados com fibras de aço inoxidável de 25 mm de comprimento e 0,51 mm de diâmetro, assim como a compatibilidade das fibras com a matriz. Foram utilizadas fibras de aço inoxidável visando a realização de estudos futuros focando a utilização dos compósitos como materiais refratários.



# Capítulo 3

## Materiais e métodos experimentais

### 3.1 Caracterização dos materiais

Para produzir as pastas geopoliméricas puras foi utilizado como material precursor, fonte de sílice e alumínio, Metacaulim do Brasil, comercializado como Metacaulim HP ULTRA. Foram usados dois lotes diferentes, diferenciados no estudo como Metacaulim 1 e Metacaulim 2 (MK1 e MK2). Os ativadores alcalinos foram o Hidróxido de sódio e o Silicato de sódio alcalino R2252, que por sua vez foi usado como fonte adicional de sílice.

Para sintetizar as argamassas geopoliméricas foi adicionada, aos sistemas geopoliméricos puros, areia natural. As argamassas foram reforçadas utilizando fibras de aço inoxidável, para obter os compósitos geopoliméricos. Os materiais utilizados na produção das matrizes, sua função e procedência, são mostrados na Tabela 3.1.

Foi utilizada água deionizada na preparação de todas as misturas. A caracterização dos materiais granulares foi realizada no laboratório de técnicas analíticas do LABEST/COPPE/UFRJ, com exceção de alguns ensaios, que foram realizados no Setor de Caracterização Tecnológica (SCT) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/UFRJ) e no Instituto de macromoléculas (IMA/UFRJ), da UFRJ. No caso dos materiais usados como ativadores alcalinos e as fibras de aço, foram utilizadas as propriedades fornecidas pelo fabricante.

Os métodos empregados para caracterizar os materiais sólidos e as matrizes geopoliméricas do estudo foram resumidos na Figura 3.1.

Tabela 3.1: Materiais utilizados no preparo das matrizes geopoliméricas.

Material	Função	Procedência
MK1	Precursor, fonte de SiO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metacaulim do Brasil
MK2	Precursor, fonte de SiO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metacaulim do Brasil
Silicato de sódio alcalino-R2252	Ativador alcalino e fonte adicional de SiO <sub>2</sub>	Diatom Mineração Ltda.
Hidróxido de sódio-lentilhas P.A.	Ativador alcalino	VETEC
Areia natural	Agregado miúdo	Real Roma
Fibra de aço	Reforço	Di Martino Indústrias Metalúrgicas Ltda.
Água deionizada	Dissolvente	LABEST/UFRJ

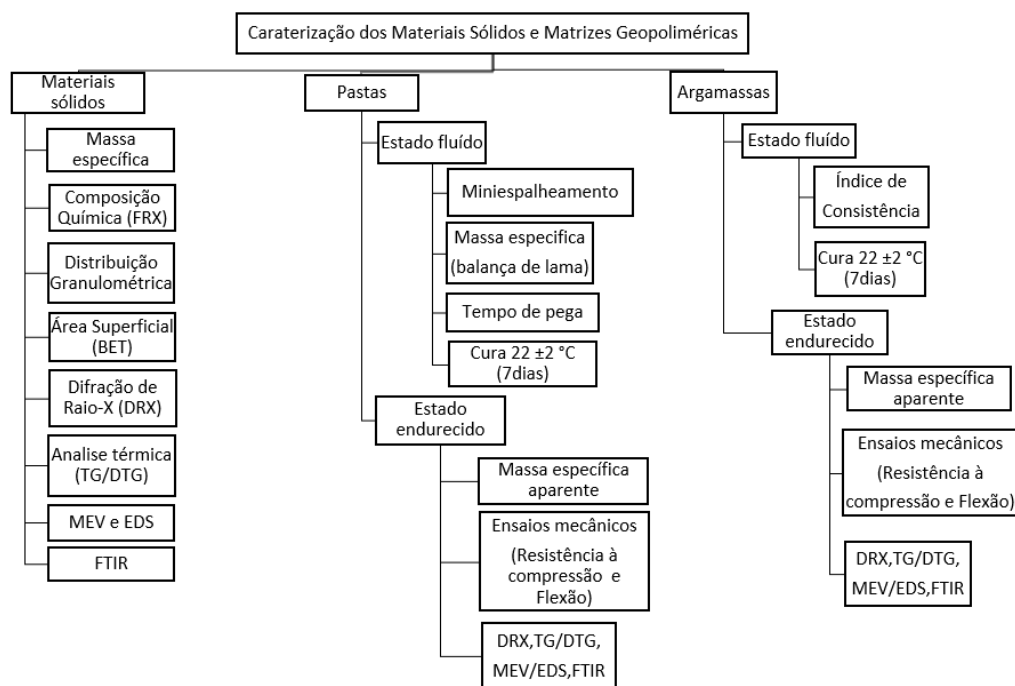


Figura 3.1: Metodologia empregada para analisar os materiais sólidos e as matrizes geopoliméricas.

### 3.1.1. Metacaulim

Como materiais precursores que aportem sílica e alumina para a síntese dos geopolímeros foram utilizados dois lotes diferentes de metacaulim (MK1 e MK2), que aparecem na Figura 3.2, fornecidos pela empresa METACaulim DO BRASIL, comercializado como Metacaulim HP ULTRA.

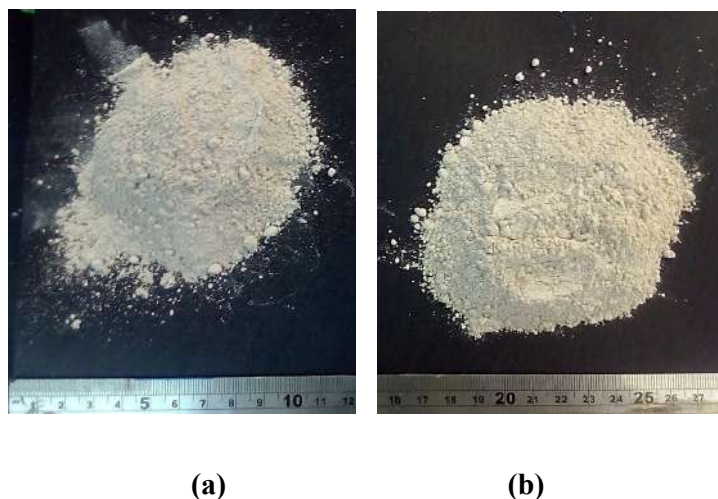


Figura 3.2: Amostras dos metacaulins empregados no estudo, (a) MK1, (b) MK2.

A variação nos lotes de metacaulim foi produto de ter-se esgotado a quantidade disponível do primeiro lote com o qual se iniciou o estudo (MK1). Uma vez que o fornecedor foi o mesmo era esperado que ambos lotes foram semelhantes do ponto de vista da composição química e mineralógica o que, segundo as análises por DRX mostradas no item 3.1.1.5, não foi de fato verídico.

#### 3.1.1.1. Massa específica

As massas específicas desses materiais foram determinadas usando o Picnômetro a gás hélio *Micromeritics*, Modelo AccuPyc 1340. A Tabela 3. apresenta os valores de massa específica do MK1 e MK2.

Tabela 3.2: Massa específica dos metacaulins (g/cm<sup>3</sup>)

MK1	MK2
2,65	2,81

### 3.1.1.2. Composição química

A composição química foi determinada mediante análises realizadas em espectrômetro de fluorescência de energia dispersiva de raios-X (FRX), em equipamento *Shimadzu*, modelo EDX-720. O equipamento determina qualitativa e semi-quantitativamente os teores totais dos elementos químicos que se encontram na amostra, sólida ou líquida, com número atômico superior ao elemento Sódio (Na). Esta técnica analítica é não destrutiva e baseia-se na emissão de raios X, de energia características dos elementos químicos presentes na amostra, fazendo possível identificar estes elementos e a sua concentração na amostra. A contagem dos óxidos que compõem os metacaulins e a concentração em que foram encontrados são mostrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Composição química, normalizada para 100%.

Material	Óxidos (%)									
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	BaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Otros
MK1	48,74	45,01	2,74	1,52	0,99	0,63	0,01	0,27	0,02	0,06
MK2	41,69	51,85	1,91	1,38	1,09	1,89	0,03	-	0,01	0,14

(-): elemento não encontrado

### 3.1.1.3. Distribuição granulométrica

As distribuições granulométricas foram obtidas mediante uso do granulômetro a laser MasterSizer 2000 da Malvern. A técnica mede mediante difração a laser os ângulos de difração relacionados ao diâmetro das partículas. Para evitar a aglomeração das partículas, e assim evitar medidas erradas dos tamanhos, deve ser usado um dispersante inerte, que não reaja quimicamente com o material. Foi utilizada água destilada e deionizada. Foi utilizado o método de Franz-Hoffer e foi adotado o equivalente esférico para estimar o tamanho das partículas. A distribuição e as curvas granulométricas dos metacaulins mostradas na Tabela 3.4 e na Figura 3.3, respectivamente, se refere ao número de partículas passante da amostra. Como indicado pelos diâmetros médios ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{90}$ ), na Tabela 3.3 até o 10% das partículas de ambos metacaulins possui tamanhos muito próximos em torno dos 3  $\mu\text{m}$ . A partir da fração passante do 10% a amostra de MK2 mostrou-se levemente mais fina que a do MK1, com diâmetros médios das partículas menores na ordem dos 7-8  $\mu\text{m}$ .

Tabela 3.4: Análise granulométrica dos metacaulins.

Material	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )		
	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$
MK1	3,36	24,93	61,24
MK2	3,09	17,95	53,42

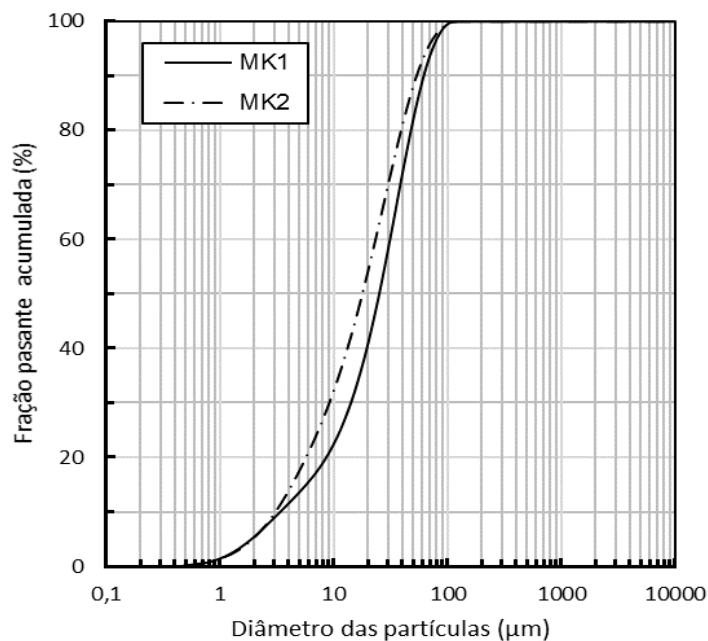


Figura 3.3: Distribuição granulométrica do MK1 e MK2.

#### 3.1.1.4. Área superficial (BET<sup>12</sup>)

Foi determinada a área superficial utilizando o Analisador BET Micromeritics ASAP 2020 Plus, que integra uma variedade de técnicas automatizadas de sorção de gás em um único e poderoso equipamento, que permite determinar uma gama de materiais sólidos dispersos desde microporosos até mesoporosos, com tamanho de poros na ordem de 3,5-5000 Å. A análise BET proporciona uma avaliação precisa da área superficial específica dos materiais, mediante a adsorção de nitrogênio, medida em função da pressão relativa. A área superficial é determinada calculando a quantidade de gás adsorvido correspondente a uma camada monomolecular sobre a superfície do material. A Técnica engloba avaliações da área externa e área de poros para determinar a área superficial específica total. Os ensaios foram efetuados em atmosfera de nitrogênio. As amostras foram tratadas a vácuo e aquecidas a temperatura 300°C

---

<sup>12</sup> Dos desenvolvedores do método Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmet e Edward Teller. B.E.T: Brunauer, Emmet e Teller.

durante 4 horas segundo PAIVA (2008), para eliminar possíveis impurezas e a umidade no material. Os resultados obtidos neste ensaio são mostrados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Área superficial dos metacaulins (m<sup>2</sup>/g)

MK1	MK2
14,50	14,04

### 3.1.1.5. Difractometria de raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas no CETEM/UFRJ. Foi utilizado o método do pó, mediante o uso do difratômetro *Bruker-AXS D4 Endeavour*, nas seguintes condições de operação: radiação CoK $\alpha$  operado para tensão de 40kV e corrente de 40mA, comprimento de onda igual a 0,179021 nm, velocidade do goniômetro de 0,02° 2 $\theta$  por passo com tempo de contagem de 0,5 segundos por passo, coletados de 5 a 105° 2 $\theta$ , com detector sensível à posição do tipo *silicon drift LynxEye*. No presente trabalho os dados coletados das análises por raio-X foram apresentados entre 5 e 55° 2 $\theta$ , devido a que nessa região foi localizada a parte mais representativa da composição mineralógica dos materiais.

As interpretações qualitativas de espectros foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados relacional ICDD<sup>13</sup>-2014 em software Bruker-AXS *Diffra<sup>Plus</sup>*.

As amostras foram colocadas à temperatura 60°C durante 24 horas, prévio à realização das análises de DRX, para eliminar a possível umidade superficial do material. Como ilustrado na Figura 3.4 o quartzo é a fase cristalina predominante, presente em ambos metacaulins. Caulinita, anatásio, microclina, ilita e muscovita também foram encontradas em menores proporções.

---

<sup>13</sup> Das siglas em inglês de International Centre for Diffraction Data-PDF4+ Relational Powder Diffraction File, Newton Square.

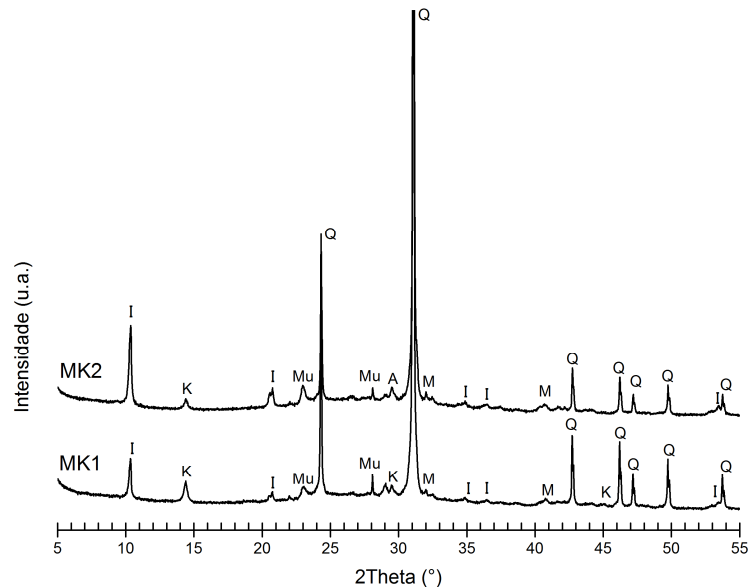


Figura 3.4: Difratoformas de amostras MK1 e MK2. Q: quartzo ( $\text{SiO}_2$ ); K: caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$ ); A: anatásio ( $\text{TiO}_2$ ); M: microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ); I: ilita ( $((\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})])$ ); Mu: muscovita ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$ ).

As análises quantitativas, realizadas a partir dos dados de raios-X, permitiram determinar o conteúdo amorfo dos precursores empregando o método de refinamento de espectro multifásico total (método de Rietveld) com software Bruker-AXS TOPAS, versão 4.2, e utilizando a fluorita ( $\text{CaF}_2$ , PDS-00-035-0846) como padrão interno. As informações de estruturas cristalinas das fases refinadas são oriundas do banco de estruturas cristalinas da Bruker-AXS, ou obtidas junto ao banco de dados COD<sup>14</sup> ou ICSD<sup>15</sup>.

Na Tabela 3.6, podem-se apreciar a porcentagem em massa (T%) dos conteúdos amorfos e cristalinos de cada precursor empregado, assim como das fases cristalinas

<sup>14</sup> Das siglas do inglês Crystallography Open Database.

<sup>15</sup> Das siglas do inglês International Crystal Structure Database.



obtidas após o refinamento. O precursor MK1 mostrou-se mais amorfo (75,4%) que o MK2 (47,4), o que pode ser atribuído à variações na composição dos lotes de caulim empregados e/ou a variação no processo de calcinação utilizado pelo fornecedor para produzir o metacaulim.

Tabela 3.6: Quantificação cristalino-amorfo do MK1 e MK2 (T%).

Porcentagem	MK1	MK2
Cristalino	24,7	52,6
Amorfo	75,4	47,4
Total	100,0	100,0
Fase cristalina		
caulinita	8,7	4,4
muscovita	2,4	3,4
quartzo	2,9	29,7
anatásio	1,7	0,6
microclina	1,2	3,3
ilita	7,6	11,2

### 3.1.1.6. Análise térmica (TG/DTG)

As análises termogravimétricas foram desenvolvidas no equipamento SDT Q600 TGA/ DTA Simultâneo da TA Instruments do LABEST/COPPE/UFRJ. Usou-se atmosfera de nitrogênio com vazão 100 mL/min e rampa de aquecimento de 10°C/min. Prévio a realização dos ensaios as amostras em pó foram tratadas colocando-as em Becker de vidro a 60°C durante 24 horas, para eliminar a umidade superficial do material. O ensaio foi realizado a partir da temperatura ambiente e até 1000°C, utilizando porta amostras de platino para evitar a ocorrência de reações entre o material e o recipiente. Para processar os resultados do ensaio foi utilizado o programa Universal Analysis 2000 da TA Instruments, que permite analisar os dados obtidos. A Figura 3.5, mostra as curvas de TG e DTG para cada metacaulim empregado. As perdas graduais de

massa na ordem de 4 e 1%, para o MK1 e MK2, respectivamente, ocorridas na faixa de temperatura de 400-550°C, pode ser associadas à desidratação da água adsorvida na estrutura (PAIVA, 2008) e à desidroxilação da caulinita presente nos metacaulins se transformando em metacaulim reativo. Os picos identificados nas curvas de DTG confirmam as perdas de massa ocorridas, sendo maior para o MK1.

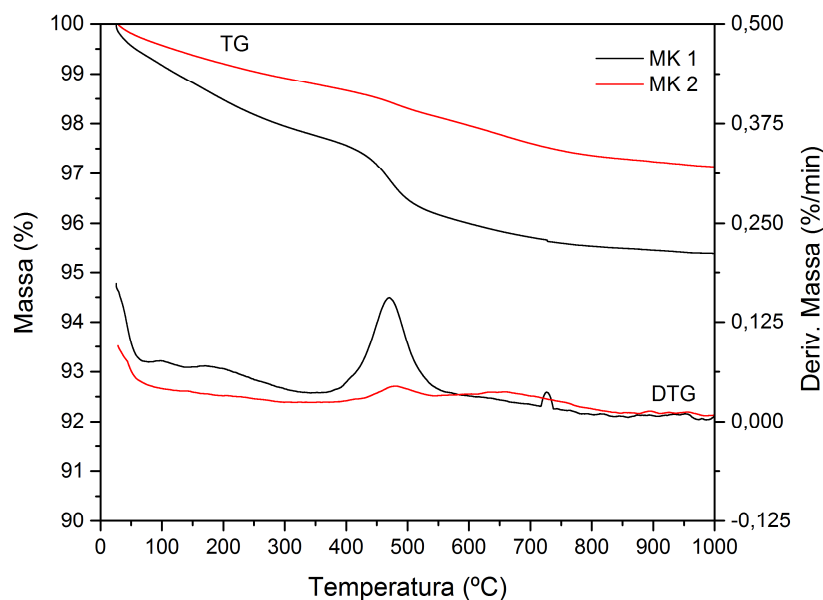


Figura 3.5: Análises termogravimétricas do MK1 e MK2.

### 3.1.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises foram realizadas mediante o uso do MEV FEI Quanta 400 com sistema EDS Bruker Quantax 800 acoplado. Este sistema conta com espectrômetro de energia dispersiva de raio-X, Bruker XFlash 4030, tecnologia SDD<sup>16</sup> que, com uma janela de 30 mm<sup>2</sup>, permite contagens da ordem de 150 kcps com tempo morto de 8 a 10% e resolução espectral superior a 137 eV para Mn  $\alpha$ . O sistema foi operado em alto vácuo, tensão de aceleração de elétrons de 20 kV.

---

<sup>16</sup> Das siglas em inglês Silicon Drift Detector

Uma pequena porção de cada metacaulim foi fixada a uma fita de carbono dupla face, condutora, que foi ajustada no outro lado a um suporte metálico. As amostras foram dispostas sobre a superfície do porta amostra que foi introduzido na câmara do equipamento BAL-TEC SCD 005, onde foram recobertas com uma fina película de ouro, de aproximadamente 20 nm de espessura depositada a vácuo, o que permitiu aumentar a condutividade da amostra, para dispersar os elétrons incidentes.

Uma vez que as amostras foram metalizadas, foram realizadas as análises, utilizando detector de elétrons secundário para gerar as imagens. As imagens obtidas, mostradas na Figura 3.6, ilustram que existe grande similitude na morfologia das partículas de ambos os metacaulins. Além disso é observado que as partículas do MK1 possuem maior tamanho que as do MK2, coincidindo com o resultado obtido mediante o ensaio granulométrico.

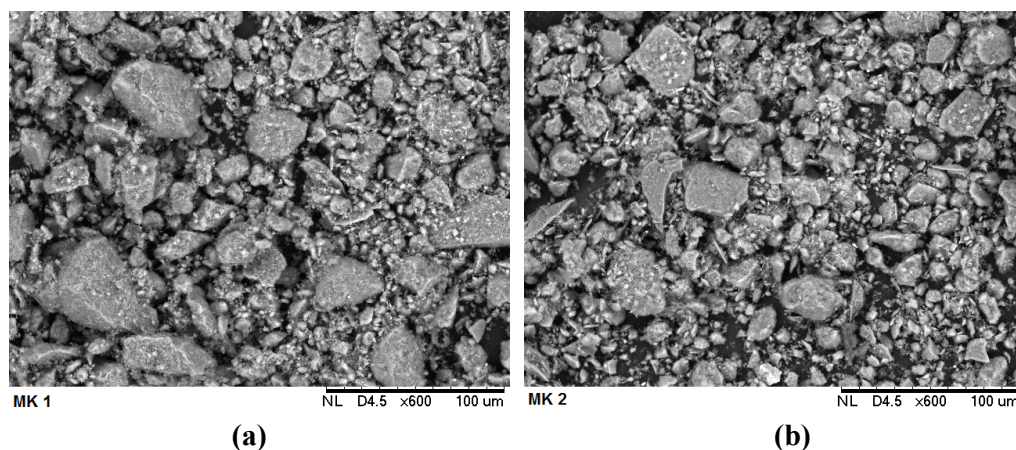


Figura 3.6: MEV dos metacaulins, (a) MK1, (b) MK2.

### **3.1.1.8. Transformada de Fourier no espectro Infravermelho (FTIR)**

As análises de espectroscopia de absorção na região do espectro infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho VARIAN 3100 FT-IR-Excalibur Series, do IMA/UFRJ. As análises foram realizadas na faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (MEFTAH et al., 2016), a resolução do espectro foi de 4  $\text{cm}^{-1}$  e o número de varreduras foi de 120.

A Figura 3.7 apresenta os espectros de absorção de infravermelho obtidos para os precursores. Para cada metacaulim, identifica-se a banda de absorção principal entre 1300 e 800  $\text{cm}^{-1}$ , o que corresponde à vibração assimétrica das ligações Si-O-T (onde T corresponde ao tetraedro Si ou Al) (MEFTAH et al., 2016). As ligações observadas na faixa de 900 a 400  $\text{cm}^{-1}$  são características do metacaulim, e são atribuídas a ligações de Si-O-Al (MEFTAH et al., 2016), e vibrações de  $[\text{SiO}_4]$  e  $[\text{AlO}_4]$  tetraédricas (PAIVA, 2008). As bandas entre 600 e 400  $\text{cm}^{-1}$  também foram identificadas por REIG et al., (2013) como vibrações de flexão Si-O. Os espectros de ambos metacaulins mostram picos em 3447 e 3401  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, característicos da conexão dos grupos hidroxilo (OH) da caulinita (MEFTAH et al., 2016). Os picos visíveis em 1651 e 1637  $\text{cm}^{-1}$ , para MK1 e MK2, respectivamente, são atribuídos à deformação H-O-H nas moléculas de água absorvidas (MEFTAH et al., 2016). Os picos menores em 2927  $\text{cm}^{-1}$  foram identificados como ligações CH. A menor intensidade dos picos encontrados no MK2 é atribuída ao maior conteúdo das fases cristalinas na composição deste precursor, confirmado pela análise de DRX.

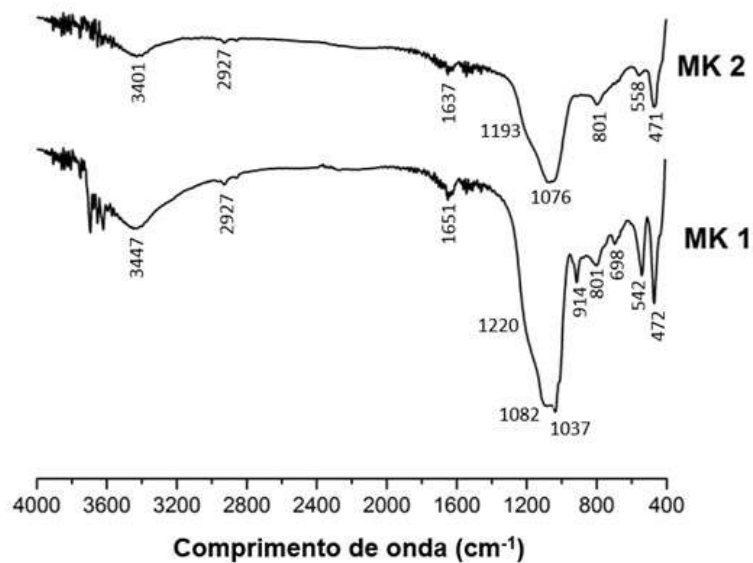


Figura 3.7: Espectro de absorção do MK1 e MK2.

