

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

DESENVOLVIMENTO DE ARGAMASSA ÁLCALI-ATIVADA PARA UTILIZAÇÃO EM
SISTEMAS DE REPARO COM INCORPORAÇÃO DE CINZA AGROINDUSTRIAL

Samile Raiza Carvalho Matos

Salvador
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

DESENVOLVIMENTO DE ARGAMASSA ÁLCALI-ATIVADA PARA UTILIZAÇÃO EM
SISTEMAS DE REPARO COM INCORPORAÇÃO DE CINZA AGROINDUSTRIAL

Samile Raiza Carvalho Matos

Dissertação apresentada ao **PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM**
ENGENHARIA CIVIL como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM
ENGENHARIA CIVIL

Orientador: Prof. Dr. Francisco Santos Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Jardel Pereira Gonçalves.

Agência Financiadora: CAPES

Salvador

2018

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Carvalho Matos, Samile Raiza
/ Samile Raiza Carvalho Matos, Samile R Matos. --
Salvador, 2018.
159 f.

Orientador: Francisco Gabriel Santos Silva.

Coorientador: Jardel Pereira Gonçalves.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós Graduação em
Engenharia Civil) -- Universidade Federal da Bahia,
Escola Politécnica, 2018.

1. álcali ativação. 2. reparo de vigas. 3.
argamassa estrutural. 4. Análise térmica. II. Matos,
Samile R. I. Santos Silva, Francisco Gabriel. II.
Pereira Gonçalves, Jardel. III. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais José Humberto e Joanice.

FORMAÇÃO DO CANDIDATO

Engenheira Civil e Bacharel em Ciências Exatas e Tecnológicas, formada pela Universidade Federal do Recôncavo da Bahia nos anos de 2016 e 2013, respectivamente.

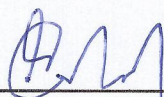
“Cada ponto de vista é a vista de um ponto e cada cabeça pensa a partir de onde os pés pisam” Leonardo Boff

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

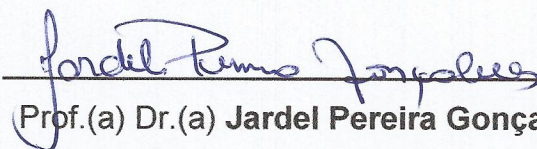
SAMILE RAIZA CARVALHO MATOS

APRESENTADA AO MESTRADO EM ENGENHARIA CIVIL, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, EM 28 DE FEVEREIRO DE 2018.

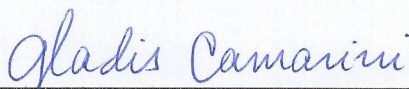
BANCA EXAMINADORA



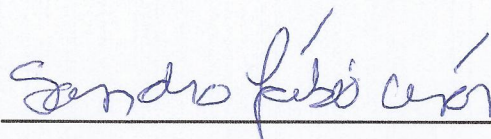
Prof.(a) Dr.(a) **Francisco Gabriel Santos Silva** Orientador
PPEC - UFBA



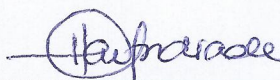
Prof.(a) Dr.(a) **Jardel Pereira Gonçalves**
Coorientador
PPEC - UFBA



Prof.(a) Dr.(a) **Gladis Camarini**
FEC - UNICAMP



Prof.(a) Dr.(a) **Sandro Fábio César**
PPEC - UFBA



Prof.(a) Dr.(a) **Heloysa Martins Carvalho Andrade**
CIENAM- UFBA

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e por ter permitido que eu chegasse até aqui.

Ao meu orientador, professor Francisco Gabriel, pela generosidade dos ensinamentos, confiança e compreensão, por pressionar quando necessário e ter a humanidade de respeitar as minhas limitações.

Ao meu coorientador, professor Jardel, que contribuiu de maneira fundamental para este trabalho, sempre propondo novas ideias e parcerias, pelos ensinamentos e motivação.

A minha família, em especial meus pais e minha irmã, pelo amor incondicional e apoio, vocês são minha maior motivação. Também ao meu namorado por ser meu porto seguro e me acolher nos momentos mais difíceis de angústias e desespero, me fortalecer e tornar o caminho mais leve. Sem eles eu jamais conseguiria.