### 3.1.2. Ativadores alcalinos

#### 3.1.2.1. Hidróxido de sódio (NaOH)

Como principal ativador alcalino foi utilizado NaOH fornecido pela empresa VETEC-SIGMA-ALDRICH, na forma de lentilhas P.A., com 97 % de pureza (Figura 3.8). As propriedades físico-químicas fornecidas pelo fabricante são ilustradas na Tabela 3.7.



Figura 3.8: Hidróxido de Sódio Lentilhas P.A. (NaOH). Recipiente com 1kg.

Tabela 3.7: Propriedades do NaOH.

HIDRÓXIDO DE SÓDIO P.A. (LENTILHAS)			
Fórmula	NaOH	Potássio (K)	Máx. 0,15 %
Peso Molecular	40,00	Merúrio (Hg)	Máx. 0,1 ppm
Dosagem	Mín. 97%	Compostos Nitrogenados (N)	Máx. 0,001%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Máx. 1%	Precipitação por NH <sub>4</sub> OH	Máx. 0,02%
Cloreto (Cl)	Máx. 0,005%	Metais Pesados (Ag)	Máx. 0,002%
Fosfato (PO <sub>4</sub> )	Máx. 0,001%	ONU-CLASSE- Nº Risco-CAS	1823 - 8 - 80 - [1310/73/2]
Sulfato (SO <sub>4</sub> )	Máx. 0,003%	PT. Fusão	323°C
Ferro (Fe)	Máx. 0,001%	PT. Ebulição	1390°C
Níquel (Ni)	Máx. 0,001%	Características Físicas	Lentilhas brancas

### 3.1.2.2. Silicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)

Como ativador alcalino e fonte adicional de sílica foi utilizado Silicato de sódio alcalino R2252, fornecido pela Empresa Diatom Mineração Ltda., referência na América Latina na produção de silicato de sódio. Foram recebidas bombonas de peso líquido do silicato igual a 20 kg como mostra a Figura 3.9. A Tabela 3.8 mostra a composição química e as propriedades do silicato usadas neste estudo, as quais foram fornecidas pelo fabricante.



Figura 3.9: Silicato de sódio alcalino R2252, fornecido por Diatom Mineração Ltda.

Tabela 3.8: Propriedades do silicato fornecidas por Diatom Mineração Ltda.

Produtos		R2252T Silicato de sódio alcalino - R 2252		
Item analisado	Parâmetros		Encontrado	
%Na <sub>2</sub> O	14,600	--	15,200	14,952
%SiO <sub>2</sub>	32,000	--	34,000	33,198
Relação SiO <sub>2</sub> / Na <sub>2</sub> O	2,15	--	2,40	2,22
% Sólidos Totais	46,600	--	49,200	48,15
%Umidade	50,800	--	53,400	51,85
Densidade a 25°C (g/l)	1,563	--	1,600	1,58
cP Viscosidade a 25°C	900	--	1350	1260
°Be a 25°C	52,00	--	54,00	53,00
Aspecto Físico	Líquido Viscoso		Líquido Viscoso	

### 3.1.3. Areia natural

Para sintetizar as argamassas geopoliméricas foi adicionada, aos sistemas geopoliméricos puros, areia natural de rio lavada (Figura 3.10), procedente do Rio Guandu, fornecida pela empresa comercializadora de materiais de construção: Rio Roma, Brasil. A massa específica é de 2,43 g/cm<sup>3</sup>, a qual foi determinada segundo a norma ABNT NBR NM 52 (2009).



Figura 3.10: Amostra da areia natural utilizada.

Para determinar a composição química, primeiramente macerou-se manualmente uma pequena quantidade de areia, em morteiro de porcelana, até obter o tamanho de

partículas na ordem dos 106 µm, o material macerado foi homogeneizado e analisado por FRX e DRX, nos equipamentos empregados para analisar os metacaulins. A composição química é mostrada na Tabela 3.9.

Tabela 3.9: Composição química da areia.

Material	Óxidos (%)								
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	ZrO <sub>2</sub>	Otros
Areia	11,74	80,71	0,71	0,42	1,76	3,73	0,81	0,05	0,02

O difratograma obtido mediante a análise por DRX encontra-se na Figura 3.11. Como esperado, o constituinte predominante da areia é o quartzo, contendo quantidades menores de outros minerais, considerados impurezas.

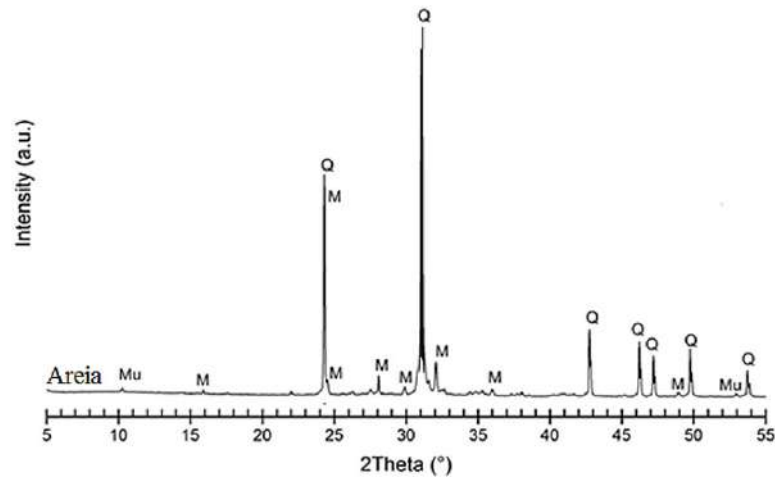


Figura 3.11: Difratogramas obtidos mediante as análises por DRX para a Areia. Q: Quartzo (SiO<sub>2</sub>); M: microclima (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>); Mu: Muscovita (KAl<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(F,OH)<sub>2</sub>).

A areia foi peneirada para tamanho de 0-2 mm, e a distribuição granulométrica foi obtida fazendo uso da ABNT NBR NM 248 (2003). A distribuição granulométrica e a curva correspondente são mostradas na Tabela 3.10 e na Figura 3.12, respectivamente, mostrando diâmetros médios para tamanhos de 0,1-2,36 mm, mostrando o tamanho



máximo do árido (TMA) de 2,36 mm, levemente superior aos 2 mm para os que foi realizado o peneiramento da porção selecionada do lote.

Tabela 3.10: Análise granulométrica da areia.

Material	Diâmetro (mm)			
	d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>90</sub>	TMA
Areia	0,46	0,86	2,26	2,36

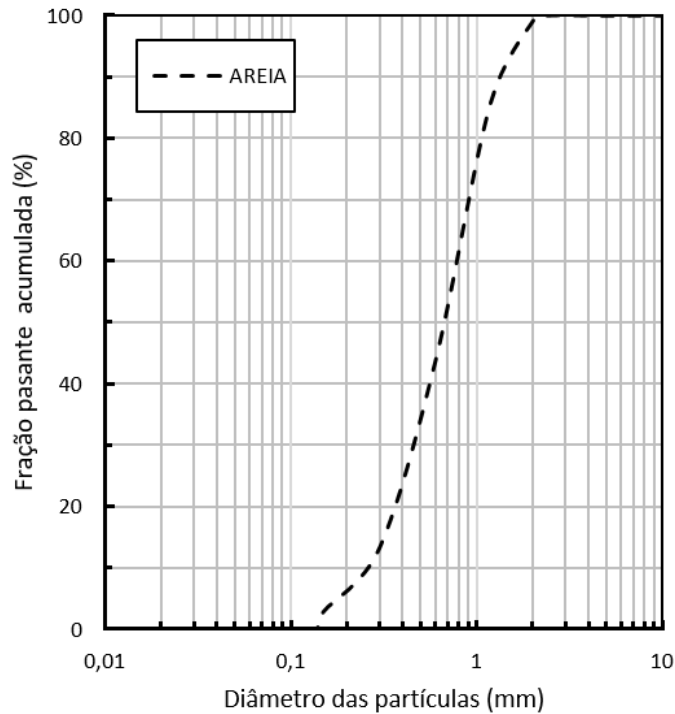


Figura 3.12: Curva granulométrica da areia natural

### 3.1.4. Fibras de aço inoxidável

As fibras de aço usadas para reforçar as argamassas geopoliméricas, foram fabricadas e fornecidas pela empresa Di Martino Indústrias Metalúrgicas Ltda. As fibras são onduladas, como mostra a Figura 3.13, contando com 0,51 mm de diâmetro e 25 mm de comprimento e que suportam até 900°C de temperatura, segundo o fabricante. A

massa específica fornecida é de aproximadamente  $7,85 \text{ g/cm}^3$  e coincide com os resultados obtidos por Medeiros (2012), que obteve valor médio de  $7,852 \text{ g/cm}^3$ .

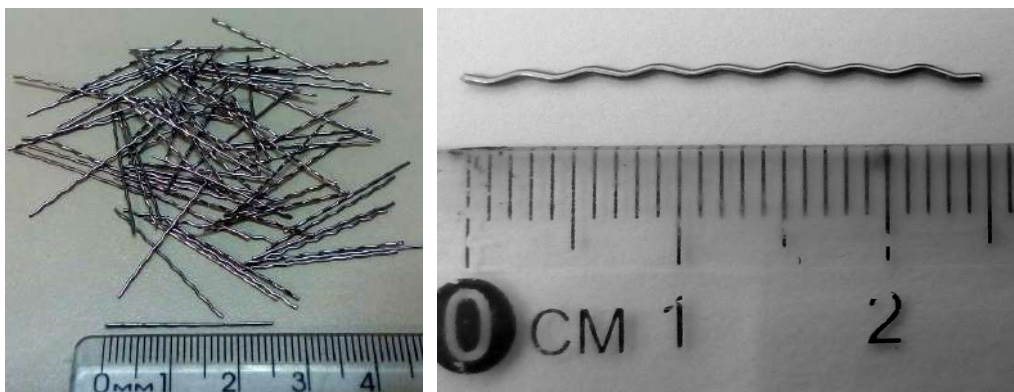


Figura 3.13: Fibra ondulada de aço inoxidável, fornecida por Di Martino Indústrias Metalúrgicas Ltda.

### 3.2 Geopolímeros puros e argamassas geopoliméricas

Foram desenvolvidas várias matrizes geopoliméricas mediante a ativação alcalina do MK1 e MK2. Após a realização de uma série de testes experimentais determinou-se quais matrizes apresentaram melhor desempenho físico e mecânico e foram selecionados 3 traços como geopolímeros puros (G1, G2 e G3). G1 foi desenhado usando como material precursor o MK1, já para o G2 e G3 foi utilizado o MK2. A solução ativadora foi composta por silicato de sódio, solução de hidróxido de sódio e água deionizada. Foi preparada a solução de hidróxido nas concentrações 10 M usada na síntese de G1 e G2, e 15M utilizada para produzir G3.

Foram avaliados três teores de adição de areia em volume às pastas geopoliméricas: 35%, 40% e 44%. Os teores de fibra 1,2; 1,8 e 2,4% foram adicionados às argamassas, sendo observado que para o teor de areia 35%, uma vez concluída a mistura as fibras afundaram no copo do misturador. Para o teor de areia 44% foi afetada a trabalhabilidade das misturas, sendo atingido para o teor 40% de adição da areia um ponto intermédio na trabalhabilidade das argamassas assumindo-se então o teor de 40% de adição de areia, em relação ao volume total da mistura, para a realização do estudo.

As argamassas foram nomeadas AG1, AG2 e AG3, segundo os geopolímeros puros que as originara, respectivamente.

Fibras onduladas de aço inoxidável foram escolhidas para produzir compósitos geopoliméricos com propriedades refratárias e que mantiveram suas propriedades físico-mecânicas quando submetidos a elevadas temperaturas até 900°C.

Uma vez que as matrizes geopoliméricas estudadas não mostraram o desempenho térmico esperado, foram produzidos compósitos geopoliméricos à temperatura ambiente utilizando os teores de fibras onduladas de aço 1,2; 1,8 e 2,4% em relação ao volume total das matrizes.

Foi utilizada a seguinte nomenclatura para identificar os compósitos: AG1-F-1.2%, AG1-F-1.8%, AG1-F-2.4% para o Sistema 1, e de maneira análoga para AG2 e AG3. Os geopolímeros puros G1, G2 e G3, e as respectivas argamassas e compósitos geopoliméricos, também poderão ser referidos no texto como Sistema 1, 2 e 3.

### **3.2.1 Desenho das matrizes geopoliméricas**

Uma vez caracterizadas as matérias primas foram formuladas as matrizes objeto de estudo neste trabalho baseado em critérios planteados por alguns autores mencionados a seguir. De acordo com (DAVIDOVITS, 1991) e (BARBOSA et al., 2000) ao modificar a relação Si/Al, os materiais resultantes poderiam ter diferentes propriedades físicas e mecânicas. Essa relação é a fundamental no desenho dos geopolímeros e também influencia diretamente suas aplicações como, por exemplo, o polisialato-siloxo (Si/Al=2-PSS) que pode ser utilizado como refratário e cimento de alta resistência (DAVIDOVITS, 1994), (LYON et al., 1997). Segundo (DAVIDOVITS 1988, 1989) o polisialato-disiloxo (Si/Al=3 -PSDS), apresenta aplicações bem sucedidas dos geopolímeros como proteção anti-fogo, compósitos com fibras e compósitos resistentes ao fogo desde 200-1000°C. (WANG, LI, e YAN, 2005) demonstraram que as propriedades mecânicas dos geopolímeros dependem em grande medida da concentração da solução de NaOH, sendo verificado por eles no seu estudo que a resistência à compressão, à flexão, bem como a massa específica aparente dos

geopolímeros, aumentou juntamente com o aumento da concentração do NaOH de 4-10M. Segundo (PHAIR et al., 2003) o elevado teor de álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 2 e 3) faz com que a estrutura do geopolímero seja menos estável do que para a relação  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 1. As Tabelas 3.11 e 3.12 mostram o resumo das matrizes geopoliméricas sintetizadas neste trabalho e o consumo de materiais em  $\text{kg}/\text{m}^3$ , respectivamente.

Tabela 3.11: Razões molares e de desenho dos Geopolímeros Puros (G1, G2 e G3) e as argamassas geopoliméricas (AG1, AG2 e AG3).

Razões Molares	MK1	MK2	MK2
	NaOH-10M	NaOH-10M	NaOH-15M
	G1	G2	G3
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2,45	3,00	3,00
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	16,50	12,00	12,00
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,58	0,82	0,82
Outras razões de interesse			
Líquido/Sólido	1,25	1,14	1,14
Silicato/NaOH	3,11	1,46	1,99
Argamassas geopoliméricas	AG1	AG2	AG3
	40% Areia natural em relação ao volume total da mistura.		
Reforço com fibras de aço	1,2-1,8-2,4 % em relação ao volume total da mistura.		

Tabela 3.12: Consumo de materiais em kg/m<sup>3</sup> das matrizes geopoliméricas

Material	G1	G2	G3	AG1	AG2	AG3
MK1	777	-	-	465	-	-
MK2	-	871	962	-	512	578
Silicato de sódio	588	570	630	352	335	378
NaOH (10M)	189	390	-	113	229	-
NaOH (15M)	-	-	316	-	-	190
Água	193	36	40	116	21	24
Areia	-	-	-	976	974	971
			1,2%		94	
Reforço com fibra metálica			1,8%		141	
			2,4%		188	

### 3.2.2 Síntese das matrizes geopoliméricas

As soluções de hidróxido de sódio (10M e 15M) foram preparadas pesando as quantidades de lentilhas em um Becker de vidro (Figura 3.14a), adicionando a seguir o volume de água deionizada, requerida para obter as duas concentrações preparadas. As lentilhas foram completamente dissolvidas mediante a homogeneização manual, mediante o uso de um batom de vidro. As soluções foram homogeneizadas até a total dissolução das lentilhas e foram colocadas em repouso, para esfriar até atingir a temperatura da sala (~22°C).

As quantidades utilizadas para cada material foram medidas em massa, de acordo ao traço correspondente. Foi utilizada uma balança BEL equipamentos Ltda., com precisão de 0,1 gramas (Figura 3.14b). A solução ativadora foi preparada colocando em um Becker de vidro, previamente tarado na balança, o silicato de sódio, logo após a quantidade de água, e finalmente a solução de NaOH (dado que a reação é exotérmica o NaOH foi adicionado ao final, para evitar que o aumento da temperatura provocasse alterações na massa da solução). A solução ativadora foi homogeneizada usando um batom de vidro e foi colocada para esfriar nas condições descritas para a soluções de NaOH. Homogeneizou-se novamente, prévio à realização das misturas.

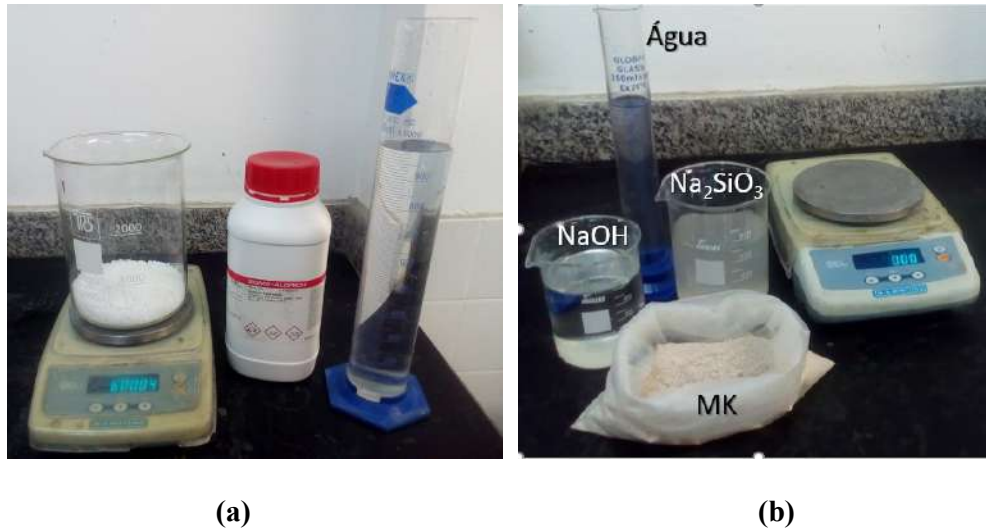


Figura 3.14: (a) Preparação da solução de NaOH, (b) materiais dispostos do lado da balança utilizada para realizar a pesagem.

As misturas iniciais foram realizadas de modo manual, colocando a solução ativadora, numa forma de silicone, com capacidade de aproximadamente 2L. Seguidamente foi gradualmente adicionado o metacaulim, sem deixar de misturar com uma espátula de alumínio com movimentos circulares, até obter uma mistura homogênea, num tempo total de mistura de 5 minutos.

A mistura foi colocada em moldes metálicos cilíndricos de diâmetro 38mmx50mm de altura. Para cada mistura moldaram-se três corpos de prova. Os moldes foram vedados com fita teflon e colocados durante 7 dias em banho de água a temperatura do ambiente ( $\sim 22^{\circ}\text{C}$ ). Após completar o período de cura, os corpos foram medidos, e faceados para garantir o paralelismo entre as faces do corpo de prova, e que a carga fosse aplicada de maneira perpendicular às faces.

Os ensaios à compressão uniaxial, foram desenvolvidos segundo a norma técnica ABNT NBR5739-2007. Foi utilizada para testar os corpos de prova a prensa Wykeham Farrance, com capacidade de carga de 200 kN, e velocidade de aplicação da carga de 0.1 mm/min. Determinou-se a resistência média dos três corpos testados e o desvio padrão para cada caso de estudo.

A partir do momento em que foram selecionados, os geopolímeros puros, base para o estudo (G1, G2, G3), foi modificada a metodologia de preparo das misturas e foi determinado que seria usado o molde cilíndrico de diâmetro 50mmx100mm de altura para todos os ensaios de compressão uniaxial, sendo mantidas as condições do ensaio descritas.

A síntese das pastas G1, G2 e G3, foi realizada fazendo uso de um misturador BLENDER, modelo 24CB10C. Adoptou-se a metodologia de mistura detalhada no manual PROCELAB–2005, descrita a seguir para a realização de um volume de pasta de 600 mL. O tempo para cada velocidade foi ajustado para a realização de um volume de 750 mL, realizado no presente estudo, com o objetivo de manter a energia de mistura estabelecida no procedimento do PROCELAB. A solução ativadora, foi colocada no vaso do misturador, e a seguir foi adicionado gradualmente o metacaulim (Figura 3.15), à uma velocidade de 4000 rpm, durante um tempo de 19s. Imediatamente finalizada a etapa de adicionar o material sólido, a velocidade do misturador foi aumentada a 12000 rpm, e mantida por outros 44s, completando-se o tempo total de mistura em 63s.



Figura 3.15: Adição do metacaulim no copo do misturador.

Para preparar as argamassas, os materiais sólidos foram primeiramente pesados e homogeneizados manualmente em uma bolsa de plástico. Em seguida, foram colocados

no copo de um misturador HOBART de capacidade 3L, e seguidamente homogeneizados na velocidade lenta durante 1 minuto. Sem deter o misturador começou-se a adicionar a solução ativadora, lentamente, durante outro minuto. Uma vez adicionada toda a solução ativadora, o misturador foi detido durante 30 segundos, para remover o material aderido às bordas e fundo do copo, utilizando uma espátula de alumínio. Uma vez finalizados esses 30 segundos, mudou-se a velocidade do misturador para o modo rápido e foi completado o processo de mistura, para um tempo total de 4 minutos. A Figura 3.16 mostra as etapas de preparo das argamassas.

Para produzir os compósitos, uma vez atingido o tempo total de mistura das argamassas, as fibras foram adicionadas gradativamente e de maneira uniforme dentro do recipiente durante 1 minuto, na velocidade de operação lenta do misturador (Figura 3.17), a qual foi mantida durante outros 2 minutos, completando o tempo total de mistura, para produzir os compósitos, de 7 minutos.



(a)

(b)

(c)

Figura 3.16: Etapas de preparo das argamassas geopoliméricas, (a) materiais sólidos colocados no copo do misturador, (b) adição da solução ativadora, (c) argamassa geopoliméricas após finalizar processo de mistura.





Figura 3.17: Adição das fibras de aço nas argamassas e aparência física dos compósitos geopoliméricos.

### 3.3 Propriedades no estado fresco

#### 3.3.1 Consistência

Uma vez concluída a etapa de mistura, foi medida a consistência das pastas, mediante a realização do ensaio de mini *slump* ou miniabatimento, desenvolvido por KANTRO, (1980). Foi usado para o ensaio o molde tronco-cônico e uma placa de vidro (Figura 3.18a). O ensaio foi realizado da seguinte maneira: o molde tronco-cônico foi preenchido com a pasta e em seguida foi removido. Após a estabilização do espalhamento da pasta foram medidos, com uma regra metálica, dois diâmetros perpendiculares e calculou-se o valor médio, que representa o espalhamento da pasta ensaiada.

A consistência das argamassas foi medida mediante o ensaio da mesa, de acordo a norma ABNT NBR 13276-2002, (Figura 3.18b). As medidas foram registradas e o índice de consistência da argamassa foi considerado como à média de três medidas de diâmetro.



(a)

(b)

Figura 3.18: Ensaio para medir o índice de consistência, (a) ensaio de mini slump ou miniabatimento das pastas, (b) ensaio da mesa, realizado para as argamassas.

### 3.3.2 Massa específica aparente

O ensaio de massa específica aparente para as pastas foi realizado de acordo com os procedimentos descritos no PROCELAB EA CAMPOS, 2005 e na norma API RP 10B-2 (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2005). Foi utilizada uma balança de lama (Figura 3.19) que contém um copo, onde o fluido é colocado. A balança consta de um contrapeso, que pode ser deslocado até lograr o nivelamento, com o auxílio de um nível de bolha localizado na parte superior do braço graduado da balança. O copo possui uma tampa com um orifício para a saída do excesso de fluido. A pasta foi inserida no copo da balança, verificando a inexistência de bolhas de ar aprisionadas, e finalmente o copo foi preenchido e tampado. O excesso de pasta expulsado pelo orifício da tampa foi totalmente retirado e a balança foi colocada sobre sua base. Finalmente, a massa específica foi medida deslocando o cursor até a obtenção do equilíbrio, verificado por meio da centralização da bolha de ar do nível. A precisão da balança de lama é de  $0,012 \text{ g/cm}^3$  (0,1 lb/gal).



Figura 3.19: Balança de lama utilizada na determinação da massa específica aparente das pastas em estado fresco.

### **3.3.3 Tempo de pega**

O tempo de pega das pastas foi determinado aplicando o método da agulha de Vicat (Figura 3.20), fazendo uso da norma ABNT NBR NM 65 (2003). O ensaio de penetração foi repetido no corpo de prova em posições convenientemente separadas, que distaram no mínimo 10 mm da borda do molde e entre elas, a intervalos de tempo espaçados 20 minutos. Para garantir uma maior precisão do ensaio, foi reduzido o intervalo de tempo a 5 minutos, entre penetrações próximas ao final da determinação, observando-se que os resultados de ensaios sucessivos não variaram excessivamente.



Figura 3.20: Determinação dos tempos de pega inicial e final, mediante ensaio da Agulha de Vicat.

### **3.4 Propriedades no estado endurecido.**

#### **3.4.1. Ensaio de compressão uniaxial**

Para o ensaio de resistência à compressão, as pastas e argamassas foram moldadas em moldes cilíndricos metálicos de 50 mm (diâmetro) x100 mm (altura). Os moldes foram primeiramente vedados com fita teflon (Figura 3.21), e imediatamente após o processo de mistura colocou-se a pasta em duas etapas (Figura 3.22), vibrando mecanicamente, em uma mesa vibratória (Figura 3.23), durante 60 segundos para cada camada, com o objetivo de remover as bolhas de ar contidas nas misturas. No caso dos compósitos foi diminuído o tempo de vibração para 30 segundos para cada camada, afim de evitar a segregação das fibras. Em seguida, os moldes foram selados e curados em banho de água (Figura 3.24) à temperatura da sala ( $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ ), e testados sob cargas compressivas uniaxiais, após concluir o período de cura de 7 dias.



Figura 3.21: Molde vedado com fita teflon prévio à realização da moldagem.



(a)

(b)

Figura 3.22: Etapas de colocação das camadas da mistura nos moldes, (a) primeira camada de pasta adicionada aos moldes, (b) adição da segunda camada de pasta.



Figura 3.23: Moldes enchidos colocados sobre a mesa vibratória.



Figura 3.24: Moldes vedados e colocados no banho à temperatura do ambiente, até completar o tempo de cura.

O G1 foi submetido a diferentes períodos de cura (1; 7; 14; 21 e 28 dias). Após realizar os ensaios de compressão para as diferentes idades, foram obtidos os seguintes resultados: 43 MPa, 49 MPa, 51 MPa, 47 MPa e 54 MPa, para as idades mencionadas, respectivamente. Uma vez que aos 7 dias o G1 tinha atingido o 90 % da resistência aos 28 dias, foi definida a idade de 7 dias de cura para a realização do estudo. Ao concluir o período de cura, os corpos de prova (CPS) foram desmoldados, identificados, faceados, pesados e medidos.

O faceamento foi realizado com o objetivo de garantir o paralelismo entre as faces dos CPS e a distribuição uniforme da carga, quando aplicada durante o ensaio de

compressão uniaxial, a Figura 3.25 permite comparar a aparência física dos CPS, antes e depois da realização do faceamento (à esquerda encontra-se o CP sem facear e a direita o CP faceado). No caso dos CPS constituídos por pasta foi realizado o faceamento no equipamento marca ROMI, modelo TORMAX 20 (Figura 3.26a); já os corpos de prova constituídos por argamassa e os compósitos foram faceados no equipamento RIOSILENSE TR-600 (Figura 3.26b).



Figura 3.25: Corpos de prova antes e após o faceamento.



(a)



(b)

Figura 3.26: Faceamento dos corpos de prova, (a) pastas, (b) argamassas e compósitos.

A medição dos corpos de prova foi realizada mediante o uso de um paquímetro digital de precisão 0,1 mm (Figura 3.27a). Foi medido o diâmetro da base, médio e topo dos CPS, determinando o diâmetro médio. Também foram tomadas três medições para a altura determinando-se a altura média para cada CP. A massa dos CPS foi obtida fazendo uso da balança utilizada para a pesagem dos materiais (Figura 3.27b).



(a)



(b)

Figura 3.27: (a) Medição dos corpos de prova mediante o uso do paquímetro, (b) pesagem do corpo de prova.

A resistência à compressão foi medida mediante o ensaio à compressão uniaxial, seguindo as indicações da norma ABNT NBR5739-2007 (ABNT NBR 5739 2007). Foi utilizada a prensa Wykeham Farrance com capacidade de carga de 250 kN, e velocidade de aplicação da carga de 0,1 mm/min. A deformação axial foi medida durante o transcurso dos testes através da aquisição de 2 *strain gages*, ajustados ao corpo de prova, localizados nos 50 mm centrais do corpo (Figura 3.28). O módulo elástico ou módulo de Young ( $E$ ), foi determinado a partir das curvas de tensão-deformação pela equação 3-1, usando o módulo secante a partir de dois pontos na seção linear elástica das curvas, como indica a norma (ABNT NBR 8522, 2003).





Figura 3.28: Ensaio de compressão uniaxial.

$$E = \frac{\sigma_{c2} - \sigma_{c1}}{\epsilon_{c2} - \epsilon_{c1}}$$

3-1

Onde:

$E$ : módulo de elasticidade;

$\sigma_{c2}$ : tensão de compressão correspondente a 40% da carga última;

$\sigma_{c1}$ : tensão de compressão correspondente à deformação axial,  $\epsilon_{c1}$  (50  $\mu$ Strain);

$\epsilon_{c2}$ : deformação axial produzida pela  $\sigma_{c2}$ ;

$\epsilon_{c1}$ : deformação axial igual a 50  $\mu$ Strain.

Para determinar o efeito da adição das fibras metálicas às argamassas foram analisados estatisticamente os resultados dos ensaios mediante um modelo de experimento de um só fator, fazendo uso de Tabela de ANOVA.

### 3.4.2. Ensaio de flexão

A resistência à tração na flexão dos geopolímeros puros e as argamassas geopoliméricas foi determinada mediante o ensaio de flexão em quatro pontos de corpos de prova prismáticos com as dimensões 40x40x160 mm, de acordo com (ABNT NBR 12142, 2010). De maneira similar ao procedimento seguido na moldagem dos corpos de prova destinados ao ensaio de compressão, foram moldados os corpos de prova do ensaio de flexão, utilizando moldes metálicos (Figura 3.29a), os quais foram preenchidos em duas camadas, vibrando cada uma durante 60 segundos, no caso das argamassas e durante 30 segundos nos compósitos.

Os moldes foram colocados durante 24 horas em um estante protegido com uma manta umedecida afim de evitar a perda da umidade por evaporação. Às 24 horas, os CPS foram desmoldados (Figura 3.29b), identificados e colocados em uma câmara úmida, a uma temperatura de  $21\pm 1^{\circ}\text{C}$  com umidade relativa de 100% (Figura 3.30a), durante 6 dias, até completar o período de cura de 7 dias. Uma vez retirados da câmara úmida os CPS foram medidos com paquímetro digital (Figura 3.30b), fazendo três medições para cada lado e determinando a média correspondente a cada caso.

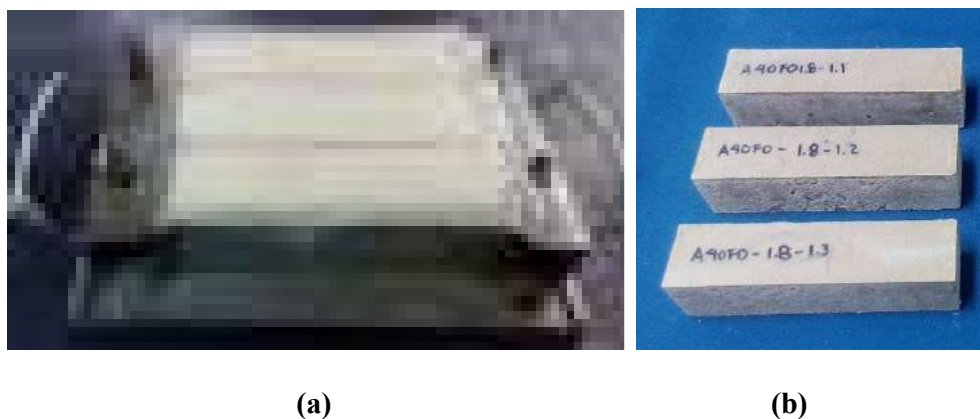


Figura 3.29: (a) Molde utilizado para ensaio de flexão, (b) corpos de prova recém desmoldados.



(a)



(b)

Figura 3.30: (a) Corpos de prova colocados na câmara úmida, (b) medição dos corpos de prova.

Foi utilizada uma prensa SHIMADZU-AGX, com capacidade de carga de 100 kN e velocidade de aplicação da carga de 0,3 mm/min. O Setup para acoplar o corpo de prova para o ensaio foi ajustado com a configuração descrita a seguir. Os apoios superiores distaram 35 mm entre si e os apoios inferiores 110 mm (Figura 3.31), de acordo com as especificações da norma (ABNT NBR 12142, 2010), para estes parâmetros. O software Trapezium foi utilizado para adquirir a carga e a deflexão no meio do vão, por meio do sensor da prensa e um LVDT acoplado ao dispositivo e ajustado no meio da face inferior do CP.



Figura 3.31: Ensaio de flexão.

A resistência à tração na flexão ( $f_{ct,f}$ ) foi determinada de acordo com a equação 3-2 que deve ser utilizada quando a ruptura ocorre no terço médio do CP, segundo a norma (ABNT NBR 12142, 2010). A Figura 3.31 representa a ruptura típica para todos os CPS ensaiados. Calculando-se a média e o desvio padrão correspondente a três corpos de prova para cada mistura desenvolvida.

$$f_{ct,f} = \frac{F \cdot l}{b \cdot d^2} \quad 3-2$$

Onde:

$f_{ct,f}$  : resistência à tração na flexão, expressa em Megapascal (MPa);

$F$ : força máxima registrada na máquina de ensaio, expressa em Newtons (N);

$l$ : dimensão do vão entre apoios, expressa em milímetros (mm);

$b$ : largura média do corpo de prova, expressa em milímetros (mm);

$d$ : altura média do corpo de prova, expressa em milímetros (mm).

Assim como no ensaio à compressão o efeito da adição das fibras metálicas foi analisado estatisticamente, utilizando as ferramentas de análise descritas na seção anterior.

### **3.4.3. Massa específica aparente no estado endurecido**

A massa específica das matrizes geopoliméricas foi determinada dividindo a massa do CP entre o seu volume, prévio à realização dos ensaios de compressão. O volume dos corpos de prova foi calculado, assumindo que são cilindros uniformes.

### **3.4.4. Tratamento térmico das argamassas e compósitos**

Após o período de cura as amostras foram colocadas numa estufa, com circulação de ar, onde foram secas a 110°C (Figura 3.32). A rampa de aquecimento foi de 6°C/h e o tempo de residência de 24 horas (Figura 3.33), tempo para o qual os CPS atingiram a

constância de massa, determinado segundo as especificações da norma (ABNT NBR 9778, 1987) (Figura 3.33). O processo de secagem até massa constante foi utilizado para remover a água livre dos CPS antes de expor eles à temperatura de queima elevada de 600°C, e assim de evitar a ocorrência de microfissuras associadas à rápida perda de água.



Figura 3.32: Estufa para secagem a 110°C e queima a 600°C dos CPS.

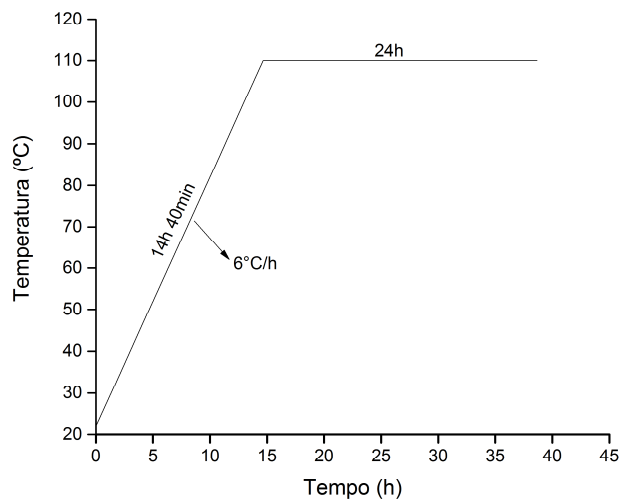


Figura 3.33: Rampa de aquecimento e permanência no processo de secagem.

O processo de queima a 600°C foi realizado seguindo o procedimento utilizado por (Medeiros 2012). A temperatura de 600°C foi escolhida com o objetivo de reproduzir condições de serviço dos concretos refratários em unidades de refino. As amostras foram queimadas no próprio forno em que foi realizada a secagem. De 110°C até 600°C, a rampa foi de 40°C/h, totalizando um tempo de 12 horas e 15 minutos de aquecimento. Os CPS permaneceram por 6 horas sob a temperatura de 600°C. A rampa de aquecimento utilizada nos processos de queima é apresentada na Figura 3.34.

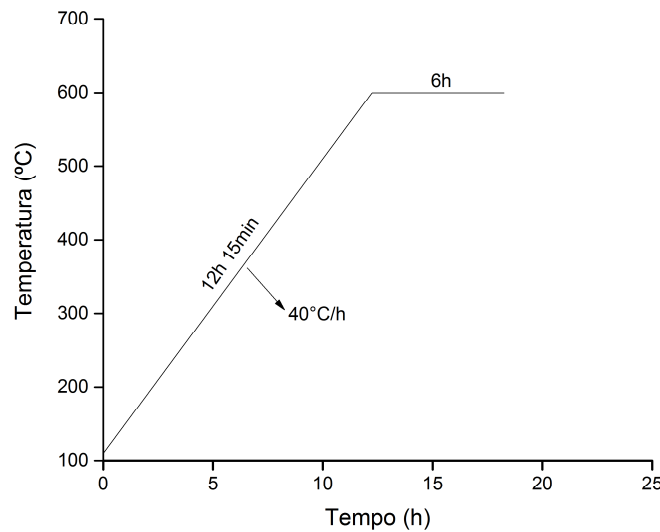


Figura 3.34: Rampa de aquecimento e permanência no processo de queima.

Uma vez que o desempenho térmico das matrizes não foi o esperado só serão mostrados os resultados obtidos nos ensaios de compressão e flexão para a AG1 na seção Anexos.

### 3.4.5. DRX, TG/DTG e FTIR

Após a realização dos ensaios de compressão, fragmentos dos corpos de prova foram reservados para análises microestruturais. Alguns fragmentos foram moídos em moinho planetário marca FRITSCH, modelo Pulverisette 6, do laboratório do CETEM/UFRJ, até obter o tamanho de partículas inferior à peneira N°. 140 com abertura de malha de 106 µm. A hidratação das amostras foi detida colocando as

amostras moídas, previamente identificadas, em uma solução de álcool etílico e acetona em razão volumétrica 1:1, de acordo com (SAIKIA et al., 2004; TAHA et al., 1981). As amostras foram mantidas na solução durante 24 horas, e colocadas para secar em estufa a 80°C, durante outras 24 horas. Uma vez retiradas da estufa, as amostras foram colocadas em bolsas herméticas de plástico e reservadas em dessecador até a realização dos ensaios microestruturais (KHATER et al., 2015).

As amostras moídas e tratadas para deter a hidratação das pastas e argamassas geopoliméricas foram analisadas por DRX, quantificando as quantidades de material amorfo e cristalino, TG/DTG e FTIR. Os ensaios foram realizados fazendo uso dos equipamentos e da metodologia descrita para a análise dos metacaulins.

### 3.4.6. MEV

Para a realização dos ensaios de MEV foram destinados alguns fragmentos, para análises em amostras fraturadas e outros para embutir em resina e analisar em amostras polidas (Figura 3.35a). Os fragmentos foram colocados na solução de acetona com álcool, para deter a hidratação, seguindo os procedimentos descritos para os fragmentos moídos.

Foi utilizado o equipamento em que foram analisados os materiais precursores. Realizou-se o embutimento em resina polimérica, no caso das análises em amostras polidas. Prévio a execução das análises, as amostras foram fixadas a uma fita dupla face condutora de carbono, que foi ajustada no outro lado a um suporte metálico e foram metalizadas segundo o procedimento descrito para analisar por MEV os metacaulins. A Figura 3.35b, ilustra as amostras após concluir o processo de metalização, prévio a realização das análises. As imagens foram geradas por detector de elétrons retro espalhados (BSE<sup>17</sup>), para as amostras polidas e de elétrons secundários (SE<sup>18</sup>) para as

---

<sup>17</sup> Das siglas em inglês Backscatter Electrons

<sup>18</sup> Das siglas em inglês Secondary Electrons

amostras fraturadas. A composição química qualitativa foi medida por EDS (TORGAL, GOMES, e JALALI, 2005; PROVIS e BERNAL, 2014).

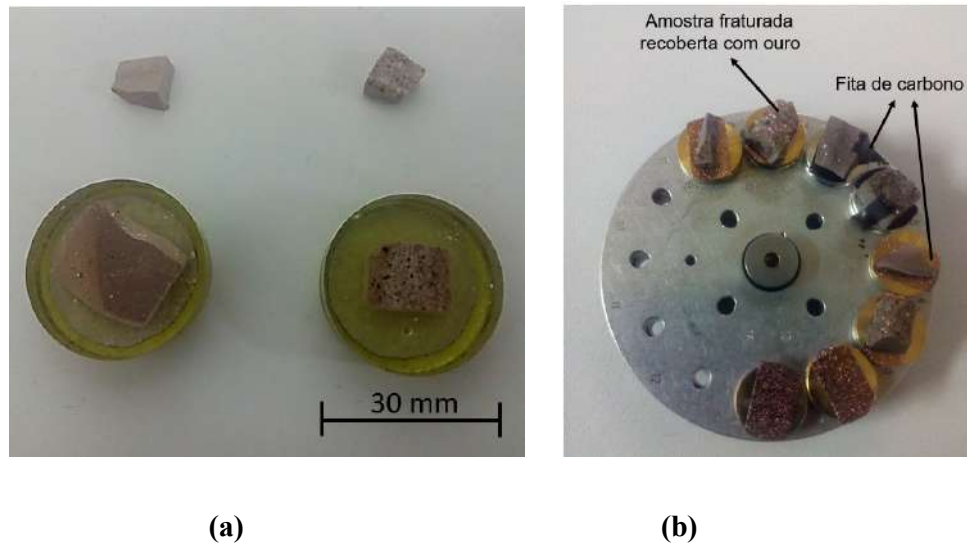


Figura 3.35: (a) Amostras polidas e fraturadas, prévio a metalização com ouro, (b) amostras metalizadas com ouro, para análise no MEV.



# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

### 4.1 Propriedades no estado fresco

As propriedades das matrizes geopoliméricas sintetizadas foram estudadas no estado fresco e endurecido. As propriedades avaliadas no estado fresco foram a consistência mediante o mini espalhamento para as pastas e mediante o uso da mesa de consistência para as argamassas. Também foram avaliadas as propriedades na transição fluido-sólido, através da determinação do tempo de pega.

#### 4.1.1 Consistência

A Tabela 4.1 mostra a consistência das pastas, as argamassas e os compósitos, relacionada à razão em massa Líquido/Sólido, ao tempo de escoamento e à concentração do NaOH. O diâmetro de espalhamento das matrizes diminuiu de maneira proporcional a razão Líquido/Sólido, tendo em vista que a diminuição da quantidade de água nos sistemas aumentou a viscosidade das misturas. Notou-se que no Sistema 3 os diâmetros de espalhamento foram reduzidos, sendo obtido o maior valor do tempo de escoamento para a pasta G3. O aumento da concentração do NaOH de 10 M para 15 M no Sistema 3, acelerou o processo de formação do gel geopolimérico, aumentando assim a viscosidade dos geopolímeros, (ALTAN e ERDOĞAN, 2012).

Por outro lado, os compósitos mostraram maiores diâmetros de espalhamento que as argamassas, observando-se que o aumento dos teores de fibra aumentou levemente os diâmetros de espalhamento dos compósitos.

Tabela 4.1: Consistência das matrizes.

Mistura	Consistência para os diferentes teores de adição de fibra (cm)				Tempo de escoamento (s)	Líquido/Sólido (g/g)	Concentração do NaOH
	F-0,0%	F-1,2%	F-1,8%	F-2,4%			
G1	12,0±0,5	-	-	-	6	1,25	10 M
G2	10,0±0,3	-	-	-	7	1,14	10 M
G3	9,3±01	-	-	-	30	1,14	15 M
AG1	30,0±1,0	30,5±0,5	30,5±0,1	31,5±0,5	N/A	0,40	10 M
AG2	24,8±1,0	25,5±1,2	27,0±0,2	27,5±1,0	N/A	0,39	10 M
AG3	22,3±0,8	22,5±0,1	23,0±0,0	24,2±0,7	N/A	0,39	15 M

(-) pastas não reforçadas com fibras.

#### 4.1.2 Tempo de pega

Foi determinado o tempo de pega inicial e final das pastas geopoliméricas, mediante o uso do aparelho agulha de Vicat. A Tabela 4.2 mostra os resultados obtidos para este ensaio. Os tempos de pega inicial e final de G2 foram ligeiramente menores que para G1, o que se associa a quantidade de água menor no sistema G2, tendo em vista que a redução da razão Líquido/Sólido diminuiu os tempos de pega. Os menores tempos de pega foram obtidos para a matriz G3, o que reafirma que o aumento da concentração do NaOH acelera o processo de geopolimerização.

Tabela 4.2: Tempo de pega das pastas geopoliméricas (Vicat).

Mistura	Tempo de pega inicial (horas: minutos)	Tempo de pega final (horas: minutos)
G1	02:30	04:00
G2	02:15	03:30
G3	01:30	02:30

### 4.1.3 Massa específica aparente

A massa específica das pastas no estado fresco foi determinada mediante o uso da balança de lama. A obtenção de menor massa específica para o G1 foi associada à menor quantidade de MK1 incorporado na síntese da matriz G1 em comparação a adição de MK2 às matrizes G2 e G3, tendo em vista que o MK1 possui menor massa específica que o MK2 (ver Tabela 3.1 e 3.2). Os resultados deste ensaio são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Massa específica aparente das pastas geopoliméricas (estado fresco).

Mistura	Massa específica aparente
	(g/cm <sup>3</sup> )
G1	1,71
G2	1,75
G3	1,78

## 4.2 Propriedades no estado endurecido

### 4.2.1 Massa específica aparente

A massa específica aparente no estado endurecido foi determinada através da divisão da massa dos corpos de prova que foram utilizados nos ensaios mecânicos de compressão pelo seu volume. Assim como ocorrido para as pastas, AG1 mostrou menor valor de massa específica que para AG2 e AG3. A adição da areia às pastas geopoliméricas provocou o aumento da massa específica nas matrizes. O mesmo aumento foi verificado com a adição e o aumento do teor de fibra nos compósitos. Os resultados são mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Massa específica aparente das matrizes geopoliméricas (estado endurecido-g/cm<sup>3</sup>).

Mistura	F-0,0%	F-1,2%	F-1,8%	F-2,4%
G1	1,65	-	-	-
G2	1,73	-	-	-
G3	1,74	-	-	-
AG1	1,76	1,81	1,85	1,90
AG2	2,02	2,08	2,13	2,19
AG3	2,04	2,09	2,14	2,20

(-) pastas não reforçadas com fibras.

## 4.2.2 Resistência à compressão

As pastas e argamassas geopoliméricas foram avaliadas sob esforços de compressão uniaxial após 7 dias de cura em moldes vedados de maneira submersa em água. Esta análise procurou avaliar fundamentalmente a influência da adição de areia e do teor de fibras no desempenho mecânico das matrizes. Foram determinados os desvios padrões e os coeficientes de variação para os resultados obtidos. Estes podem ser consultados nas Tabelas de resultados, que serão mostradas a seguir no capítulo.

### 4.2.2.1. Resistência à compressão das pastas geopoliméricas

A Tabela 4.5 mostra a resistência média à compressão, a deformação na resistência máxima e o módulo de elasticidade E, para as pastas geopoliméricas. Os resultados mostram uma característica em comum a todas as pastas: todas apresentaram elevada resistência à compressão e o módulo elástico muito próximo. A Figura 4.1 mostra as curvas típicas de tensão- deformação axial para as pastas geopoliméricas.

Tabela 4.5: Valores médios e desvios padrões das propriedades mecânicas sob compressão das pastas geopoliméricas.

Mistura	Resistência (MPa)	CV (%)	Deformação (mm/mm)	CV (%)	E (GPa)	CV (%)
G1	50.22±0.99	1,97	0.013±0.001	7,69	6.32±0.02	0,03
G2	38.86±1.47	3,78	0.010±0.001	10,00	7.22±0.12	1,66
G3	40.33±1.43	3,54	0.009±0.000	1,10	6.23±0.04	0,64

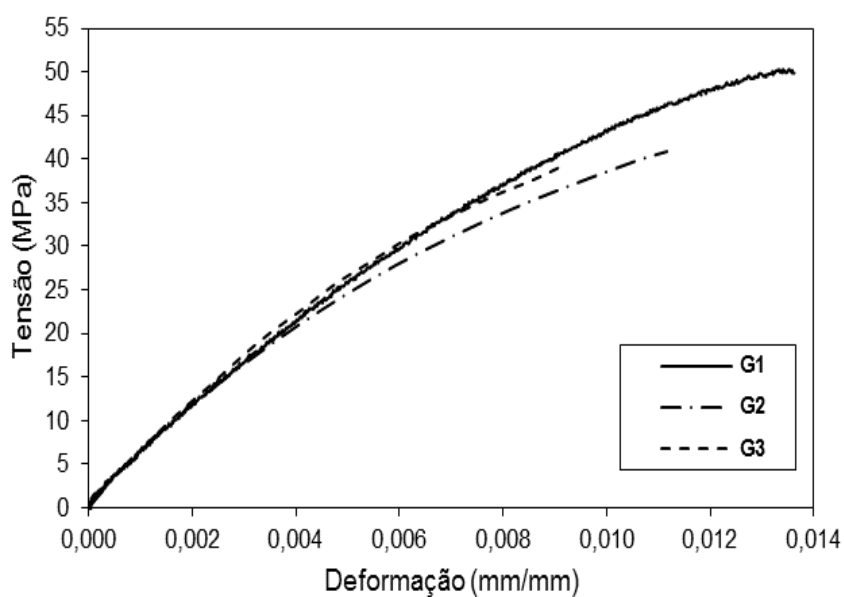


Figura 4.1: Curvas típicas de tensão- deformação axial de G1, G2 e G3.

A Tabela 4.5 e a Figura 4.1 permitem observar que o G1 mostrou maior resistência mecânica e deformação na resistência máxima que as pastas G2 e G3. As matrizes G2 e G3 supunham a obtenção de um desempenho mecânico superior que G1, dado que possuem maior razão Si/Al=3 que G1 com Si/Al=2.45. Porém G1 mostrou maior valor

de resistência, o que é atribuído à amorficidade superior do MK1 (75%), usado para sintetizar G1, quando comparado ao MK2 (45%), empregado em G2 e G3.