As amizades construídas e fortalecidas ao longo desses dois anos, em especial a Milena e Otacísio pelo apoio mútuo, pelas risadas compartilhadas e momentos únicos vividos.

A professora Vanessa e toda equipe do CETA por ter permitido realização de ensaios no seu laboratório. Em especial, aos técnicos Paulo e Rita e aos alunos Jocó, José e João pelo acolhimento inicial e aos alunos Ana Rita e Vinicius pelo auxílio na realização de ensaios.

Agradeço também a todos do TIMOSHENKO, em especial ao técnico Maia pela amizade e apoio na realização dos ensaios. Aos ICs Carlos e João Antônio, que contribuíram de maneira fundamental no começo dessa pesquisa e aos colegas Otacísio, Bruno, Diego, Kamilla, Paloma, Dani Arcanjo e Rafael, que em momentos diferentes contribuíram de forma significativa e fundamental com essa conquista.

Ao professor Jo Dweck, professor Armando e toda equipe do LABAT pelo acolhimento durante os quatro dias e por colaborarem disponibilizando a estrutura necessária para a realização dos ensaios de calorimetria e NCDTA. A Rosangela por me acompanhar e disponibilizar os equipamentos do LABEST para realização de alguns ensaios.

A professora Heloysa e professor Raildo, pela colaboração com a infraestrutura necessária para realização dos ensaios de caracterização físico-química e mineralógica dos materiais, em especial Tatiane por realizar as análises de termo gravimetria e ajudar na correção das curvas e quantificação das fases.

As veteranas Camis, Dani Musse e Vanessa e a Guilhermino por dividirem suas experiências e pelos bons momentos vividos.

A Rodrigo pela generosidade de me apresentar o mundo dos materiais alcali-ativados.

Por fim, a agência de fomento, Capes, pela bolsa sem a qual seria impossível essa trajetória.

Agradeço, também, a todos aqueles que, de alguma maneira, me incentivaram e contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

No mercado já existe uma variedade de materiais destinados a manutenções corretivas em estruturas de concreto, mas todos estes apresentam suas limitações. Diante disso, faz-se necessário avançar os estudos em busca de novos materiais para reparos estruturais e os aglomerantes álcali-ativados têm se destacado neste sentido. Isto porque, eles têm apresentado propriedades adequadas para materiais de reparo como alta resistência mecânica, resistência à altas temperaturas, além do potencial para incorporar resíduos de outros setores, podendo ser mais viável ambientalmente e economicamente do que os materiais convencionais. Com isso, o objetivo do presente trabalho é produzir uma argamassa álcali-ativada (AAA) para reparo estrutural incorporando cinza agroindustrial. Para isto, foi feita a caracterização físico-química-mineralógica dos materiais, em seguida foram estabelecidos os traços de 4 aglomerantes variando apenas a relação molar CaO/SiO_2 (0; 0,10; 0,15; 0,20), a partir deles foram dosadas 12 argamassas, com diferentes porcentagens volumétricas de agregado (40%,50% e 60%), a fim de conhecer o desempenho mecânico em função dessas variáveis. Os aglomerantes foram avaliados por meio de TG/DTG/DTA, NCDTA e calorimetria a fim de conhecer as fases formadas e a interferência da presença da cinza na matriz álcali-ativada e do método de preparo. Por fim, foram feitos reparos estruturais em vigas de concreto armado com argamassa álcali-ativada para avaliar o desempenho mecânico por meio do ensaio de flexão. Com isso, concluiu-se que, em função da trabalhabilidade, as argamassas com 40% de agregado são as que apresentam melhor desempenho como material de reparo. A presença da cinza influencia significativamente na resistência a compressão. Por meio da calorimetria e do NCDTA, notou-se que a presença da cinza reduz a cinética da reação e retarda o surgimento da fase de polimerização. Além disso, da TG pode-se notar que o método de mistura não interfere nas fases formadas, apesar de influenciar na trabalhabilidade do material. Já a presença das cinzas provoca o surgimento de uma fase na faixa do carbonato de cálcio e do gel N-A-S-H. Por fim, as argamassas com 40% de agregado e relação CaO/SiO_2 igual a 0 e 0,2 foram capazes de reconstituir, respectivamente, 91,37% e 96,91% da resistência média das vigas de referência, sendo que os sistemas de reparo com cinza apresentaram maior rigidez e menor número médio de fissuras que as vigas reparadas com a argamassa sem cinza.

Palavras chaves: álcali ativação, reparo de vigas, argamassa estrutural

DEVELOPMENT OF ALKALI ACTIVATED MORTAR FOR USE IN REPAIR
SYSTEMS WITH INCORPORATION OF AGROINDUSTRIAL GRAY

ABSTRACT

There is already a variety of materials for corrective maintenance on concrete structures, but all of them have their limitations. Therefore, it is necessary to advance the studies in search of new materials for structural repairs and the alkali-activated binders have stood out in this sense. This is because, they have presented suitable properties for repair materials such as high mechanical strength, high temperature resistance, and the potential to incorporate waste from other sectors, and may be more environmentally and economically feasible than conventional materials. With this, the objective of this work is to produce an activated alkali (AAA) mortar for structural repair incorporating agroindustry ash. For this, the physio-chemical-mineralogical characterization of the materials was made, then the 4-binder trait was established, varying only the CaO / SiO₂ molar ratio (0; 0.10, 0.15; 0.20) from them 12 mortars were dosed, varying only the volumetric percentage of aggregate (40%, 50% and 60%) to know the mean performance as a function of these variables. The binders were evaluated by means of TG / DTG / DTA, NCDTA and calorimetry to know the phases formed and the interference of the presence of ash in the activated alkali matrix and the method of preparation. Finally, structural repairs were made on reinforced concrete beams with activated alkali mortar to evaluate the mechanical performance through the flexion test. As a result, it was concluded that because of the workability the mortar with 40% aggregate performance as repair material. The presence of ash significantly influences the compressive strength. By means of the calorimetry and the NCDTA, it was noticed that the presence of ash reduces the kinetics of the reaction and delays the appearance of the polymerization phase. In addition, TG can be noted that the mixing method does not interfere in the formed phases, despite influencing the workability of the material. However, the presence of ash causes a phase to appear in the calcium carbonate and N-A-S-H gel phases. Finally, mortars with 40% aggregate and CaO/SiO₂ ratio equal to 0 and 0.2 were able to reconstitute, respectively, 91.37% and 96.91% of the average resistance of the reference beams. of repair with ash presented higher stiffness and a lower average number of cracks than the beams repaired with non-gray mortar.

Keywords: alkali activation, repair beans, structural mortar.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	JUSTIFICATIVA	3
1.2	OBJETIVOS.....	4
1.2.1	OBJETIVO GERAL	4
1.2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	4
1.4	DELIMITAÇÕES DA PESQUISA	5
2	<u>CONSIDERAÇÕES SOBRE REPAROS EM ESTRUTURAS DE CONCRETO ARMADO</u>	7
2.1	MATERIAIS DE REPARO	8
2.1.1	MATERIAIS DE REPARO DE BASE INORGÂNICA	9
2.1.2	MATERIAIS DE REPARO DE BASE ORGÂNICA	9
2.1.3	MATERIAIS DE REPARO DE BASE MISTA	10
2.2	RECOMENDAÇÕES PARA UM MATERIAL DE REPARO	11
3	<u>AGLOMERANTE ÁLCALI-ATIVADO</u>	14
3.1	CONTEXTUALIZAÇÃO	14
3.2	SÍNTESE DE AGLOMERANTES ÁLCALI-ATIVADOS	19
3.2.1	PROCESSO	19
3.2.2	RELAÇÕES MOLARES.....	21
3.2.3	PRESENÇA DO CaO NA MATRIZ ÁLCALI-ATIVADA.	22
3.3	ANÁLISES TÉRMICAS DE ÁLCALI-ATIVADOS	23
3.3.1	CALORIMETRIA	23
3.3.2	TERMOGRAVIMETRIA.....	26
3.4	PRECURSORES	29
3.4.1	METACAULIM	30
3.5	ATIVADORES ALCALINOS.....	31
3.5.1	SILICATO DE SÓDIO.....	32
3.6	AGLOMERANTE ÁLCALI-ATIVADO VANTAGENS AMBIENTAIS	34
3.7	ARGAMASSAS ÁLCALI-ATIVADAS	35
3.7.1	CURA DAS ARGAMASSAS ÁLCALI-ATIVADAS.....	37
3.7.2	- DOSAGEM DAS ARGAMASSAS ÁLCALI-ATIVADAS	37
3.7.3	MATERIAL DE REPARO DE BASE ÁLCALI-ATIVADA.....	39
4	<u>PROGRAMA EXPERIMENTAL.....</u>	43