A Tabela 4.1 mostra que quando comparados os resultados obtidos para as pastas G2 e G3, sintetizadas com o MK2, o segundo mostrou-se ligeiramente superior ao primeiro em termos de resistência, o que se deve a que com o aumento da concentração de NaOH, de 10 para 15 M, usado na síntese de G3.

Os geopolímeros puros mostraram um comportamento de falha elasto-frágil, se obtendo módulos de elasticidade semelhantes para as três matrizes, como mostrado na Tabela 4.5. A Figura 4.2 apresenta corpos de prova das pastas geopoliméricas que ilustram a ruptura típica das pastas geopoliméricas, onde pode ser observado o modo de falha cisalhante dos CPS.

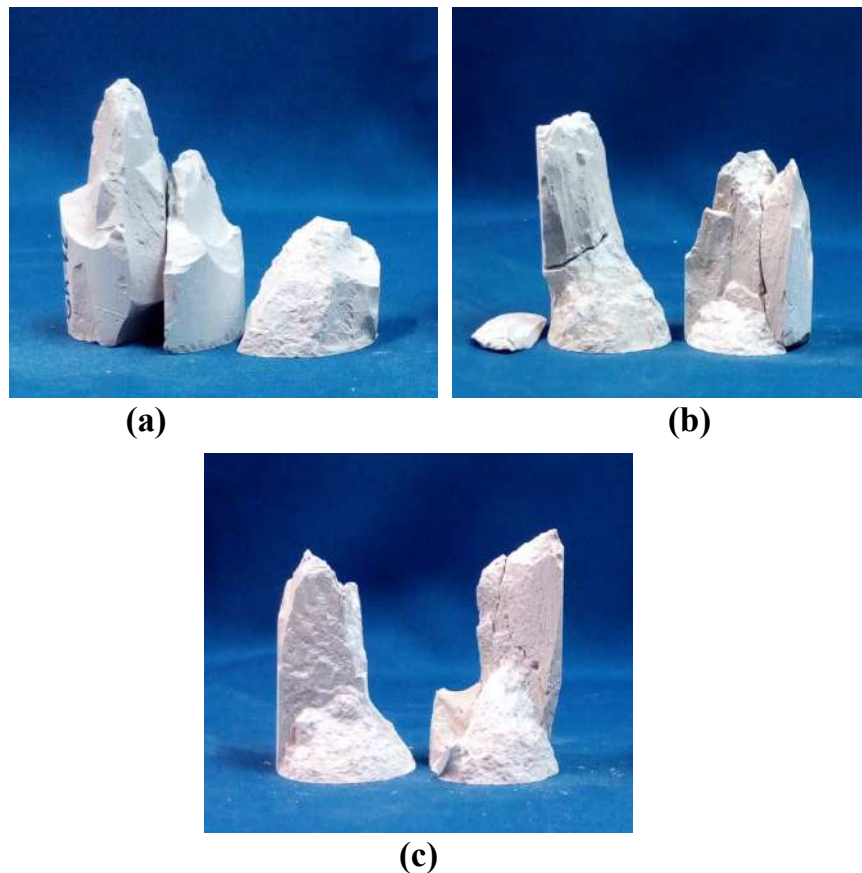


Figura 4.2: Ruptura típica das pastas geopoliméricas, a) G1, b) G2, c) G3.

#### 4.2.2.2. Resistência à compressão das argamassas e compósitos geopoliméricos

O modo de ruptura das argamassas sem reforço fibroso foi cisalhante, com falha frágil conforme observado nas pastas, porém a inclusão da areia possibilitou uma menor fragilidade dos corpos de prova, segundo mostra a Figura 4.3.

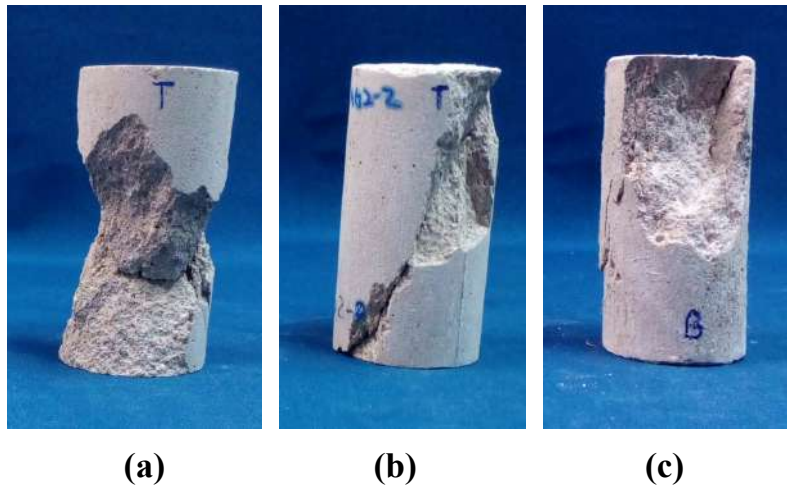


Figura 4.3: Ruptura típica das argamassas geopoliméricas, a) AG1, b) AG2, c) AG3.

A pesar da fragilidade das pastas não permitir uma observação tão clara quanto para as argamassas, pode-se observar que o modo de ruptura foi cisalhante para ambos os casos, com ângulo de atrito de aproximadamente  $30^\circ$ .

Para ajustar o tempo de vibração dos compósitos foram moldados corpos de prova cilíndricos, com a mistura dos compósitos e o teor de fibras maior. Os tempos de vibrado foram testados para 1min e 30s por capa. Após o período de cura alguns CPS foram seccionados longitudinalmente, afim de conferir a uniformidade na distribuição das fibras ao longo do CP, conforme mostrado na Figura 4.4, correspondente a 30 s de vibrado, tempo escolhido para todos os compósitos do estudo.



Figura 4.4: Corpo de prova seccionado longitudinalmente.

A Tabela 4.6 mostra a resistência média à compressão, a deformação na resistência máxima e o módulo de elasticidade  $E$ , para as argamassas e os compósitos geopoliméricos. Para cada resultado foi determinado o desvio padrão (DESVPAD) e o coeficiente de variação (CV), que foi determinado mediante a divisão do desvio entre a resistência média e foi dado em %.

A adição da areia às pastas provocou o aumento do módulo de elasticidade das argamassas para todos os sistemas. Esta mudança pode ser observada na Figura 4.5, correspondentes às curvas típicas dos Sistemas 1; 2 e 3, respectivamente. No Sistema 1 a adição da areia reduz a resistência à compressão do geopolímero puro  $G1 = 50$  MPa em um 20 %, similar ao resultado obtido por SHU-GUANG et al., (2009), não sendo assim para os Sistemas 2 e 3, onde pode ser observado que os dois sistemas mantiveram valores de resistência à compressão próximos aos 40 MPa, antes e depois de adicionar a areia aos geopolímeros puros.



Tabela 4.6: Valores médios e desvios padrões das propriedades mecânicas sob compressão das argamassas geopoliméricas.

Mistura	Resistência (MPa)	CV (%)	Deformação (mm/mm)	CV (%)	E (GPa)	CV (%)
AG1	39,04±0,28	0,70	0,005±0,0002	4,00	10,59±0,02	0,19
AG1-F-1.2%	34,17±1,14	3,33	0,004±0,0005	12,50	10,29±0,13	1,26
AG1-F-1.8%	41,45±0,37	0,90	0,005±0,0002	4,00	12,56±0,57	4,54
AG1-F-2.4%	39,55±2,41	6,08	0,006±0,0003	5,00	12,03±0,18	1,50
AG2	39,49±0,48	1,22	0,005±0,001	20,00	10,83±0,23	2,12
AG2-F-1.2%	36,44±2,57	1,57	0,005±0,001	20,00	13,30±0,69	5,19
AG2-F-1.8%	33,29±2,93	8,80	0,004±0,0007	17,50	12,14±0,53	4,37
AG2-F-2.4%	36,11±2,49	6,90	0,004±0,0009	22,50	12,37±0,96	7,76
AG3	36,17±1,73	4,78	0,004±0,0008	20,00	12,36±0,44	3,56
AG3-F-1.2%	30,54±0,75	2,46	0,004±0,0001	2,50	11,92±0,73	6,12
AG3-F-1.8%	32,68±1,22	3,72	0,003±0,0003	10,00	15,98±1,47	9,20
AG3-F-2.4%	39,67±3,01	7,58	0,005±0,0004	8,00	13,26±0,75	5,66

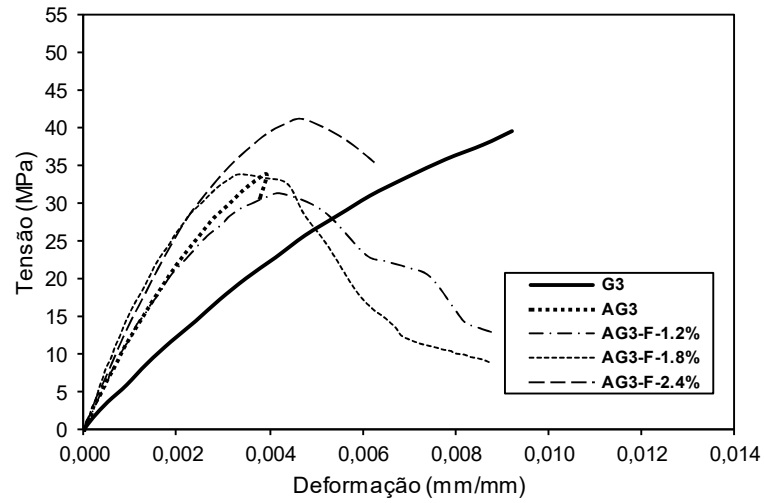
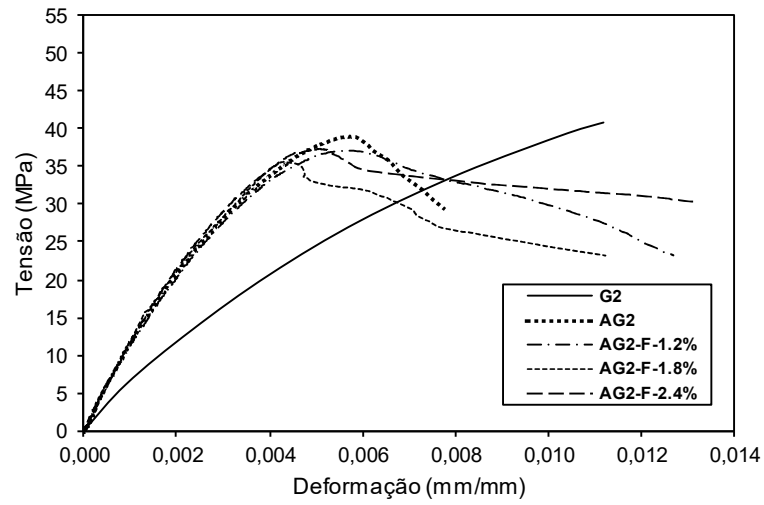
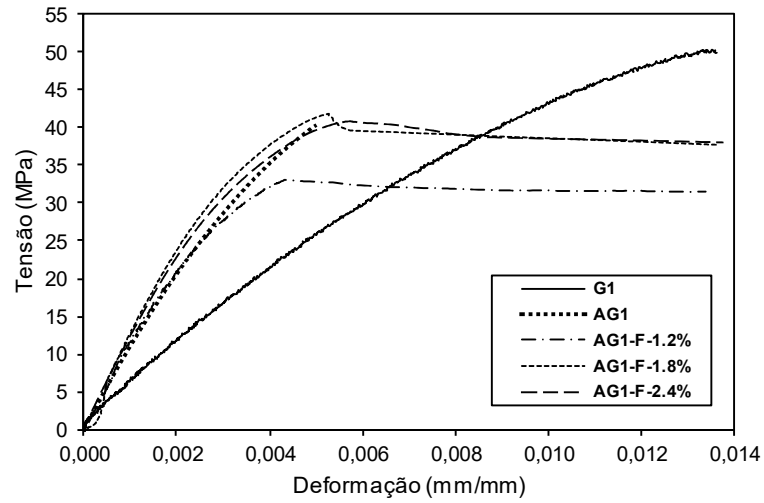


Figura 4.5: Curvas típicas de tensão- deformação.

O reforço das argamassas com as fibras metálicas melhorou a deformabilidade das matrizes. Após a tensão máxima, houve uma redução de carga com o aumento da deformação (*softening*), como ilustrado nos gráficos. Assim como as pastas e as argamassas, os compósitos tiveram o modo de ruptura cisalhante, como mostrado na Figura 4.6, onde foram indicados o topo e base dos CPS da seguinte maneira: T: topo do CP, B: base do CP.

A adição de fibras às matrizes não propiciou aumentos significativos na resistência à compressão dos compósitos, pelo contrário, foram observadas reduções na resistência com a adição das fibras de até 16%, como foi o caso de AG3-F-1.2%, quando comparado com AG3. O incremento dos teores de fibra não representou diferenças destacadas nos resultados do ensaio de compressão das matrizes reforçadas.

O módulo elástico dos compósitos foi similar ao das argamassas sem reforço para os Sistemas 2 e 3. No caso do sistema 3 observou-se um aumento do módulo para as argamassas reforçadas com 1,8 e 2,4 % de fibras.

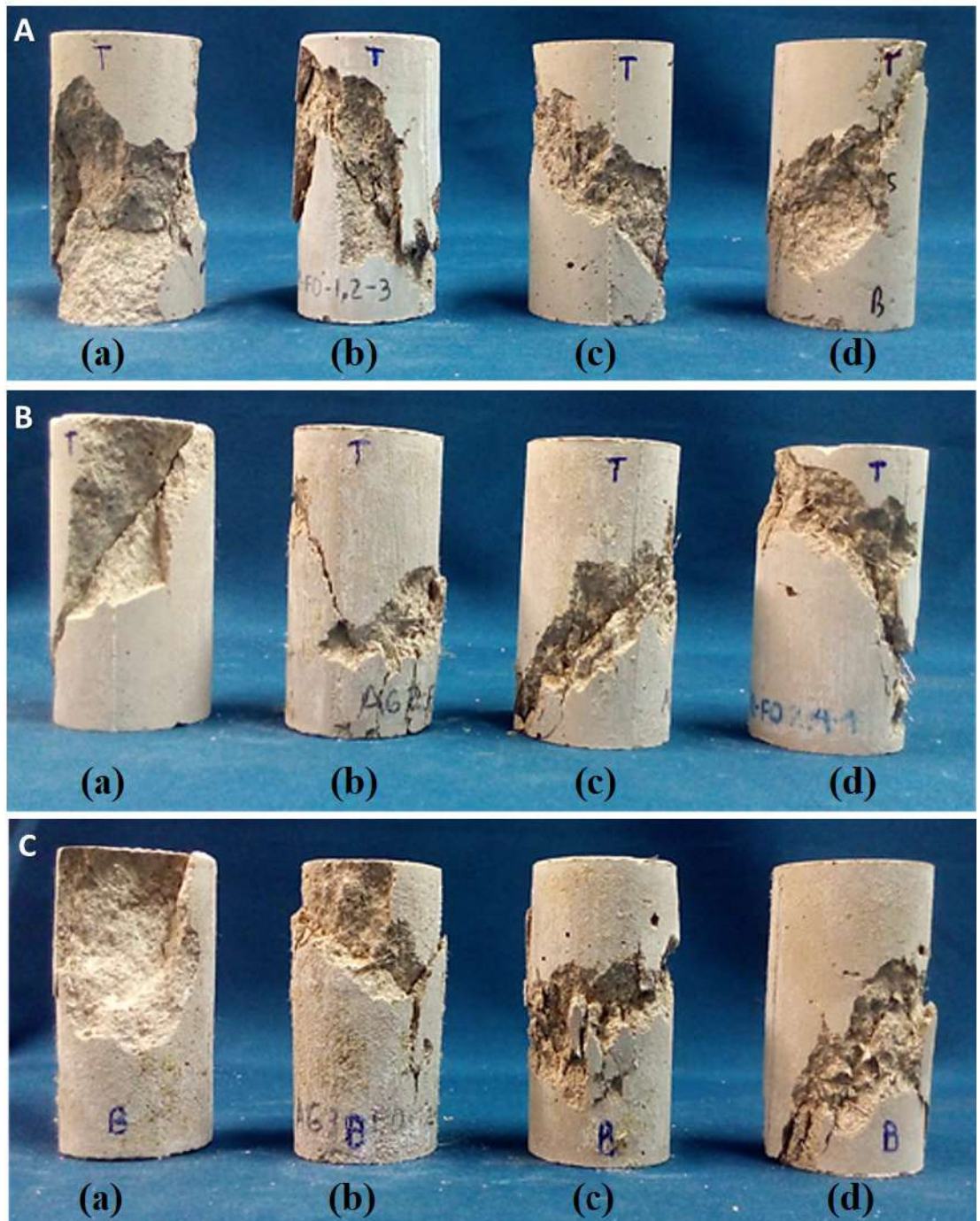


Figura 4.6: Ruptura típica das argamassas e compostos geopoliméricos, A Sistema 1, B Sistema 2, C Sistema 3. (a) F-0.0%, (b) F-1.2%, (c) F-1.8%, (d) F-2.4%.

A Figura 4.7 apresenta a variação da resistência à compressão dos compósitos dos Sistemas 1, 2 e 3, em comparação às argamassas geopoliméricas que os originou. O gráfico mostra então as resistências normalizadas ( $f_{c\text{compósito}}/f_{c\text{argamassa}}$ ) para cada matriz dos diferentes sistemas. Pode-se observar o efeito de diminuição na resistência à compressão que teve a adição das fibras às argamassas, excetuando o sistema 1 e 3 em que os compósitos com 1,8% e 2,4% superaram as resistências obtidas para AG1 e AG3 em 6 e 10%, respectivamente.

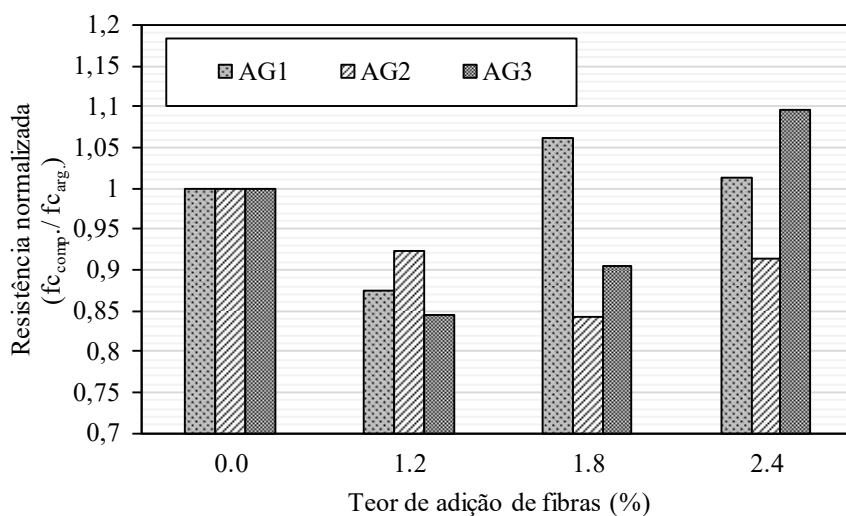


Figura 4.7: Variação da resistência à compressão dos compósitos dos Sistemas 1, 2 e 3, em comparação às argamassas sem reforço.

### 4.2.3 Resistência à tração na flexão

Foram ensaiadas as pastas geopoliméricas, as argamassas e os compósitos reforçados com os teores de fibras metálicas de 1,2%, 1,8% e 2,4%. Os valores médios, os desvios padrões e os coeficientes de variação para os resultados obtidos podem ser consultados nas Tabelas que serão mostradas a seguir.

#### 4.2.3.1. Resistência à tração na flexão das pastas geopoliméricas

As pastas tiveram um comportamento frágil e, ao ser atingido o limite de carga falharam em uma fissura que provocou a ruptura completa do corpo de prova em duas partes. Os resultados são relacionados na Tabela 4.7 e as curvas de tensão-deflexão são apresentadas na Figura 4.8.

Tabela 4.7: Resistência à tração na flexão e deflexão correspondente das pastas geopoliméricas

Mistura	$\sigma_r$ (MPa)	CV (%)	$\delta_m$ (mm)	CV (%)
G1	3,47±0,65	18,73	0,11±0,02	18,18
G2	3,50±1,00	28,57	0,06±0,01	16,67
G3	1,51±0,49	32,45	0,08±0,01	12,50

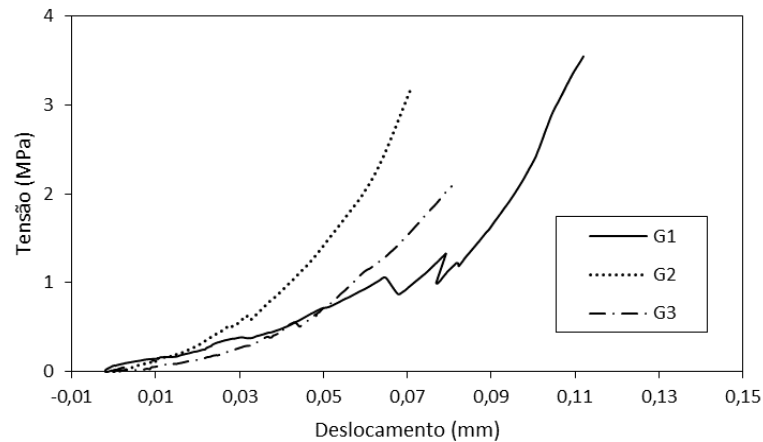


Figura 4.8: Curvas típicas de tensão-deflexão para o ensaio à flexão das pastas geopoliméricas.

#### 4.2.3.2. Resistência à tração na flexão das argamassas e compósitos geopoliméricos

O comportamento das argamassas geopoliméricas sem reforço foi de falha frágil, assim como as pastas, no entanto a adição da areia aumentou a resistências das matrizes.

Quanto aos compósitos, assim como no ensaio de compressão, após a tensão máxima, houve uma redução de carga com o aumento da deformação (*softening*). A Figura 4.9 mostra a ruptura típica para os corpos de prova ensaiados à flexão, que ocorreu no terço central para todos os corpos testados. Ao contrário do que ocorre no caso do ensaio de compressão, a adição das fibras metálicas majorou significativamente a resistência à flexão e a deflexão máxima, das matrizes reforçadas, em relação à matriz. Este resultado é consistente com os resultados obtidos por Medeiros (2012), que produziu compósitos refratários, fazendo uso da fibra utilizada em este trabalho.

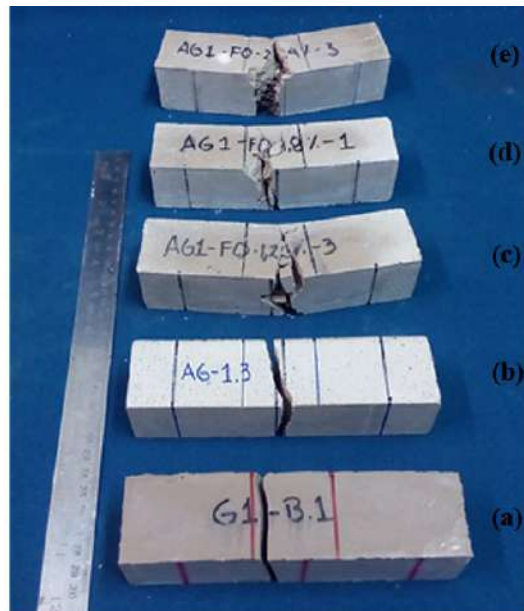


Figura 4.9: Corpos de prova do Sistema 1, após o ensaio de Flexão. (a) G1, (b) AG1, (c) AG1-F-1,2%, (d) AG1-F-1,8% e (e) AG1-F-2,4%.

O desempenho mecânico das matrizes reforçadas mostrou aumentos significativos proporcionais ao aumento do teor de fibras adicionado. Em consequência, para o teor de

fibras 2,4%, foram obtidos os maiores valores de resistência à flexão dos compósitos geopoliméricos. Os resultados de resistência à flexão ( $\sigma_f$ ) e deflexão máxima média ( $\delta_m$ ), podem ser apreciados na Tabela 4.8 e nas Figuras 4.10 a 4.12.

Tabela 4.8: Resistência à tração na flexão e deflexão correspondente das argamassas e compósitos geopoliméricos.

Mistura	$\sigma_f$ (MPa)	CV (%)	$\delta_m$ (mm)	CV (%)
AG1	4,75±0,54	11,36	0,04±0,01	25,00
AG1-F-1.2%	6,39±0,70	10,87	0,16±0,01	6,25
AG1-F-1.8%	9,27±0,33	3,57	0,44±0,04	9,09
AG1-F-2.4%	9,99±0,69	6,92	0,16±0,02	12,50
AG2	4,02±0,31	7,65	0,08±0,01	12,50
AG2-F-1.2%	7,57±1,15	15,22	0,37±0,09	24,32
AG2-F-1.8%	8,54±0,17	1,95	0,60±0,09	15,00
AG2-F-2.4%	9,87±0,42	4,28	0,32±0,10	31,25
AG3	5,61±0,27	4,87	0,12±0,01	8,33
AG3-F-1.2%	8,81±1,83	20,76	0,20±0,04	20,00
AG3-F-1.8%	11,37±1,28	11,24	0,20±0,01	5,00
AG3-F-2.4%	12,61±1,63	12,94	0,17±0,03	17,64



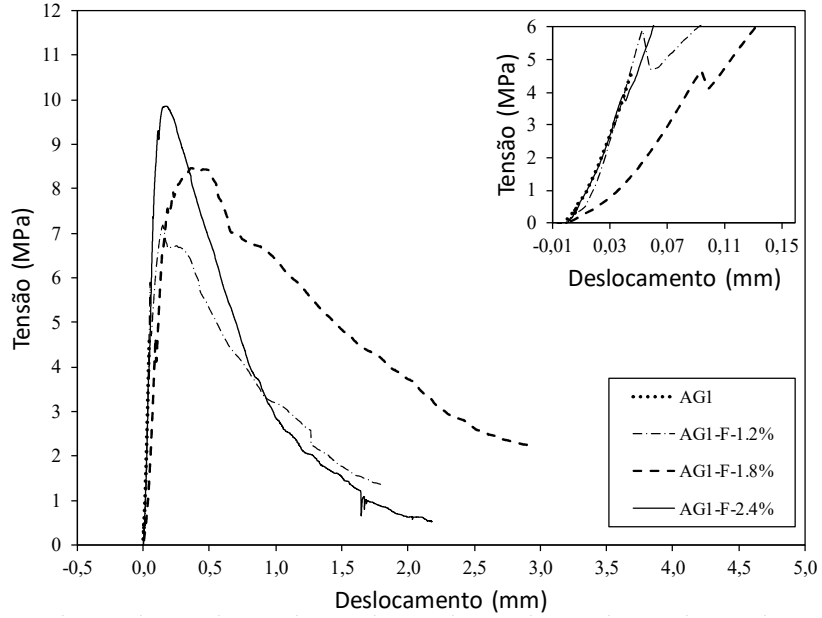


Figura 4.10: Curvas típicas de tensão-deflexão para o ensaio de flexão das argamassas do Sistema 1 e detalhe das curvas até a primeira fissura.