4.1	DELINEAMENTO DA PESQUISA.....	43
4.2	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO	45
4.2.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DO AGLOMERANTE.....	45
4.2.2	CARACTERIZAÇÃO DOS AGREGADOS	50
4.2.3	CARACTERIZAÇÃO DO AÇO.....	52
4.3	MATERIAIS	52
4.3.1	HIDRÓXIDO DE SÓDIO	52
4.3.2	ÁGUA	53
4.3.3	SÍLICA ATIVA.....	53
4.3.4	CINZA AGROINDUSTRIAL.....	55
4.3.5	METACAULIM	58
4.3.6	AGREGADO MIÚDO	61
4.3.7	AGREGADO GRAÚDO	62
4.3.8	AÇO	62
4.3.9	CIMENTO	63
5	<u>ETAPA 1- FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO AGLOMERANTE ÁLCALI-ATIVADO.....</u>	64
5.1	MÉTODO.....	64
5.1.1	FORMULAÇÃO DOS AGLOMERANTES	64
5.1.2	ANÁLISE TÉRMICA.....	67
5.1.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	71
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	73
5.2.1	ASPECTOS VISUAIS	73
5.2.2	ANÁLISE DE CALOR	74
5.2.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	81
5.3	CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO.....	88
6	<u>ETAPA 2- ESTUDO EXPLORATÓRIO DE DOSAGEM DA ARGAMASSA ÁLCALI ATIVADA.....</u>	89
6.1	MÉTODO.....	89
6.1.1	DEFINIÇÃO DAS RELAÇÕES MOLARES.....	89
6.1.2	CÁLCULO DO TRAÇO DAS ARGAMASSAS.....	90
6.1.3	PRODUÇÃO DAS ARGAMASSAS ÁLCALI-ATIVADAS.....	96
6.1.4	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	98
6.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	100
6.2.1	ASPECTO VISUAL.....	100

6.2.2	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	102
6.3	CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO.....	115
7	<u>ETAPA 3- AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO SISTEMA DE REPARO ÁLCALI-ATIVADO.....</u>	<u>117</u>
7.1	PRODUÇÃO DAS VIGAS DE CONCRETO ARMADO.....	117
7.2	ENSAIO DE FLEXÃO DE TRÊS PONTOS EM VIGAS	119
7.2.1	ENSAIO EM VIGAS DE REFERÊNCIA.....	120
7.2.2	TRATAMENTO DA VIGA	121
7.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	124
7.3.1	CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO.....	124
7.3.2	ENSAIO DE FLEXÃO DE TRÊS PONTOS	125
7.3.3	ANÁLISE DAS FISSURAS.....	134
7.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO.....	146
8	<u>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</u>	<u>147</u>
8.1	CONCLUSÕES.....	147
8.2	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	148
	<u>REFERÊNCIAS.....</u>	<u>149</u>
	<u>APÊNDICE A- CARACTERIZAÇÃO FÍSICOQUÍMICA DOS MATERIAIS.....</u>	<u>158</u>