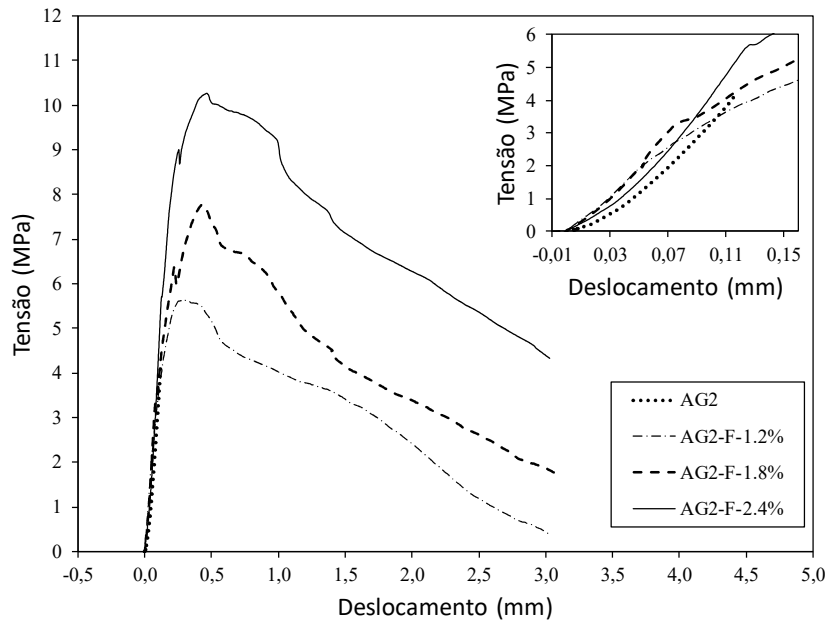


Figura 4.11: Curvas típicas de tensão-deflexão para o ensaio de flexão das argamassas do Sistema 2 e detalhe das curvas até a primeira fissura.

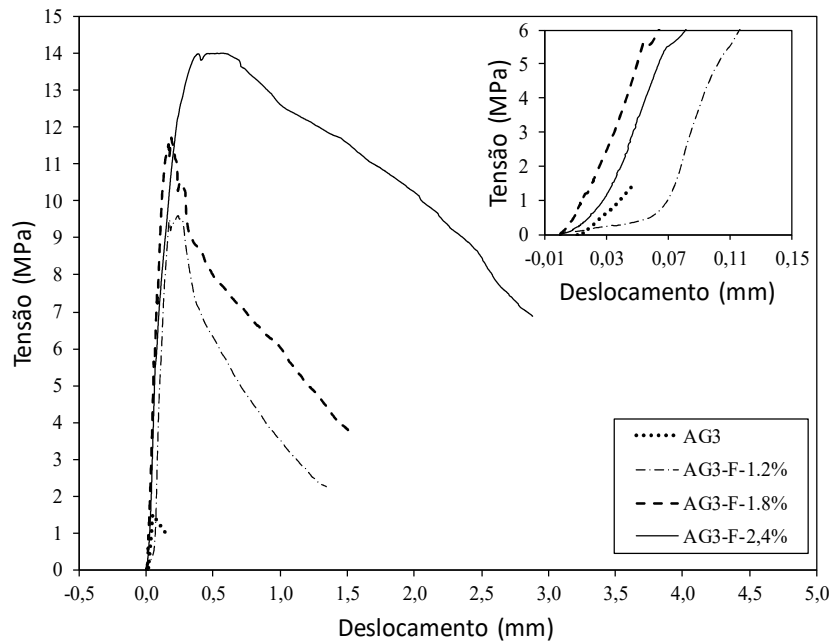


Figura 4.12: Curvas típicas de tensão-deflexão para o ensaio de flexão das argamassas do Sistema 3 e detalhe das curvas até a primeira fissura.

A Figura 4.12 mostrou que para o Sistema 3 foram obtidos valores de resistência à flexão superiores aos obtidos para os Sistemas 1 e 2, o que é atribuído ao aumento da aderência entre as fibras e a matriz, o que está relacionado à elevada concentração de NaOH (15 M) e a rapidez com que ocorreu a pega e ganho de resistência mecânica no G3. Porém foram obtidos desvios padrões maiores no caso dos compósitos do Sistema 3 do que para as outras matrizes em iguais condições de reforço.

Foram determinadas a tensão e deflexão média da primeira fissura ( $\sigma_{mpf}$  e  $\delta_{mpf}$ ), para os compósitos geopoliméricos, sendo observada a ocorrência desta em torno dos 5 MPa, excetuando a AG3-F-1.2%, cuja tensão foi de aproximadamente 8 MPa. Estes resultados podem ser consultados a seguir na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Tensão e deflexão da primeira fissura dos compósitos geopoliméricos.

Mistura	$\sigma_{mpf}$ (MPa)	CV (%)	$\delta_{mpf}$ (mm)	CV (%)
AG1-F-1.2%	5,68±0,51	8,97	0,05±0,01	20,10
AG1-F-1.8%	5,08±0,71	14,05	0,14±0,04	28,57
AG1-F-2.4%	5,10±1,20	23,58	0,05±0,01	20,00
AG2-F-1.2%	5,33±3,29	61,76	0,17±0,04	25,52
AG2-F-1.8%	5,17±1,30	25,66	0,21±0,01	7,05
AG2-F-2.4%	5,65±0,03	0,62	0,12±0,001	0,82
AG3-F-1.2%	8,93±0,37	4,14	0,14±0,03	18,89
AG3-F-1.8%	5,67±0,29	5,03	0,07±0,01	22,91
AG3-F-2.4%	5,64±0,08	1,50	0,06±0,01	18,23

Na Figura 4.13 é apresentada a variação da resistência à tração na flexão dos compósitos dos Sistemas 1, 2 e 3, quando comparada às argamassas geopoliméricas que os originou, através das resistências normalizadas ( $\sigma_{f \text{ compósito}} / \sigma_{f \text{ argamassa}}$ ) para cada matriz.

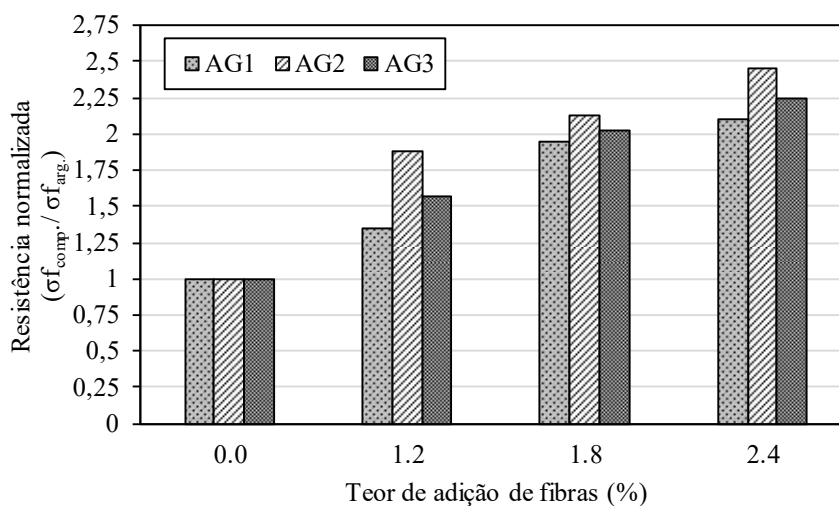


Figura 4.13: Variação da resistência à flexão dos compósitos dos Sistemas 1, 2 e 3, em comparação às argamassas sem reforço.

A adição das fibras metálicas aumentou significativamente o desempenho mecânico frente a esforços de flexão, das matrizes. Os aumentos variaram de 35-150% em relação à resistência das argamassas. Embora a resistência do Sistema 2 não tenha sido a maior, foi neste sistema onde o aumento dos teores de fibra provocou o maior aumento da resistência, em comparação à matriz base. O compósito AG2-F-2.4% experimentou o incremento superior de 150% respeito a AG2.

#### **4.2.4 Difração de raios-X (DRX)**

A microestrutura das matrizes foi avaliada por DRX (Figura 4.14 à Figura 4.16). As pastas e argamassas mostraram que, assim como os materiais precursores (MK1 e MK2), a principal fase cristalina encontrada foi o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e pequenas quantidades de caulinita, microclina, muscovita e anatásio. Os materiais precursores e as argamassas exibem os picos mencionados, sem a presença de calombos amorfos acentuados, o que sugere que as fases cristalinas se encontram presentes em quantidades predominantes.

O espectro G1 mostra um calombo entre  $15-40^\circ 2\theta$  com alguns pequenos picos acentuados, indicando que as fases amorfas são dominantes. Este pico foi identificado por (J. HE et al., 2012) como o pico característico de geopolímeros amorfos (DAVIDOVITS 1991; J. HE et al. 2012; LI e LIU 2007; GUO, SHI, e DICK 2010). Este pico aparece entre  $25-40^\circ 2\theta$ , no espectro de G2 e G3, menos pronunciado que no caso de G1, o que sugere um grau mais elevado de geopolimerização e maior quantidade de ligante geopolimérico puro, no G1 do que no G2 e G3, sugerindo que as matrizes e compósitos obtidos a partir de G2 e G3 têm característica semi-cristalina.

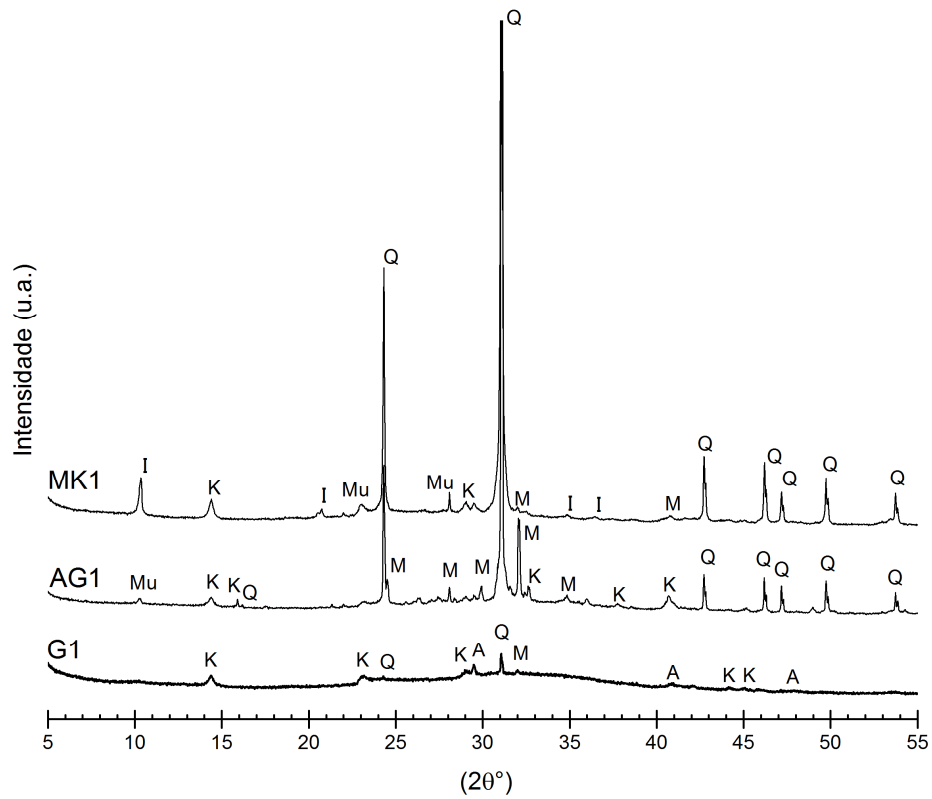


Figura 4.14: Difratoformas obtidos mediante as análises por DRX para o Sistema 1. Q: quartzo ( $\text{SiO}_2$ ); K: caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$ ); A: anatásio ( $\text{TiO}_2$ ); M: microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ); I:ilita ( $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$ ); Mu: muscovita ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$ ).

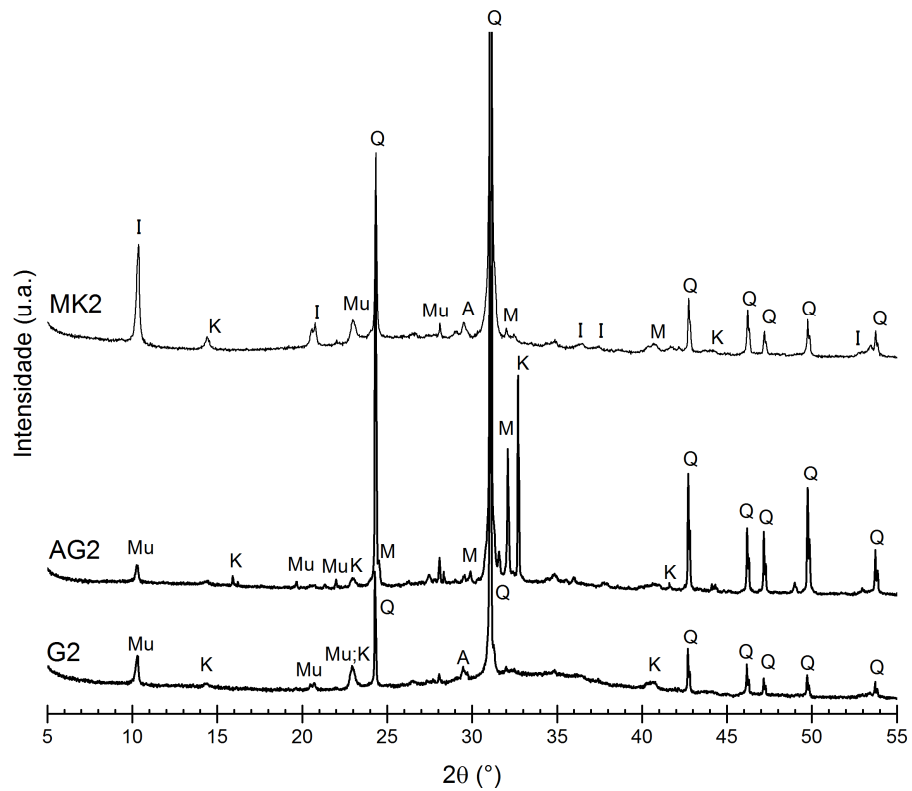


Figura 4.15: Difractogramas obtidos mediante as análises por DRX para o Sistema 2. Q: quartzo ( $\text{SiO}_2$ ); K: caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$ ); A: anatásio ( $\text{TiO}_2$ ); M: microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ); I: illita ( $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$ ); Mu: muscovita ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$ ).

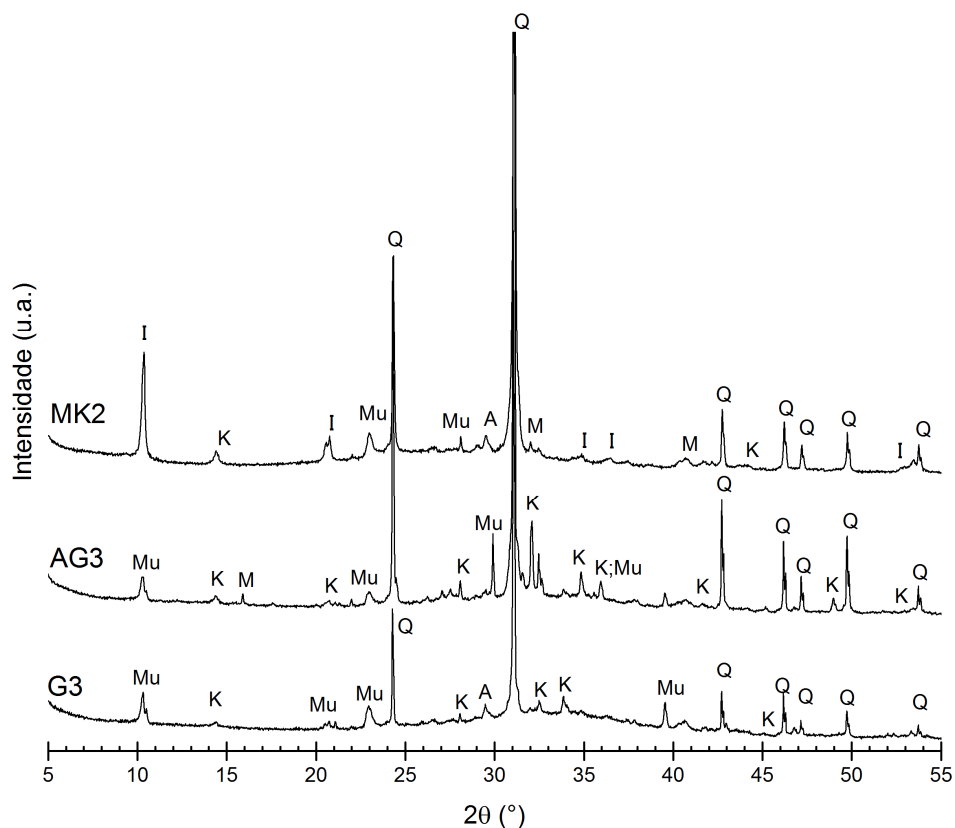


Figura 4.16: Difratogramas obtidos mediante as análises por DRX para o Sistema 3. Q: quartzo ( $\text{SiO}_2$ ); K: caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$ ); A: anatásio ( $\text{TiO}_2$ ); M: microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ); I: ilita ( $((\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})])$ ); Mu: muscovita ( $\text{KA}l_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$ ).

Mediante o uso do método de Rietveld foi confirmado que o G1 possui 90% de conteúdo amorfo, enquanto G2 e G3 possuem 74 e 71%, respectivamente. Esta observação pode ser usada para explicar porque o G1 mostrou maior resistência à compressão. De outro lado G3 possui maior quantidade de muscovita que G2, assim como uma pequena quantidade de biotita em sua composição, o que conseqüentemente pode ter aumentado a resistência à compressão de G3 quando comprado com G2, uma vez que ditas fases, pertencentes ao grupo das micas, conferem maior resistência mecânica aos materiais, unido à maior alcalinidade do sistema 3 ( $\text{NaOH-15M}$ ). A Tabela 4.10 mostra porcentagem em massa (T%) obtida mediante a quantificação de

material amorfo-cristalino presente nos geopolímeros puros e nas argamassas geopoliméricas estudadas.

Tabela 4.10: Quantificação cristalino-amorfo das pastas e argamassas (T%).

Porcentagem	G1	G2	G3	AG1	AG2	AG3
Cristalino	8,1	25,8	29,2	47,8	61,8	55,7
Amorfo	91,9	74,2	70,8	52,2	38,2	44,3
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Fase cristalina						
caulinita	6,2	2,9	1,4	4,5	1,9	2,2
muscovita	0,0	1,2	3,5	0,8	0,7	0,9
quartzo	0,7	13,2	12,7	31,6	44,7	32,5
anatásio	0,7	0,4	0,4	0,4	0,1	0,4
microclina	0,5	0,8	0,3	7,1	6,9	7,8
ilita	-	7,3	9,1	0,9	4,6	5,1
biotita	-	-	1,7	0,0	1,0	3,3
albita	-	-	-	2,5	1,9	3,5

(-) fase cristalina não presente.

As fases cristalinas encontradas nas matérias primas continuam presentes nas pastas geopoliméricas, indicando que não estão envolvidas na reação de geopolimerização, mas sim como fillers inativos no ligante geopolimérico. Estes resultados são coerentes com os estudos prévios, que afirmam que apenas as fases amorfas, nas matérias primas, são reativas e estão envolvidas nas reações de geopolimerização (G. ZHANG, HE, e GAMBRELL, 2010; S. ZHANG, GONG, e LU, 2004).

#### 4.2.5 Transformada de Fourier no espectro infravermelho (FTIR)

Para cada um dos sistemas, apresentados da Figura 4.17 à Figura 4.19, identifica-se a banda principal entre 1300 e 800  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde à vibração assimétrica das



ligações Si-O-T, onde T corresponde ao tetraedro Si ou Al (MEFTAH et al., 2016). Enquanto no MK1 e MK2, esta banda aparece com o pico em  $1037\text{ cm}^{-1}$  e  $1076\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, nas amostras ativadas ele muda para valores do comprimento de onda menores, nos três sistemas estudados (entre  $1016$  e  $1010\text{ cm}^{-1}$ ). Como descrito por (FERONE et al., 2013), esta mudança ocorre devido à formação de gel de aluminossilicato, indicando a condensação de Si-O, e os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , nos geopolímeros (MEFTAH et al., 2016). Isso corresponde ao pico principal característico dos geopolímeros, localizado em  $1015\text{ cm}^{-1}$ .

A ligação de Si-O-Al, característica do Metacaulim, a  $801\text{ cm}^{-1}$ , identificada no MK1 e MK2, após a geopolimerização é substituída por vários picos, de menor intensidade, no intervalo de  $800$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  (FERONE et al., 2013). Os picos identificados de  $600$  a  $460\text{ cm}^{-1}$  são associadas à vibração de flexão Si-O, identificadas também por (REIG et al., 2013). Os espectros de MK1 e MK2 mostram picos em  $3401$  e  $3447\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, característicos da ligação dos grupos hidroxilo (OH) da caulinita (MEFTAH et al., 2016).

As bandas entre  $3450$  e  $3405\text{ cm}^{-1}$  e entre  $1655$  e  $1635\text{ cm}^{-1}$ , encontradas nos sistemas geopoliméricos estudados, são atribuídas a vibrações de estiramento (HO) e deformação (HOH) nas moléculas de água absorvidas e/ou a água estrutural presente nas cavidades dos geopolímeros (MEFTAH et al., 2016). O pico de menor intensidade em  $2926\text{ cm}^{-1}$  foi identificado como ligações de CH. A baixa intensidade dos picos encontrados no Sistema 2 e 3 é produto do maior conteúdo de material cristalino presente no MK2, confirmado pelas análises de DRX.

O elevado conteúdo de fases não-reativas afeta a formação e a estabilidade das ligações, que são essenciais para a formação da estrutura tetraédrica estável dos geopolímeros. Este resultado ratifica os resultados encontrados pela técnica DRX e justifica a obtenção do comportamento mecânico das matrizes do Sistema 2 e 3, inferior ao do Sistema geopolimérico 1.

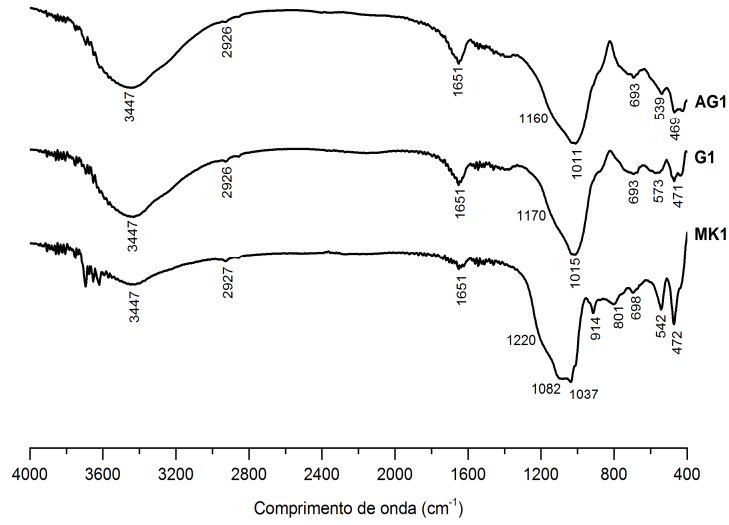


Figura 4.17: Espectro de FTIR do Sistema 1.

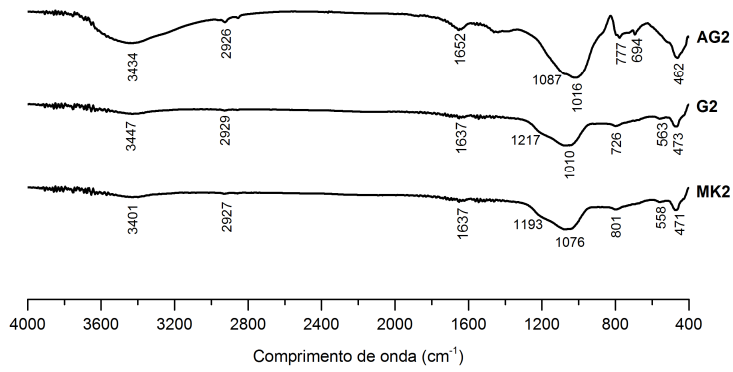


Figura 4.18: Espectro de FTIR do Sistema 2.

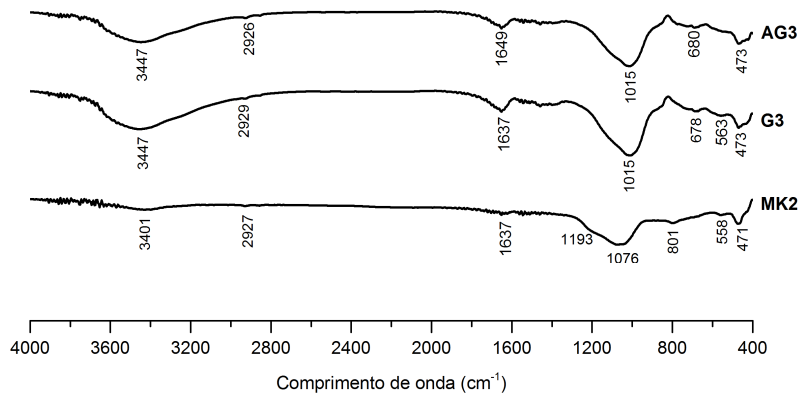


Figura 4.19: Espectro de FTIR do Sistema 3.

## 4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Amostras dos geopolímeros e argamassas foram estudadas mediante análises de MEV em amostras fraturadas e polidas, para acessar a microestrutura das matrizes.

### 4.2.6.1. Amostras fraturadas

As análises de MEV das pastas geopoliméricas são mostradas na Figura 4.20. A Figura 4.20a mostra a análise de G1, confirmando a formação de um gel denso e uma matriz uniforme sem vazios, com alguns pequenos cristais depositos na superfície, sugerindo que o G1 é principalmente feito de ligante geopolimérico puro. Algumas estruturas com forma de agulhas também foram encontradas em G1 (Figura 4.20b). Estas agulhas foram encontradas em outros estudos (REIG et al., 2013; J. HE et al., 2012) de geopolímeros desenvolvidos ativados com NaOH, e foram então identificados como microcristais de NaOH ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

G1 tem uma alta razão de H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O, que aumenta a tendência a ocorrer o fenômeno de lixiviação alcalina sobre a superfície das amostras, devido aos íons de Na fracamente unidos na nanoestrutura do gel de geopolímero (AMER et al., 2014). De acordo com (ŠKVARA et al., 2012), as ligações entre os íons Na na nanoestrutura do gel de geopolímero são fracas, e em consequência, quase completamente lixiviáveis, sem comprometer a resistência à compressão. Os íons de Na podem migrar para a superfície das matrizes onde reagem com o CO<sub>2</sub> atmosférico, formando eflorescências visíveis, principalmente constituídas por sais como Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>nH<sub>2</sub>O e NaHCO<sub>3</sub>, produto da carbonatação alcalina (TEMUJIN e RIESSEN, 2009).

Conforme mencionado por (J. HE et al., 2012) os espectros EDS obtidos de analisar estas agulhas mostram-se muito semelhantes aos obtidos para a matriz, onde foram encontrados os elementos (Si, Al, Na, C). Devido à estrutura porosa das estruturas em forma de agulha, o feixe de elétrons interage também com a matriz base onde essas partículas crescem. Isso torna difícil distinguir os elementos das partículas da agulha da matriz base (J. HE et al., 2012). As imagens obtidas para G2 e G3, mostrados nas da Figura 4.20c à Figura 4.20f, exibem matrizes densas, semelhantes à encontrada no G1.

No G2 foram identificadas partículas não reagidas, e algumas estruturas laminares depositadas na superfície da amostra e outras presas na matriz base. Os espectros EDS das estruturas laminares e a estrutura identificada pelo ponto 2 na Figura 4.20d confirmaram a presença das fases cristalinas detectadas por DRX no MK2 e por consequência no G2, consideradas contaminantes da matéria-prima.

No caso do G3 foram identificadas as estruturas em forma de agulha (Figura 4.20f), similares às encontradas no G1, que também foram identificadas como eflorescências de NaOH ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Porém o G3 possui maior quantidade de estas eflorescências, o que é atribuído a elevada concentração do NaOH (15 M), utilizado na síntese do sistema 3.

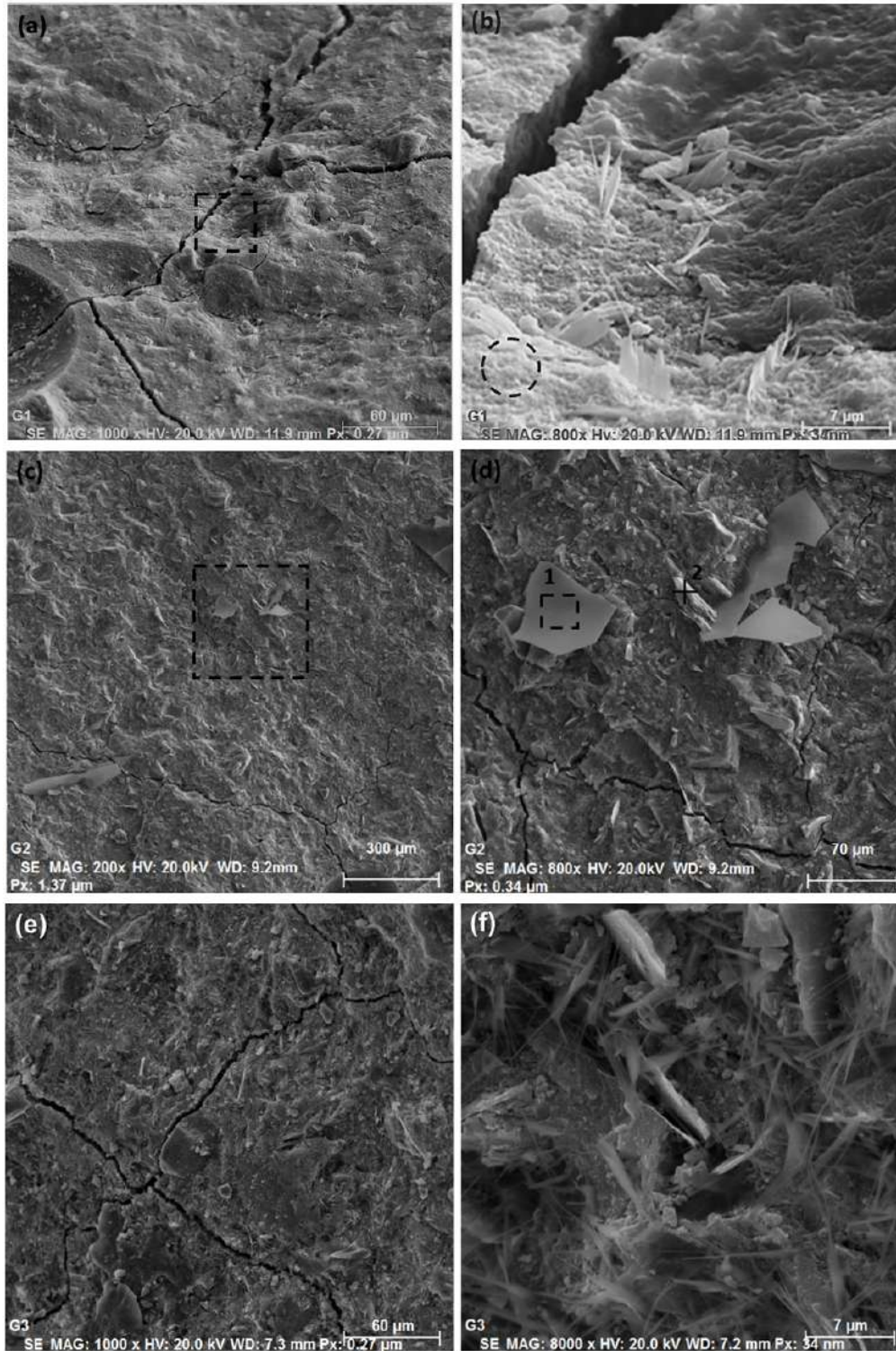


Figura 4.20: MEV das pastas geopoliméricas: (a) G1, (b) área selecionada de G1 em (a), (c) G2, (d) área selecionada de G2 em (c), (e) G3, (f) detalhe ampliado de G3.

A Figura 4.21 exibe as análises de MEV das argamassas geopoliméricas. Pode ser claramente apreciado que as matrizes, como os geopolímeros puros, são formadas principalmente por uma matriz densa e uniforme. Conforme verificado para os geopolímeros puros, AG2 e AG3 mostraram maiores quantidades de contaminação do que AG1, e a quantidade de estruturas laminares encontradas na AG2 também é maior quando comparada a G2. A maior quantidade de contaminação nas argamassas é proveniente da areia utilizada, o foi confirmado na análise por DRX. As microestruturas finais obtidas são características de geopolímeros bem definidos formados, conforme descrito por PETER DUXSON et al., (2005).

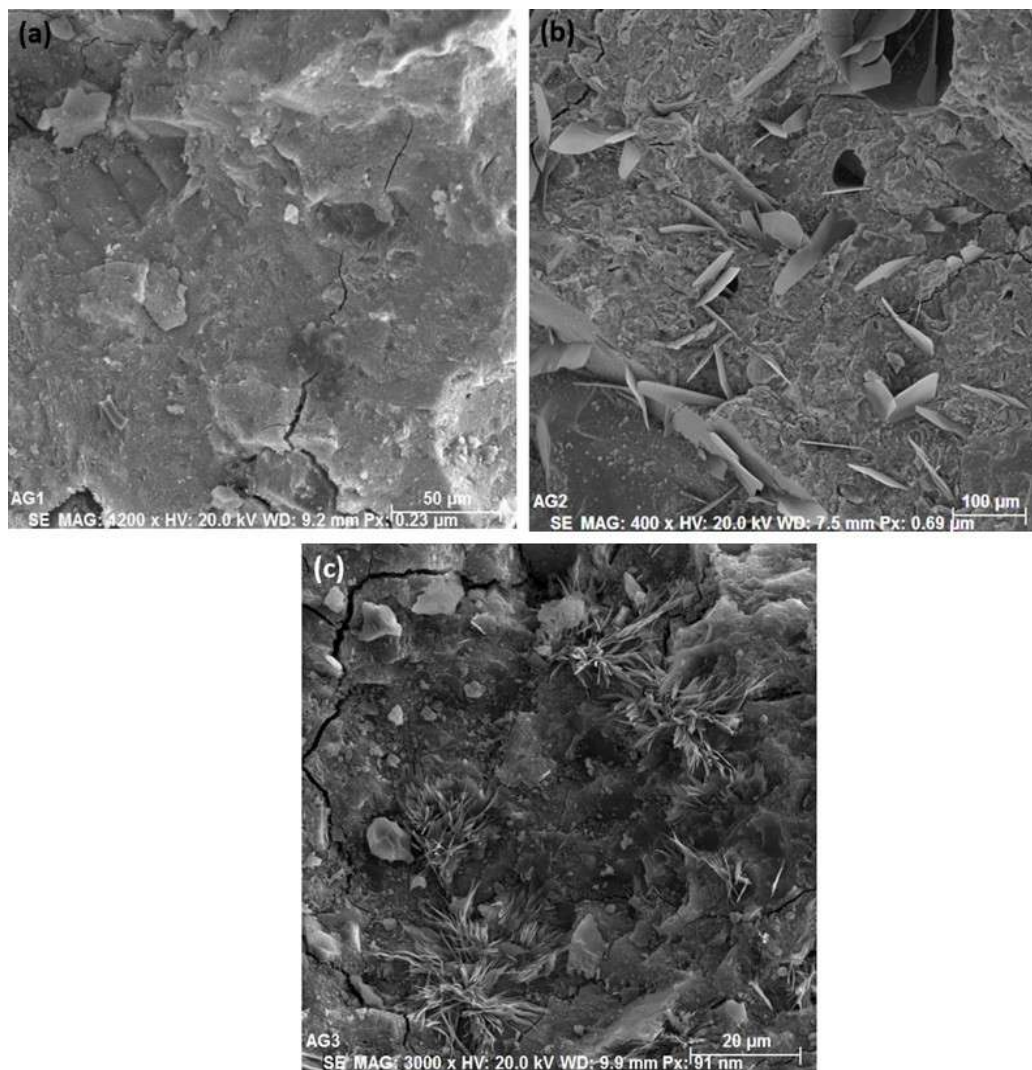


Figura 4.21: MEV das argamassas geopoliméricas, (a) AG1, (b) AG2, (c) AG3.

#### 4.2.6.2. Amostras polidas

As imagens obtidas em MEV para as amostras polidas foram analisadas com energia dispersiva de raio-X (EDX).

As análises obtidas para as pastas geopoliméricas, ilustradas na Figura 4.22a-c, permitem identificar a presença dos principais elementos que compõem as matrizes, Si, Al e Na. Observam-se partículas ricas em alumínio, provenientes do metacaulim não reagido, e foram identificadas partículas ricas em Si identificadas como quartzo. No G1 as partículas de Si encontram-se em menor proporção, quando comparadas com G2 e G3. Este resultado é compatível com as análises de DRX, que mostraram que G2 e G3 contêm maior quantidade de material cristalino, fundamentalmente quartzo, em sua estrutura. Outros elementos, Ti, Fe, S e K, também foram achados distribuídos de maneira homogênea em toda a matriz, o que indica que são provenientes dos materiais precursores, que contêm estes elementos na sua composição química e nas fases cristalinas encontradas mediante DRX. A procedência do Ca encontrado no EDX das pastas não foi identificada, e dado que as matérias primas não contem este elemento na sua composição química e mineralógica, se presume que seja produto de contaminação ocorrida durante a preparação das amostras.

Assim como nas pastas geopoliméricas as análises de MEV e EDX das argamassas, ilustradas nas Figuras 4.23a-c, permitiram a identificação dos principais elementos que compõem as matrizes. Em AG1 e AG2 foram identificadas partículas ricas em titânio e ferro, definidas como o mineral ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), corroborado mediante a identificação visual de partículas de cor negra na areia, que coincidem com as características físicas deste mineral. Nas argamassas os elementos Si e K, se encontram presentes em maior proporção que nas pastas, devido a que se encontram também na areia, que contém o Ca em sua composição química e que foi achado também nas análises de EDX. O potássio identificado nas argamassas foi associado à presença das fases cristalinas microclina, illita e da muscovita, encontradas nas análises de DRX das matérias primas, principalmente na areia, e conseqüentemente das argamassas geopoliméricas. Isto pode ser claramente observado na Figura 4.23b, onde são visíveis várias partículas destes minerais.

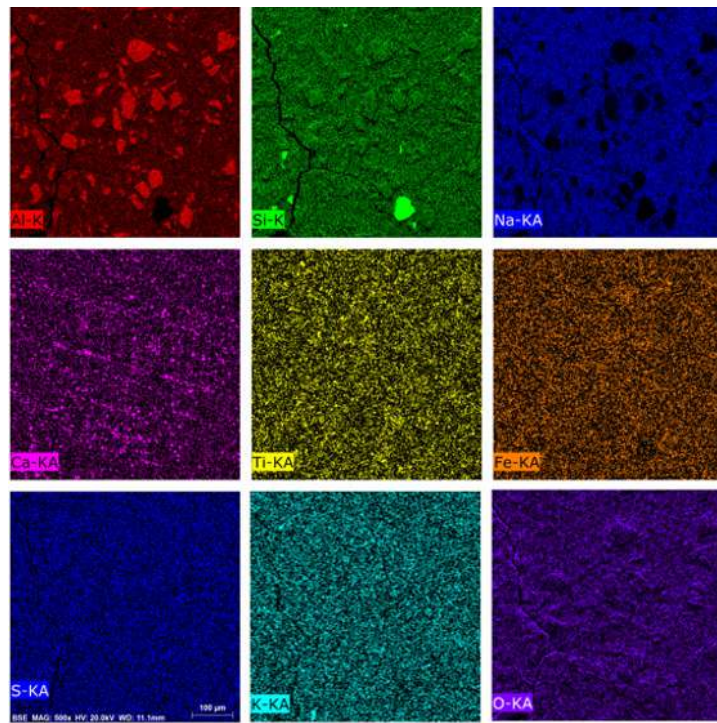
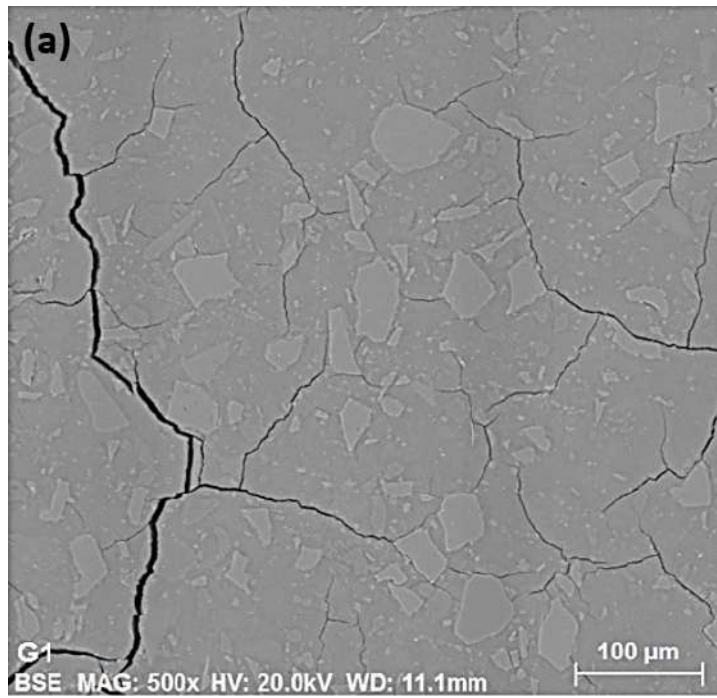


Figura 4.22a: MEV e EDX da amostra polida da pasta (a) G1.



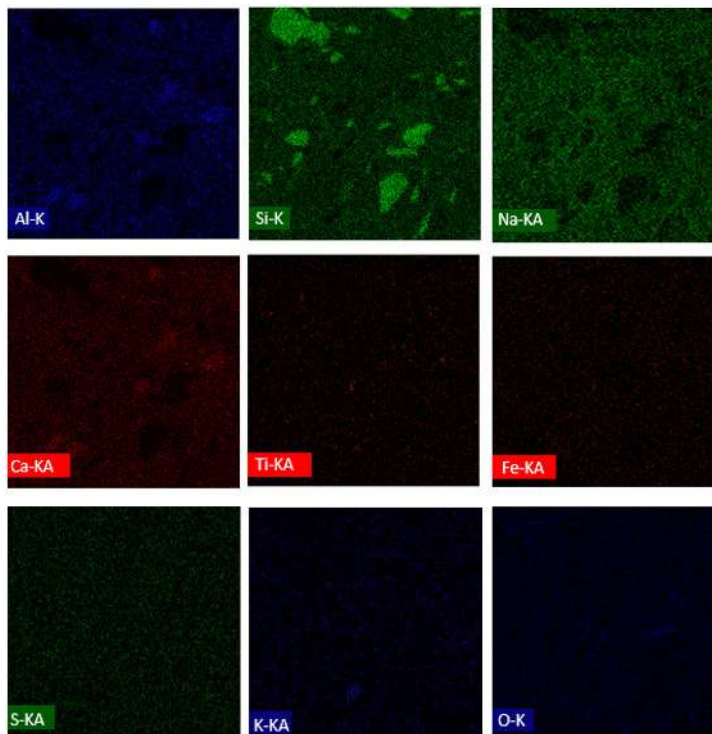
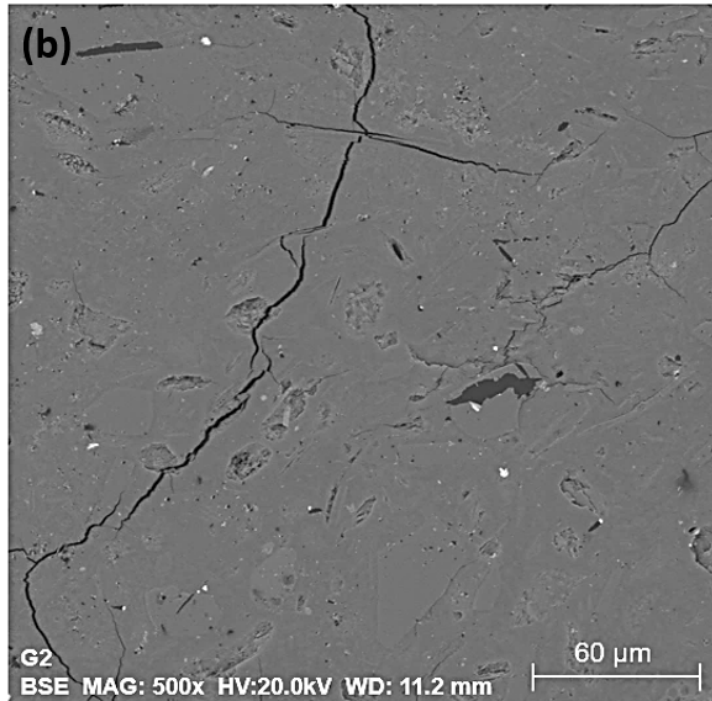


Figura 4.22b: MEV e EDX da amostra polida da pasta (b) G2.

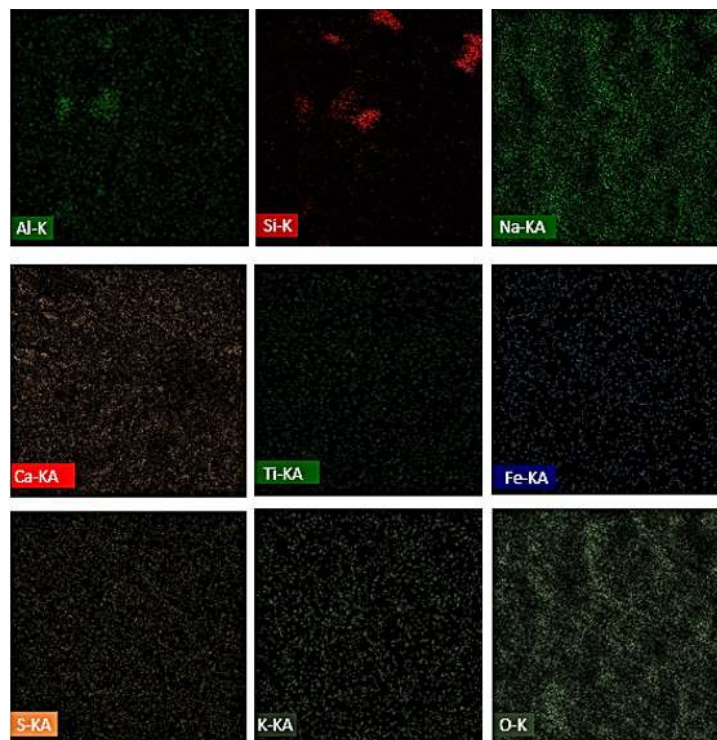
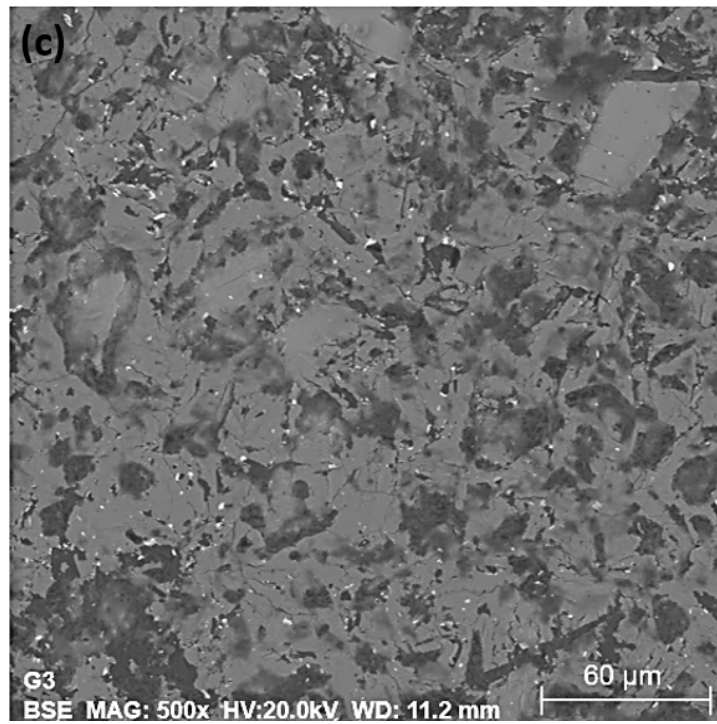


Figura 4.22c: MEV e EDX da amostra polida da pasta (c) G3.