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1. Propriedades mecânicas dos materiais de reparo.	12
Tabela 2. Níveis mínimos para propriedades das argamassas de reparo.	12
Tabela 3. Razões molares entre os reagentes da mistura propostos por Davidovits e Goldoni.....	22
Tabela 4- Calorimetria- Surgimento do pico III referente a geopolimerização.....	24
Tabela 5. Resumo das técnicas e equipamentos utilizados na metodologia.	46
Tabela 6- Composição química de óxidos da Cinza (% em massa).	54
Tabela 7- Composição química de óxidos da Sílica Ativa (% em massa).....	57
Tabela 8- Composição química de óxidos do metacaulim (% em massa).	60
Tabela 9 Caracterização do agregado miúdo.....	62
Tabela 10 Caracterização do agregado graúdo.	62
Tabela 11 Ensaio de resistência à tração das barras de aço.	63
Tabela 12- Caracterização do cimento Portland CPV ARI.	63
Tabela 13 - Razões molares propostas na literatura.....	65
Tabela 14- Traço unitário em massa dos aglomerantes.	66
Tabela 15. Relações molares dos aglomerantes.	66
Tabela 16- Dosagem das amostras analisadas através do NCDTA- Volume constante.	69
Tabela 17- Porcentagens de massa obtidas no TG das matérias primas.	81
Tabela 18- Dados em base a massa inicial de cada matéria prima.	81
Tabela 19- Porcentagens mássicas dos sólidos presentes nas pastas.	82
Tabela 20- Dados m base a massa inicial da termogravimetria da amostra AAC20_0H	83
Tabela 21- Dados em base à massa calcinada da amostra AAC20_0H.....	83
Tabela 22- Dados em base à massa calcinada do metacaulim presente na pasta...83	83
Tabela 23- Dados em base a massa calcinada inicial do metacaulim.	83
Tabela 24- Percentual das fases em base a massa calcinada inicial do metacaulim.	84
Tabela 25- Percentual de fases descontando o percentual de perdas de cada matéria prima.	84
Tabela 26-Resumo das fases presentes nos aglomerantes.	87

Tabela 27. Relações molares das argamassas produzidas.	90
Tabela 28. Declaração de constantes e variáveis.	90
Tabela 29. Dados de entrada para a formulação das argamassas.	92
Tabela 30. Dados de saída do procedimento de formulação das argamassas.	93
Tabela 31. Dados finais de saída do procedimento de formulação. Exemplo de dosagem em massa e em volume.	93
Tabela 32. Dosagem mássica das 12 argamassas.	94
Tabela 33. Dosagem volumétrica das 12 argamassas.	94
Tabela 34. Razões mássicas entre os materiais das 12 argamassas.	95
Tabela 35. Razões volumétricas entre os materiais das 12 argamassas.	95
Tabela 36- Dados de resistência a compressão- Dados tratados.	103
Tabela 37. Resultados de resistência à tração na flexão.	108
Tabela 38- Análise de variância- Resistencia a compressão, CaO/SiO_2 , idade, porcentagem de agregado (PVA).	113
Tabela 39- Análise de variância- Resistência à tração na flexão, CaO/SiO_2 , idade, porcentagem de agregado(PVA).	114
Tabela 40. Traço unitário e em massa do concreto.	119
Tabela 41. Resistência à compressão axial do concreto	124
Tabela 42. Resistência à tração por compressão diametral do concreto.	124
Tabela 43- Deslocamento, tensão e módulo elástico experimental-Ensaio de flexão 3 pontos.	131
Tabela 44- Tabela de análise de variância- ANOVA-deslocamento.	134
Tabela 45- Tabela de análise de variância- ANOVA-tensão de limite de proporcionalidade.	134
Tabela 46- Tabela de análise de variância- ANOVA-tensão de limite de proporcionalidade.	134
Tabela 47- Análise de fissuras nas vigas.	145
Tabela 48- Análise de variância-Número de fissuras nas vigas. ANOVA	145

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1- Requisitos gerais de materiais destinados ao reparo localizado de estruturas.	13
Quadro 2. Histórico bibliográfico de alguns acontecimentos importantes envolvendo os aglomerantes álcali-ativados até 1995.	14
Quadro 3- Resumo de algumas termogravimetrias já feitas em pastas álcali-ativadas.	27