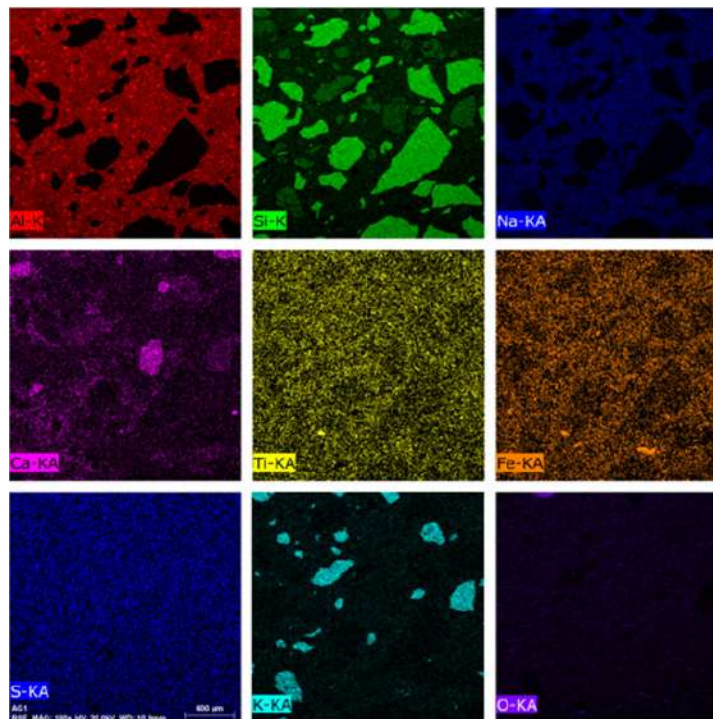
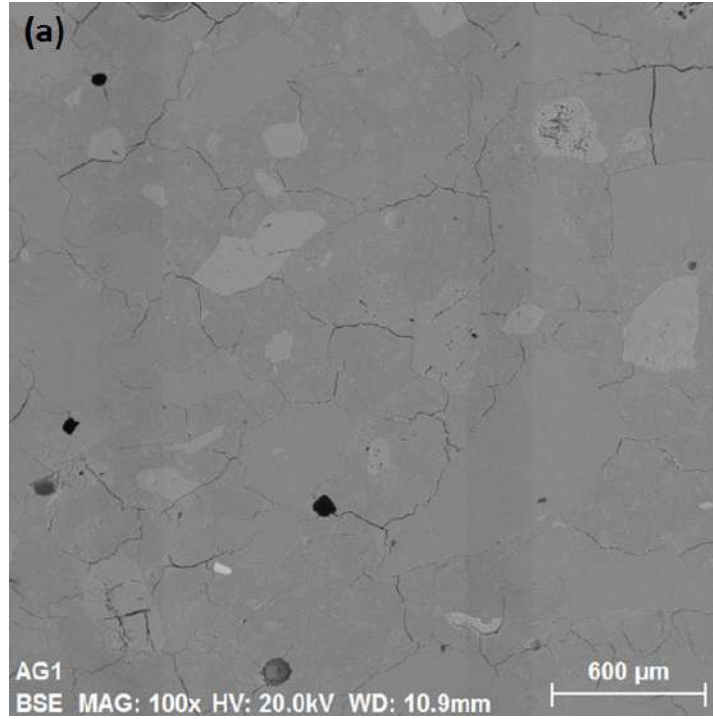


Figura 4.23a: MEV e EDX da amostra polida da argamassa (a) AG1.

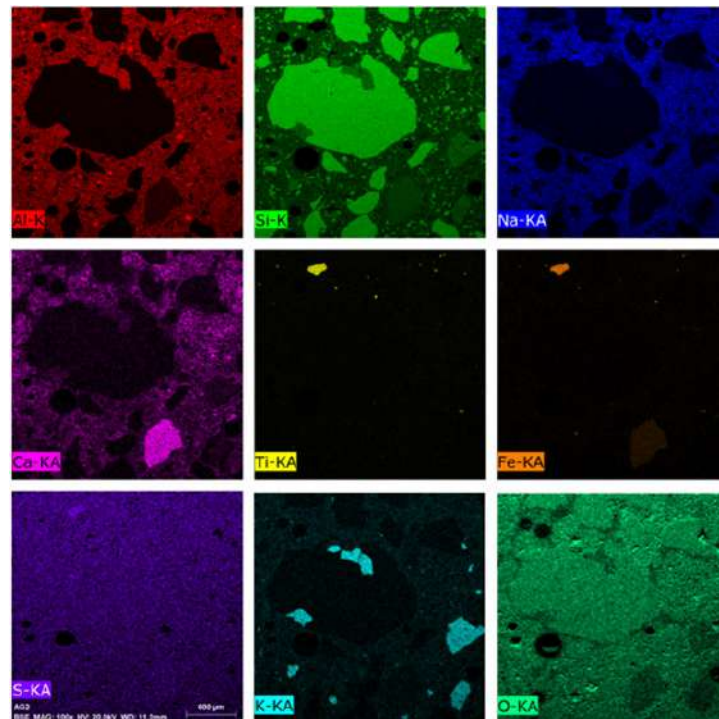
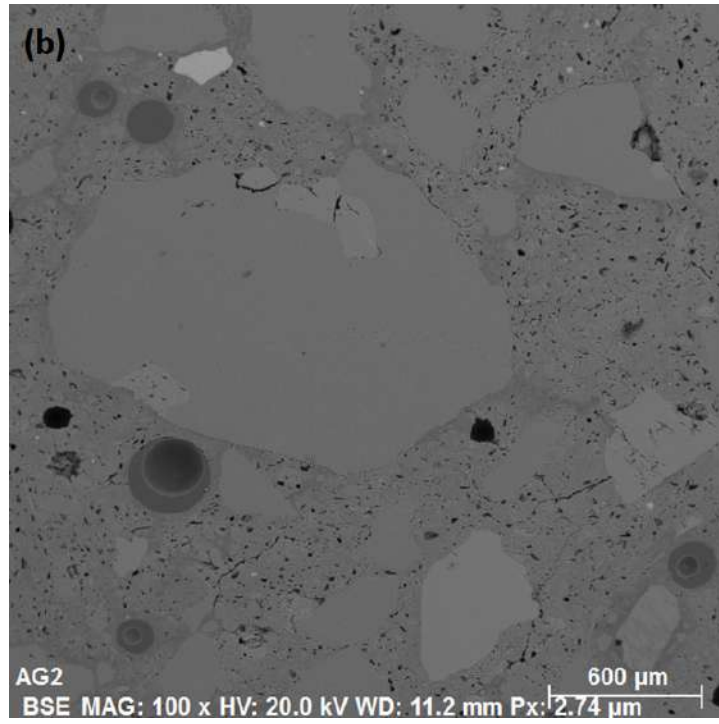


Figura 4.23b: MEV e EDX da amostra polida da argamassa (b) AG2.

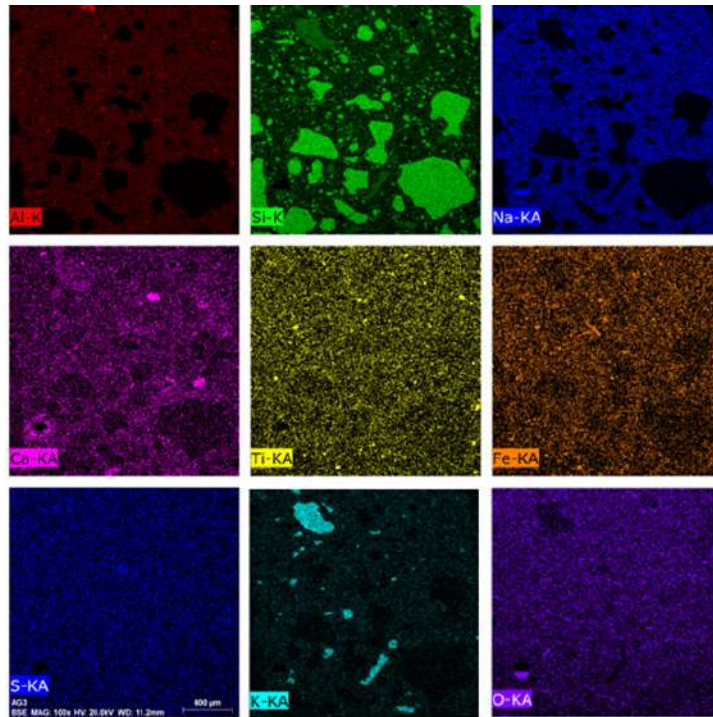
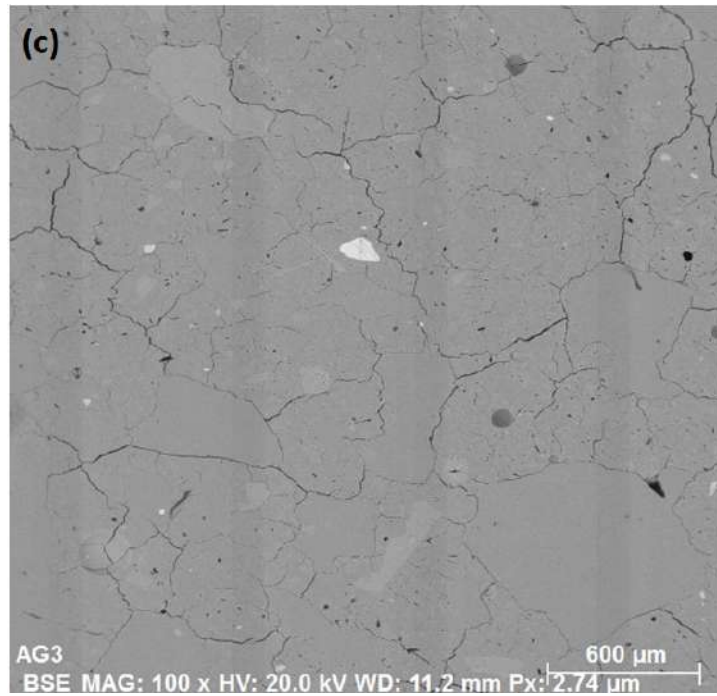


Figura 4.23c: MEV e EDX da amostra polida da argamassa (c) AG3.

As análises por MEV confirmam que as matrizes do Sistema 1 contém um maior grau de geopolimerização e homogeneidade que as dos Sistemas 2 e 3, característica que influencia diretamente no desempenho mecânico dos geopolímeros.

#### 4.2.7 Análise Térmica (TG/DTG)

Os termogramas apresentados na Figura 4.24, correspondentes às análises térmicas de G1, G2 e G3, mostraram a ocorrência de dois fenômenos. O primeiro, com a ocorrência de perda de massa pronunciada (10-15%), com um pico visível na curva de DTG entre 100 e 150°C, que segundo vários autores (PAIVA, 2008; BERNAL et al., 2010; REIG et al., 2013) é associado à perda da água livre ou ligeiramente ligada na estrutura dos geopolímeros. O segundo é definido pela leve perda de massa (cerca de 2%) entre os 400 e 600°C, associado à desidroxilação do gel geopolimérico e da caulinita presente no metacaulim, com a remoção de grupos hidroxila (-OH) superficiais e a formação de novas pontes Si-O-Si, com liberação de água, que provoca retração adicional na matriz geopolimérica (DUXSON, 2006; PAIVA, 2008). Estes eventos foram confirmados pelas curvas de DTG, para todas as pastas geopoliméricas.

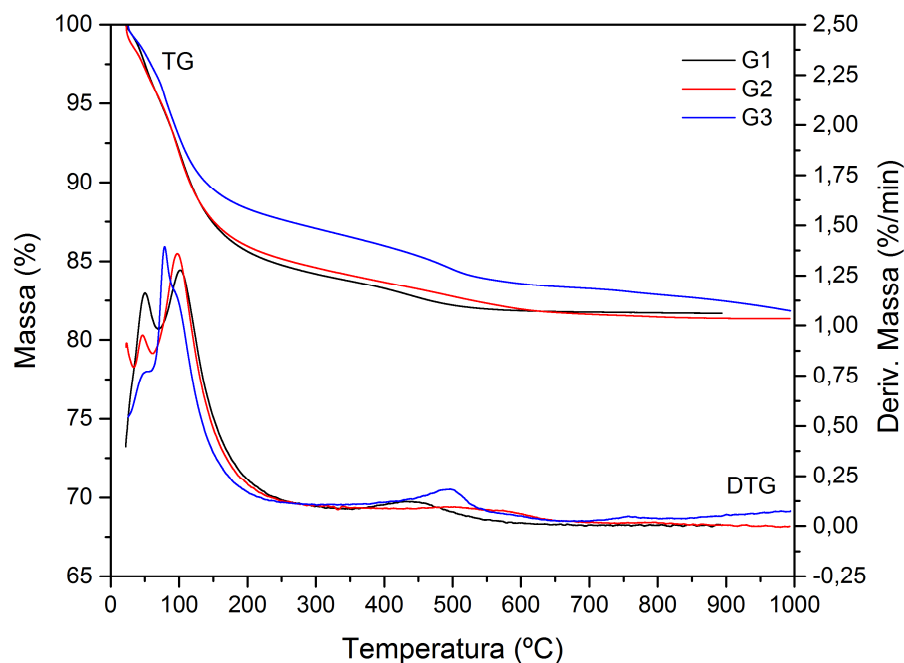


Figura 4.24: Análise termogravimétrica das pastas geopoliméricas.

As análises térmicas das argamassas são apresentadas na Figura 4.25. Foram encontrados os fenômenos citados para as pastas geopoliméricas. Porém as perdas de massa nas argamassas foram menores, tanto para a primeira perda maior (8-10%), como para a perda de massa mais leve que foi reduzida para 1%. A diminuição nas perdas de massa das argamassas é associada à redução do volume de ligante geopolimérico nas argamassas produto da inclusão do volume da areia nas matrizes.

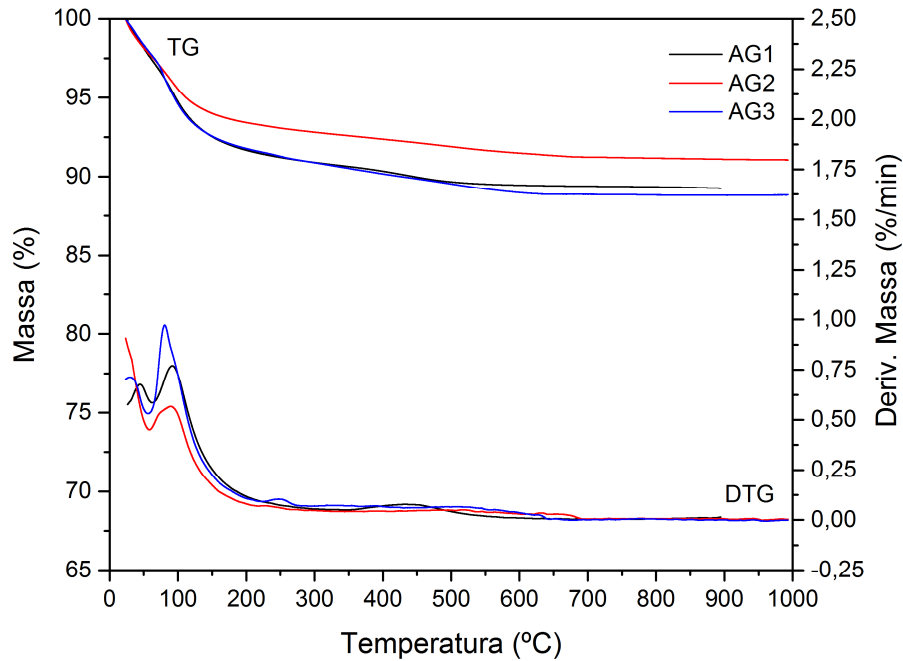


Figura 4.25: Análise termogravimétrica das argamassas geopoliméricas.

Os resultados obtidos das análises térmicas mostraram que de maneira geral, as matrizes sintetizadas tiveram um comportamento estável termicamente, mantendo a massa constante acima de 700°C, sem se observar degradação térmica das matrizes geopoliméricas.

# Capítulo 5

## Considerações Finais

### 5.1 Conclusões

Neste trabalho foram produzidos três sistemas geopoliméricos a partir da ativação alcalina de dois lotes de metacaulim, com diferentes conteúdos amorfos. Os sistemas geopoliméricos sintetizados foram projetados com a adição de areia e fibras de aço inoxidável. Cada um dos sistemas foi formado por uma pasta de geopolímero puro, e argamassas que foram obtidas mediante a adição de 40% de areia a estes geopolímeros puros. As argamassas foram reforçadas com 1,2; 1,8 e 2,4 % das fibras metálicas.

As pastas geopoliméricas G1, G2 e G3, apresentaram resistência à compressão uniaxial variando entre 38-50 MPa e módulo de elasticidade em torno de 7 GPa. A pasta G1 foi significativamente mais resistente que G2 e G3, o que foi atribuído ao maior conteúdo de material amorfo do MK1 utilizado na síntese de G1.

A adição de areia às pastas geopoliméricas aumentou o módulo elástico das matrizes de 6 para 12 GPa.

A argamassa AG1 mostrou uma redução da resistência à compressão de 22%, em relação a G1. No entanto, as matrizes AG2 e AG3 mantiveram valores de resistência à compressão similares aos geopolímeros puros G2 e G3 que os originou, em torno dos 40 MPa. As propriedades mecânicas das argamassas foram menos sensíveis ao teor de amorfos do precursor.

O reforço das argamassas com as fibras metálicas melhorou a deformabilidade das matrizes, porém a resistência à compressão apresentou uma diminuição significativa com a adição das fibras. O incremento dos teores de fibra não representou diferenças destacadas nos resultados do ensaio de compressão das matrizes.



Através do ensaio de resistência à flexão foi mostrado que o desempenho mecânico dos compósitos aumentou significativamente em comparação às argamassas sem reforço. A resistência à flexão aumentou conjuntamente com o aumento do teor de fibras adicionado, demonstrando a eficiência do reforço com este tipo de fibra e sua compatibilidade com as matrizes. Em consequência, foram obtidos os maiores valores de resistência à flexão, para o teor de fibras 2,4%, chegando a valores entre 9-12MPa.

A formação de redes de geopolímeros amorfos foi confirmada pelas técnicas DRX e FTIR. Os resultados de difração demonstram também que os contaminantes cristalinos no precursor são encontrados principalmente não reagidos no produto final. Estes contaminantes podem ser vistos claramente nas imagens de MEV dos sistemas 2 e 3 e confirmados pela análise EDS, enquanto eles estão maiormente ausentes nas imagens de G1 e AG1. De modo geral as imagens de MEV mostraram que os compósitos geopoliméricos formaram uma matriz de base densa e uniforme, com aparição de algumas efluorescências de NaOH e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

As análises térmicas mostraram que as matrizes geopoliméricas obtidas são termicamente estáveis, mantendo a massa constante acima de 500°C e até 1000°C, sem observar-se degradação térmica das matrizes.

As matrizes geopoliméricas avaliadas neste trabalho apresentam grande potencial para gerar materiais alternativos às pastas e argamassas convencionais de cimento Portland.

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Para as futuras pesquisas na área de desenvolvimento de matrizes geopoliméricas reforçadas com fibras as sugestões são as seguintes:

- Avaliar a aderência das fibras metálicas utilizadas no presente estudo com a matriz de base;
- Estudar a estabilidade térmica das matrizes mediante ensaios de queima e choque térmico;
- Estudar o desempenho mecânico das matrizes geopoliméricas reforçadas com fibras metálicas em ensaios de tração direta;
- Estudar as matrizes em ensaios de durabilidade;
- Avaliar o comportamento das matrizes frente a retração por secagem;
- Estudar precursores (fontes de Si e Al) e ativadores alcalinos alternativos com elevado teor de material amorfo.

## Referências bibliográficas

- A Nazari, A Bagheri, S Riahi. 2011. "Properties of Geopolymer with Seeded Fly Ash and Rice Husk Bark Ash." *Mater. Sci. Eng.* 2011 528 (21): 7395–7401.
- ABCP. 2002. "ABCP - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND . Guia Básico de Utilização Do Cimento Portland, . 7.ed." São Paulo.
- ABCP. 2016. "ABCP - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND."
- ABNT NBR 12142. 2010. "Concreto-Determinação Da Resistência À Tração Na Flexão de Corpos de Prova Prismáticos." Rio de Janeiro: Rio de Janeiro.
- ABNT NBR 13276. 2002. "Argamassa Para Assentamento E Revestimento de Paredes E Tetos - Preparo Da Mistura E Determinação Do Índice de Consistência." Rio de Janeiro: Rio de Janeiro.
- ABNT NBR 5739. 2007. "Concreto – Ensaios de Compressão E Corpos-de-Prova Cilíndricos." Rio de Janeiro: Rio de Janeiro.
- ABNT NBR 8522. 2003. "Concreto-Determinação Dos Módulos Estáticos de Elasticidade E de Deformação E Da Curva Tensão-Deformação." Rio de Janeiro.

- ABNT NBR 9778. 1987. “Argamassa E Concreto Endurecidos - Determinação Da Absorção de Água Por Imersão - Índice de Vazios E Massa Específica,” 5–7.
- ABNT NBR NM 248. 2003. “Agregados- Determinação Da Composição Granulométrica.” Rio de Janeiro: Rio de Janeiro.
- ABNT NBR NM 52. 2009. “Agregado Miúdo - Determinação de Massa Específica E Massa Específica Aparente.” Rio de Janeiro: Rio de Janeiro.
- ABNT NBR NM 65. 2003. “Cimento Portland - Determinação Do Tempo de Pega.” Rio de Janeiro: Rio de Janeiro.
- ALONSO, S, and A Palomo. 2001. “Alkaline Activation of Metakaolin and Calcium Hydroxide Mixtures: Influence of Temperature, Activator Concentration and Solids Ratio.” *Materials Letters* 47 (1). Elsevier: 55–62.
- ALTAN, Ekin, and Sinan T Erdoğan. 2012. “Alkali Activation of a Slag at Ambient and Elevated Temperatures.” *Cement and Concrete Composites* 34 (2). Elsevier: 131–39.
- AMER, M., A. Abdullah, A. Ali, and N. Farzadnia. 2014. “Characterization of Mechanical and Microstructural Properties of Palm Oil Fuel Ash Geopolymer Cement Paste.” *Construction and Building Materials* 65: 592–603.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.031>.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. 2005. “Recommended Practice

for Testing Well Cements: API RP 10B-2. U.S.A.” Washington DC: American Petroleum Institute.

BARBOSA, Valeria F. F., and Kenneth J.D. MacKenzie. 2003. “Thermal Behaviour of Inorganic Geopolymers and Composites Derived from Sodium Polysialate.” *Materials Research Bulletin* 38 (2): 319–31. doi:10.1016/S0025-5408(02)01022-X.

BARBOSA, Valeria F. F., Kenneth J.D. MacKenzie, and Clelio Thaumaturgo. 2000a. “Synthesis and Characterization of Sodium Polysialate Inorganic Polymer Based on Alumina and Silica.” *International Journal of Inorganic Materials* 2 (4): 309–317.

BARBOSA, Valeria F F, Kenneth J D MacKenzie, and Clelio Thaumaturgo. 2000b. “Synthesis and Characterisation of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina and Silica: Sodium Polysialate Polymers.” *International Journal of Inorganic Materials* 2 (4). Elsevier: 309–17.

BERNAL SA, Gutierrez RM, Provis JL, Rose V. 2010. “Effect of Silicate Modulus and Metakaolin Incorporation on the Carbonation of Alkali Silicate-Activated Slags.” *Cem Concr Res* 40: 898–907.

BERNAL S.A., Bejarano J., Garzón C., Gutiérrez R.M., Delvasto S., and Rodríguez E.D. 2012. “Composites: Part B Performance of Refractory Aluminosilicate Particle / Fiber-Reinforced Geopolymer Composites” 43: 1919–28.

- BURCIAGA-Díaz, O, J I Escalante-Garcia, and R X Magallanes-Rivera. 2015. "Resistencia a La Compresión Y Evolución Microestructural de Geopolímeros Base Metacaolín Expuestos a Alta Temperatura." *Revista ALCONPAT* 5 (1). Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, AC: 58–73.
- COSTA, I M T Bezerra D L, J P M Vitorino, R R Menezes, and G A Neves. 2013. "Influência Da Proporção Do Ativador Alcalino Nas Propriedades Mecânicas de Materiais Ativados Alcalinamente" 2: 101–5.
- CRIADO, M, Ana Fernández-Jiménez, and A Palomo. 2007. "Alkali Activation of Fly Ash: Effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O Ratio: Part I: FTIR Study." *Microporous and Mesoporous Materials* 106 (1). Elsevier: 180–91.
- CRIADO Sanz, María. 2007. "Nuevos Materiales Cementantes Basados En La Activación Alcalina de Cenizas Volantes: Caracterización de Geles NASH En Función Del Contenido de Sílice Soluble: Efecto Del Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.". Tese.
- DAVIDOVITS, J. 1988. "Geopolymer Chemistry and Properties. Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88." In *Geopolymer*, 88:25–48.
- DAVIDOVITS, J. 1989. "Geopolymers and Geopolymeric Materials." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 35 (2). Akadémiai Kiadó, co-published with Springer Science+ Business Media BV,

Formerly Kluwer Academic Publishers BV: 429–41.

DAVIDOVITS, J. 1991. "Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials." *Journal of Thermal Analysis* 37 (2): 1633–56. [www.geopolymer.org](http://www.geopolymer.org).

DAVIDOVITS, J. 1994. "Properties of Geopolymer Cements." In *First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, 1:131–49.

DAVIDOVITS, J. 1999. "Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology In: Proceedings of 99 International Conference." *Eds. Joseph Davidovits, R. Davidovits & C. James, France*.

DAVIDOVITS, J. 2002. "30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications . Market Trends and Potential Breakthroughs .," 1–16.

DAVIDOVITS, J. 2014. "GP Camp 2014." In *Geopolymer Camp 2014*. University of Picardie, Saint-Quentin, France.

DCMN, 2017. "Departamento Nacional de Produção Mineral", 1º 2017.

DUXSON, P. 2006. "The Structure and Thermal Evolution of Metakaolin Geopolymers." University of Melbourne.

DUXSON, P., A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S J Van Deventer. 2006. "Geopolymer Technology: The Current State of the Art." *Journal of Materials Science* 42 (9): 2917–33. doi:10.1007/s10853-006-0637-z.

- DUXSON, Peter, John L. Provis, Grant C. Lukey, Seth W. Mallicoat, Waltraud M. Kriven, and Jannie S J Van Deventer. 2005. "Understanding the Relationship between Geopolymer Composition, Microstructure and Mechanical Properties." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 269 (1–3): 47–58. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.06.060.
- DUXSON, Peter, John L Provis, Grant C Lukey, and Jannie S J Van Deventer. 2007. "The Role of Inorganic Polymer Technology in the Development of 'green Concrete.'" *Cement and Concrete Research* 37 (12). Elsevier: 1590–97.
- EA CAMPOS, G. 2005. "PROCELAB–Procedimentos E Métodos de Laboratório Destinados À Cimentação de Poços Petrolíferos." *Rio de Janeiro*.
- EJAZ, Tabassum, Alan G Jones, and Peter Graham. 1999. "Solubility of Zeolite A and Its Amorphous Precursor under Synthesis Conditions." *Journal of Chemical & Engineering Data* 44 (3). ACS Publications: 574–76.
- EK, Jir í Ne mec, and Lubomír Kopecky , Vít Šmilauer. 2011. "Nanoindentation Characteristics of Alkali-Activated Aluminosilicate Materials" 33: 163–70. doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.10.005.
- FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, A, and A Palomo. 2009. "Chemical Durability of Geopolymers." *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*. Elsevier, 167–90.



- FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, Ana, and A Palomo. 2005. "Composition and Microstructure of Alkali Activated Fly Ash Binder: Effect of the Activator." *Cement and Concrete Research* 35 (10). Elsevier: 1984–92.
- FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, Ana, A Palomo, and M Criado. 2005. "Microstructure Development of Alkali-Activated Fly Ash Cement: A Descriptive Model." *Cement and Concrete Research* 35 (6). Elsevier: 1204–9.
- FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, Ana, A Palomo, Isabel Sobrados, and J Sanz. 2006. "The Role Played by the Reactive Alumina Content in the Alkaline Activation of Fly Ashes." *Microporous and Mesoporous Materials* 91 (1). Elsevier: 111–19.
- FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, and A Palomo. 2009. *Nanostructure/microstructure of Fly Ash Geopolymers*. CRC Press/Taylor and Francis: Boca Raton, FL, USA.
- FERONE, Claudio, Giuseppina Roviello, Francesco Colangelo, Raffaele Cioffi, and Oreste Tarallo. 2013. "Novel Hybrid Organic-Geopolymer Materials." *Applied Clay Science* 73. Elsevier: 42–50.
- GARTNER, Ellis. 2004. "Industrially Interesting Approaches to 'low-CO<sub>2</sub>' Cements." *Cement and Concrete Research* 34 (9). Elsevier: 1489–98.
- GASTEIGER, Hubert A, William J Frederick, and Robert C Streisel. 1992. "Solubility of Aluminosilicates in Alkaline Solutions and a

- Thermodynamic Equilibrium Model.” *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31 (4). ACS Publications: 1183–90.
- GUO, Xiaolu, Huisheng Shi, and Warren A Dick. 2010. “Compressive Strength and Microstructural Characteristics of Class C Fly Ash Geopolymer.” *Cement and Concrete Composites* 32 (2). Elsevier: 142–47.
- HE, Jian, Jianhong Zhang, Yuzhen Yu, and Guoping Zhang. 2012. “The Strength and Microstructure of Two Geopolymers Derived from Metakaolin and Red Mud-Fly Ash Admixture: A Comparative Study.” *Construction and Building Materials* 30. Elsevier: 80–91.
- HE, Peigang, Dechang Jia, Tiesong Lin, Meirong Wang, and Yu Zhou. 2010. “Effects of High-Temperature Heat Treatment on the Mechanical Properties of Unidirectional Carbon Fiber Reinforced Geopolymer Composites” 36: 1447–53. doi:10.1016/j.ceramint.2010.02.012.
- KANTRO, David L. 1980. “Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste—a Miniature Slump Test.” *Cement, Concrete and Aggregates* 2 (2). ASTM International: 95–102.
- KHATER, H. M., and H. A. Gawaad. 2015. “Characterization of Alkali Activated Geopolymer Mortar Doped with MWCNT” 1: 45–61.
- LI, Zongjin, and Sifeng Liu. 2007. “Influence of Slag as Additive on Compressive Strength of Fly Ash-Based Geopolymer.” *Journal of Materials in Civil Engineering* 19 (6). American Society of Civil

Engineers: 470–74.

LONGHI, M.A. 2015. “Álcali-Ativação de Lodo de Caulim Calcinado E Cinza Pesada Com Ativadores Convencionais E Silicato de Sódio Alternativo.” Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Tese.

LYON, Richard E, P N Balaguru, Andrew Foden, Usman Sorathia, Joseph Davidovits, and Michel Davidovics. 1997. “Fire-Resistant Aluminosilicate Composites.” *Fire and Materials* 21 (2). [London] Heyden.: 67–73.

MACKENZIE, KENNETH J D. 2003. “What Are These Things Called Geopolymers? A Physicochemical Perspective.” *Ceramic Transactions*.

MALHOTRA, V M. 2002. “Introduction: Sustainable Development and Concrete Technology.” *Concrete International* 24 (7).

MANE, Shweta, and H S Jadhav. 2012. “Investigation of Geopolymer Mortar and Concrete Under High Temperature” 2 (12): 384–90.

MARTINS, A. et al. 2008. “Apostila de Treinamento de Mão de Obra Para Construção Civil: Cimento. Cia. de Cimento Itambé.” Curitiba.

MEDEIROS J. 2012. “REFRATÁRIOS DE ELEVADA TENACIDADE PARA USO EM APLICAÇÕES CRÍTICAS NA INDÚSTRIA DO REFINO DE PETRÓLEO.” UFRJ. Tese.

MEFTAH, Mahdi, Walid Oueslati, Nejmeddine Chorfi, and Abdesslem Ben Haj Amara. 2016. “Intrinsic Parameters Involved in the

- Synthesis of Metakaolin Based Geopolymer: Microstructure Analysis.” *Journal of Alloys and Compounds* 688: 946–56. doi:10.1016/j.jallcom.2016.07.297.
- MEHTA, P Kumar. 1994. “Mineral Admixtures for Concrete-an Overview of Recent Developments.” In *Advances in Cement and Concrete*, 243–56. ASCE.
- MOHAMMAD-Javad Khalaja, Ali Khoshakhlaghb, Sirous Bahric, Mahdi Khoeinic, and Mohsen Nazerfakhari. 2015. “Split Tensile Strength of Slag-Based Geopolymer Composites Reinforced with Steel Fibers: Application of Taguchi Method in Evaluating the Effect of Production Parameters and Their Optimum Condition.” *Ceramics International* 41: 10697–10701.
- NAZARET, F., H. Marzagui, and T. Cutard. 2006. “Influence of the Mechanical Behaviour Specificities of Damaged Refractory Castables on the Young ’ S Modulus Determination” 26: 1429–38. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.231.
- NEVILLE, Adam M. 1995. *Properties of Concrete*. Vol. 4. Longman London.
- NITA, Clovis. 2006. “Utilização de Pozolanas Em Compósitos de Cimento Reforçados Com Fibras de Celulose E PVA.” Universidade de São Paulo. Tese.
- PAIVA. 2008. “Otimização E Análise Mecânica de Pastas Geopoliméricas Para Uso Em Poços Sujeitos À Injeção Cíclica de

Vapor.” UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA.

PATRA, Amitava, and Dibyendu Ganguli. 1994. “Role of Dopant Cations in the Gelation Behaviour of Silica Sols.” *Bulletin of Materials Science* 17 (6). Springer: 999–1004.

PEREIRA, D. S. T. 2006. “Concreto de Cimento Geopolimérico Reforçado Com Fibras de Aço Para Pavimentação.” Instituto Militar de Engenharia- Rio de Janeiro.

Perera, D S, O Uchida, E R Vance, and K S Finnie. 2007. “Influence of Curing Schedule on the Integrity of Geopolymers.” *Journal of Materials Science* 42 (9). Springer: 3099–3106.

PHAIR, J W, J D Smith, and J S J Van Deventer. 2003. “Characteristics of Aluminosilicate Hydrogels Related to Commercial ‘Geopolymers.’” *Materials Letters* 57 (28). Elsevier: 4356–67.

PROVIS, J.L., and Bernal S.A. 2014. “Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials.” *Annual Review of Materials Research* 44. Annual Reviews: 299–327.

PROVIS, J.L., and J. S. J. Van Deventer. 2014. *Alkali Activated Materials*. <http://www.springer.com/engineering/civil+engineering/book/978-94-007-7671-5>.

PROVIS, John L., and Jannie S.J. Van Deventer. 2009. *Geopolymers. Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*. CRC Press, Woodhead Publishing, Great Abington, Cambridge, UK.

doi:10.1533/9781845696382.

PROVIS, John L, and Jan Stephanus Jakob Van Deventer. 2009. *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*. Elsevier.

REES, Catherine a, John L Provis, Grant C Lukey, and Jannie S J van Deventer. 2007. "Attenuated Total Reflectance Fourier Transform InfraS.A.red Analysis of Fly Ash Geopolymer Gel Aging." *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids* 23 (15): 8170–79. doi:10.1021/la700713g.

REIG, L., M. M. Tashima, M. V. Borrachero, J. Monzó, C. R. Cheeseman, and J. Payá. 2013. "Properties and Microstructure of Alkali-Activated Red Clay Brick Waste." *Construction and Building Materials* 43: 98–106.

S. Atteshamuddin, V. Sayyad, V. Subhash, Patankar. 2013. "Effect of Steel Fibres and Low Calcium Fly Ash on Mechanical and Elastic Properties of Geopolymer Concrete Composites." *Indian J. Mater. Sci.* 2013, 1–8.

SAIKIA, Nabajyoti, Akira USAMI, Shigeru KATO, and Toshinori KOJIMA. 2004. "Hydration Behaviour of Ecocement in Presence of Metakaolin." *Resources Processing* 51 (1). The Resources Processing Society of Japan: 35–41. doi:10.4144/rpsj.51.35.

SANTA, Rozineide Aparecida Antunes Boca. 2012. "DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR DE CINZAS

PESADAS ORIUNDAS DA QUEIMA DO CARVÃO MINERAL E METACALUM SINTETIZADO A PARTIR DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE PAPEL.” Universidade do Estado de Santa Catarina, JoinvilleSC. Tese.

SHU-guang, H U, W U Jing, Yang Wen, and H E Yong-jia. 2009. “Preparation and Properties of Geopolymer-Lightweight Aggregate Refractory Concrete,” 914–18. doi:10.1007/s11771.

SILVA, A. C. R. 2006. “Comportamento Do Concreto Geopolimérico Para Pavimento Sob De, Carregamento Cíclico.” Instituto Militar Engenharia do Rio de Janeiro.

SKAF, T B. 2008. “Influência de Matérias-Primas Na Microestrutura E Resistência de Compósitos Geopoliméricos.” MSc Thesis, IME, Rio de Janeiro, RJ.

SKAF, Tatiana Borges. 2008. “TATIANA BORGES SKAF INFLUÊNCIA DE MATÉRIAS-PRIMAS NA MICROESTRUTURA E.”

ŠKVARA, FRANTIŠEK, V Šmilauer, PETR Hlaváček, LUBOMÍR Kopecký, and Zuzana Cilova. 2012. “A Weak Alkali Bond in (N, K)-A-S-H Gels: Evidence from Leaching and Modeling.” *Ceramics-Silikaty* 56 (4): 9.

TAHA, A S, H Eldidamony, S A Aboelenein, and H A Amer. 1981. “PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF SUPERSULFATED CEMENT PASTES.” *Zement-Kalk-Gips* 34 (6). BAUVERLAG GMBH PRESSEHAUS, AM KLINGENWEG 4A, D-65396 WALLUF,

GERMANY: 315–17.

TAYLOR, F W Harold. 1990. "Portland Cement and Its Major Constituent Phases." *Cement Chemistry*, 1–28.

TEMUUJIN, J, and A Van Riessen. 2009. "Effect of Fly Ash Preliminary Calcination on the Properties of Geopolymer." *Journal of Hazardous Materials* 164 (2–3): 634–639. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.08.065.

TEMUUJIN, J, and Arie Van Riessen. 2009. "Effect of Fly Ash Preliminary Calcination on the Properties of Geopolymer." *Journal of Hazardous Materials* 164 (2). Elsevier: 634–39.

TORGAL, Fernando Pacheco, J P Gomes, and Said Jalali. 2005. "Ligantes Geopoliméricos: Uma Alternativa Ambiental Ao Cimento Portland No Contexto Da Economia Do Carbono." APEB. Associação Portuguesa das Empresas de Betão Pronto.

VAIL, James G. 1952. *Soluble Silicates: Their Properties and Uses. Vol. 2, Technology.*

VANDERLEY M., John. 2003. "Sustainabililidade of the Concrete." *Journal Industry and Environment, Industry and Environment*, no. September: 62–63.

VD, Glukhovsky. 1959. "Soil Silicates." Gosstroyizdat, Kiev 154pp.

WANG, Hongling, Haihong Li, and Fengyuan Yan. 2005. "Synthesis and Mechanical Properties of Metakaolinite-Based Geopolymer."



*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*  
268 (1–3): 1–6. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.01.016.

WEIL, M, K Dombrowski, and A Buchwald. 2005. “Development of Geopolymers Supported by Systems Analysis,” 25–31.

XU, Hua, and J S J Van Deventer. 2000. “The Geopolymerisation of Alumino-Silicate Minerals.” *International Journal of Mineral Processing* 59 (3). Elsevier: 247–66.

ZHANG, Guoping, Jian He, and Robert Gambrell. 2010. “Synthesis, Characterization, and Mechanical Properties of Red Mud-Based Geopolymers.” *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board* 2167 (December): 1–9. doi:10.3141/2167-01.

ZHANG, Shuzheng, Kecheng Gong, and Jianwen Lu. 2004. “Novel Modification Method for Inorganic Geopolymer by Using Water Soluble Organic Polymers.” *Materials Letters* 58 (7). Elsevier: 1292–96.

ZHAO, Q., NAIR, B., RAHIMIAN T., BALAGURU, P. 2007. “Novel Geopolymer Based Composites with Enhanced Ductility,” 3131–37. doi:10.1007/s10853-006-0527-4.

# Anexos

## Anexo I: Análise estatística da influência da adição das fibras nos resultados do ensaio de Compressão.

### Experimento de um fator mediante testes de hipótese

Ho: Não existem diferenças significativas entre as resistências das argamassas.

H1: Existem diferenças significativas entre as resistências das argamassas.

Nota: nível de significância assumido  $\alpha=0,05$

		Resistência à compressão (MPa)			
		AG1			
		Teor de adição de fibra metálica			
Corpo de prova		0%	1,20%	1,80%	2,40%
1		39,30	33,03	41,19	41,17
2		38,75	34,17	41,71	40,69
3		39,06	35,31	40,99	36,79
média		39,04	34,17	41,30	39,55
variação		0,08	1,30	0,14	5,79
desv.padrão		0,28	1,14	0,37	2,41
soma		117,11	102,51	123,89	118,65
soma quadrada		17898,4			
média total		38,51			
Soma total		462,17			
Soma total ao quadrado		213598			
Soma de (cada tot) <sup>2</sup>		53651,28			
ANOVA					
FONTE	gl	SC	CM	Ração F <sub>exp</sub>	
tratamento	3	83,9085	27,9695	15,3144	
erro	8	14,6108	1,8264		
total	11	98,5193	8,9563		

### Região Crítica

$$F_c > F_{\alpha}(\text{gl tratamento, gl erro})$$

$$F_c > F_{0,05}(3,8)$$

$$15,31 > 4,07$$

Decisão: se rechaça Ho.

As diferenças são significativas.

Resistência à compressão (MPa)				
AG2				
Corpo de prova	Teor de adição de fibra metálica			
	0%	1,20%	1,80%	2,40%
1	39,01	37,10	30,94	36,99
2	39,98	36,11	32,38	33,30
3	39,49	36,11	36,58	38,05
média	39,49	36,44	33,30	36,11
variação	0,23	0,33	8,59	6,22
desv.padrão	0,48	0,57	2,93	2,49
soma	118,48	109,32	99,89	108,34
soma quadrada	15932,73			
média total	36,34			
Soma total	436,04			
Soma total ao cuadrado	190130,63			
Soma de (cada tot) <sup>2</sup>	47706,00			
ANOVA				
FONTE	gl	SC	CM	Raçoão F <sub>exp</sub>
tratamento	3	57,7818	19,2606	5,0147
erro	8	30,7267	3,8408	
total	11	88,5085	8,0462	

Região Crítica

$$F_c > F_{\alpha}(\text{gl tratamento, gl erro})$$

$$F_c > F_{0,05}(3,8)$$

$$5,01 > 4,07$$

Decisão: se rechaça Ho.

As diferenças são significativas.

Resistência à compressão (MPa)				
AG3				
Corpo de prova	Teor de adição de fibra metálica			
	0%	1,20%	1,80%	2,40%
1	37,90	31,28	32,61	36,22
2	34,45	30,57	33,92	41,74
3	36,16	29,78	31,49	41,04
média	36,17	30,54	32,68	39,67
variação	2,99	0,57	1,48	9,05
desv.padrão	1,73	0,75	1,22	3,01
soma	108,51	91,63	98,03	119,00
soma quadrada	14675,17			
média total	34,76			
Soma total	417,17			
Soma total ao cuadrado	174029,96			
Soma de (cada tot) <sup>2</sup>	43940,99			
ANOVA				
FONTE	gl	SC	CM	Raçoão F <sub>exp</sub>
tratamento	3	144,5001	48,1667	13,6762
erro	8	28,1755	3,5219	
total	11	172,6756	15,6978	

Região Crítica

$$F_c > F_{\alpha}(\text{gl tratamento, gl erro})$$

$$F_c > F_{0,05}(3,8)$$

$$13,67 > 4,07$$

Decisão: se rechaça Ho.

As diferenças são significativas.

## Anexo II: Análise estatística da influência da adição das fibras nos resultados do ensaio de Flexão.

### Experimento de um fator mediante testes de hipótese

Ho: Não existem diferenças significativas entre as resistências das argamassas.

H1: Existem diferenças significativas entre as resistências das argamassas.

Nota: nível de significância assumido  $\alpha=0,05$

		Resistência à flexão (MPa)			
		AG1			
Corpo de prova	Teor de adição de fibra metálica				
	0%	1,20%	1,80%	2,40%	
1	5,10	5,86	8,91	10,77	
2	4,13	6,15	9,55	9,75	
3	5,03	7,18	9,36	9,46	
média	4,75	6,40	9,27	9,99	
variação	0,29	0,48	0,11	0,48	
desv.padrão	0,54	0,70	0,33	0,69	
soma	14,25	19,19	27,82	29,98	
soma quadrada	750,722				
média total	7,60				
Soma total	91,24				
Soma total ao cuadrado	8324,66				
Soma de (cada tot) <sup>2</sup>	2244,00				
ANOVA					
FONTE	gl	SC	CM	Raçon F <sub>exp</sub>	
tratamento	3	54,2769	18,0923	53,1419	
erro	8	2,7236	0,3405		
total	11	57,0005	5,1819		

### Região Crítica

$$F_c > F_{\alpha}(gl \text{ tratamento}, gl \text{ erro})$$

$$F_c > F_{0,05}(3,8)$$

$$53,14 > 4,07$$

Decisão: se rechaça Ho.

As diferenças são significativas.

Resistência à flexão (MPa)				
AG2				
Corpo de prova	Teor de adição de fibra metálica			
	0%	1,20%	1,80%	2,40%
1	3,67	8,68	8,35	10,25
2	4,19	7,65	8,62	9,42
3	4,21	6,38	8,65	9,96
média	4,02	7,57	8,54	9,88
variação	0,09	1,33	0,03	0,18
desv.padrão	0,31	1,15	0,17	0,42
soma	12,07	22,72	25,62	29,64
soma quadrada	735,48			
média total	7,50			
Soma total	90,05			
Soma total ao cuadrado	8108,37			
Soma de (cada tot) <sup>2</sup>	2196,67			
ANOVA				
FONTE	gl	SC	CM	Raçoão F <sub>exp</sub>
tratamento	3	56,5244	18,8415	46,2330
erro	8	3,2603	0,4075	
total	11	59,7846	5,4350	

### Região Crítica

$$F_c > F_{\alpha}(\text{gl tratamento, gl erro})$$

$$F_c > F_{0,05}(3,8)$$

$$46,23 > 4,07$$

Decisão: se rechaça Ho.

As diferenças são significativas.

Resistência à flexão (MPa)				
AG3				
Corpo de prova	Teor de adição de fibra metálica			
	0%	1,20%	1,80%	2,40%
1	5,45	6,72	12,45	10,81
2	5,93	10,12	9,96	13,01
3	5,45	9,59	11,70	14,00
média	5,61	8,81	11,37	12,61
variação	0,07	3,35	1,63	2,66
desv.padrão	0,27	1,83	1,28	1,63
soma	16,83	26,44	34,12	37,82
soma quadrada	1207,50			
média total	9,60			
Soma total	115,20			
Soma total ao cuadrado	13271,05			
Soma de (cada tot) <sup>2</sup>	3576,18			
ANOVA				
FONTE	gl	SC	CM	Raçoão F <sub>exp</sub>
tratamento	3	86,1389	28,7130	14,8797
erro	8	15,4374	1,9297	
total	11	101,5763	9,2342	

### Região Crítica

$$F_c > F_{\alpha}(\text{gl tratamento, gl erro})$$

$$F_c > F_{0,05}(3,8)$$

$$14,88 > 4,07$$

Decisão: se rechaça Ho.

As diferenças são significativas.

### Anexo III: Propriedades físico-mecânicas das matrizes tratadas termicamente no ensaio de compressão.

As propriedades mecânicas sob esforços de compressão e a massa dos CPS correspondentes à matriz AG1 submetidos a tratamentos térmicos são ilustrados na Tabela 1. Durante os tratamentos de secagem e queima as resistências das argamassas foram reduzidas para o 59% e 32%, respectivamente. Os CPS experimentaram perdas de massa de 16% ao finalizar o tratamento a 110°C e de 18 % para 600°C, superando em dobro as perdas obtidas nas análises TG.

Tabela 1: Propriedades físico-mecânicas

Mistura	Resistência (MPa)	E (GPa)	% da Resistência inicial	Massa do CP (g)
AG1-27°C	39,04±0,28	10,59±0,02	100	385,74
AG1-110°C	23,18±2,54	2,97±0,03	59	325,26
AG1-600°C	12,44±0,46	0,27±0,06	32	316,30

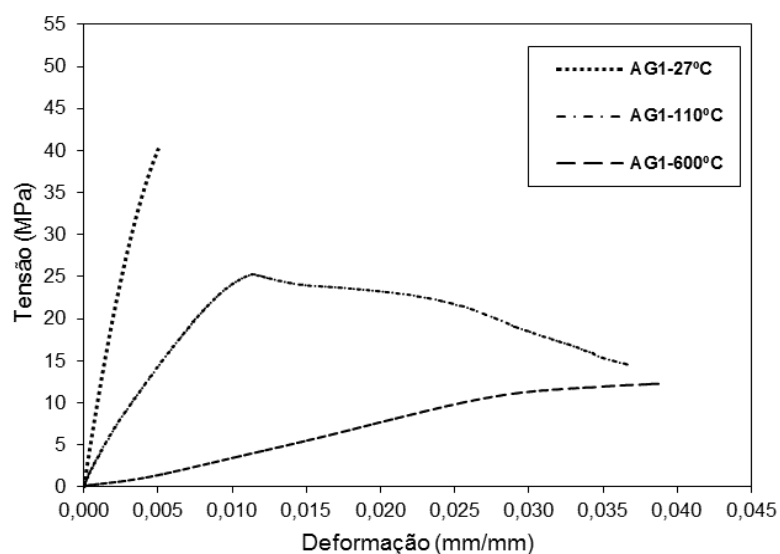


Figura 1: Curvas Tensão-deformação.

Os tratamentos térmicos atenuaram a fragilidade das matrizes o que pode ser observado na Figura 1, que ilustra como com o aumento da temperatura aumentou a deformação das matrizes, diminuindo conseqüentemente o módulo de elasticidade.

#### **Anexo IV: Propriedades físico-mecânicas das matrizes tratadas termicamente no ensaio de flexão.**

O comportamento frente a esforços de flexão das argamassas submetidas a tratamentos térmicos é mostrado na Tabela 2 e Figura 2, respectivamente. Assim com AG1 a matriz AG1-110°C manteve o modo de falha frágil. Já a AG1-600°C teve um comportamento de falha dúctil, com redução da carga máxima na ordem do 80% e aumento da deflexão máxima média, quando comparadas a estas propriedades de AG1. Este comportamento da matriz AG1-600°C é similar ao obtido para o ensaio de compressão.

Tabela 2: Propriedades mecânicas

Mistura	$\sigma_f$ (MPa)	% da Resistência inicial	$\delta_m$ (mm)
AG1-27°C	4,75±0,54	100	0,04±0,01
AG1-110°C	3,36±0,41	70	0,05±0,01
AG1-600°C	0,92±0,06	19	0,15±0,03

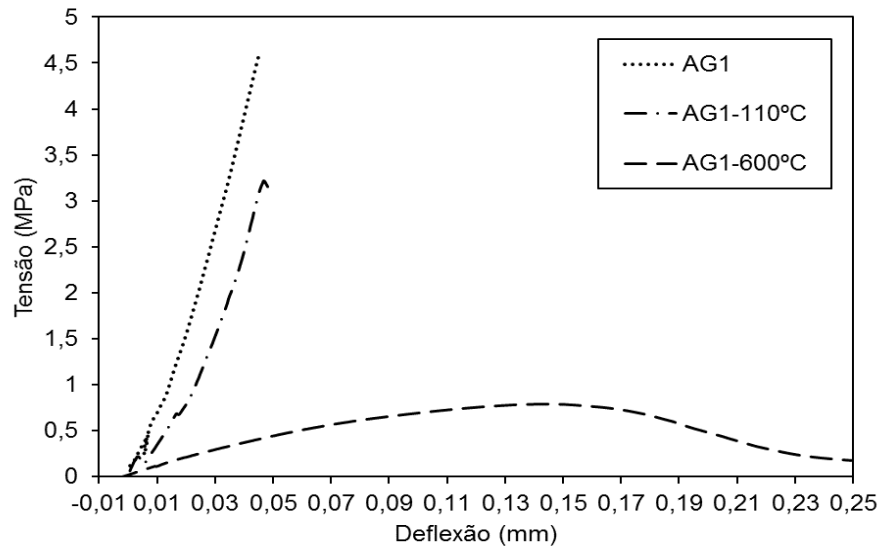


Figura 1: Curvas Tensão-deflexão.