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1- Representação Esquemática dos tipos de materiais de acordo com a família química.....	8
Figura 2. Esquema das estruturas moleculares de polissialatos.....	17
Figura 3- Representação dos teores de Ca e Al nos geopolímero, cimentos Portland e outros cimentos adaptação de Provis e van Deventer (2009).	19
Figura 4- Resistência mecânica durante o processo de geopolimerização.....	20
Figura 5. Modelo conceitual da reação de geopolimerização.....	21
Figura 6-Esquema de cinética de reação para geopolímero a base de metacaulim álcali-ativados por NaOH por calorimetria isotérmica.....	24
Figura 7- Curvas de DTG de pastas álcali-ativadas com -100% de escória (42,56% CaO; 33,8%SiO ₂ e 13,68% Al ₂ O ₃).	28
Figura 8- Curvas de DTG de pastas álcali-ativadas com -100% de cinza volante (<0,1% CaO; 62,93 %SiO ₂ e 24,91% Al ₂ O ₃).	29
Figura 9.Estrutura da caulinita.....	31
Figura 10- Porcentagem de conversão de sílica amorfa em função do tempo e da temperatura.	34
Figura 11-Espécies geopoliméricas desenvolvidas e quais aplicações	36
Figura 12. Programa experimental.	43
Figura 13- Caracterização das matérias primas.....	45
Figura 14. Picnômetro para medição da massa específica.	47
Figura 15. Granulômetro à laser.....	48
Figura 16. Analisador simultâneo para análises termogravimétricas.	49
Figura 17. Espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva.	49
Figura 18- Hidróxido de sódio em escamas.	52
Figura 19- Sílica ativa.....	53
Figura 20 Análise granulométrica da Sílica Ativa.	53
Figura 21- TG/DTG da sílica ativa.....	54
Figura 22- Difratoograma da sílica ativa.....	55
Figura 23. Frações granulométrica do resíduo agroindustrial.	56
Figura 24 Análise granulométrica da cinza.....	56
Figura 25. Curvas de TG/DTG da cinza.	56

Figura 26- Difratoograma da cinza agroindustrial.....	58
Figura 27-Amostra de Metacaulim HP ULTRA do fabricante Metacaulim do Brasil. .	59
Figura 28 Análise granulométrica do Metacaulim.....	59
Figura 29. Curvas de TG/DTG do metacaulim.	60
Figura 30-Difratoograma do metacaulim.	61
Figura 31. Distribuição granulométrica do agregado miúdo utilizado.	61
Figura 32 Curva granulométrica do agregado graúdo.....	62
Figura 33- Fluxograma da etapa 1.	64
Figura 34- Esquema do aparelho de NCDTA.....	67
Figura 35- Ensaio de NCDTA- termistores e amostras.	68
Figura 36- (a) Calorímetro Calmetrix (b) canais porta amostra.	71
Figura 37- Aglomerantes álcali-ativados. (a) AA0C0H (b) AA0C2H.....	74
Figura 38- Curvas de NCDTA originais para as amostras- Tempo de descanso da solução.....	75
Figura 39- Curvas de NCDTA normalizadas para as amostras-Tempo de descanso da solução.....	76
Figura 40- Curvas de calor NCDTA acumulado das amostras- Presença da cinza ..	77
Figura 41- Curvas de NCDTA originais para as amostras- Presença da cinza.	79
Figura 42- Curvas de NCDTA normalizadas para as amostras- Presença da cinza. 79	
Figura 43- Curvas de calor NCDTA acumulado das amostras- Presença da cinza. .80	
Figura 44- Calorimetria dos aglomerantes AA0C-0H e AA15-0H, sistema a 27°C. ..80	
Figura 45- TG/DTG/DTA- Avaliação do tempo de descanso da solução ativadora...85	
Figura 46- Quantificação das fases presentes nos aglomerantes AA0H_0H e AAOH_2H.....	85
Figura 47- Análises térmicas- TG/DTG/DTA- Avaliação da presença da cinza.....	86
Figura 48- Quantificação das fases dos aglomerantes com cinza.	87
Figura 49- Esquema do método da ETAPA 1.	89
Figura 50. Produção do silicato: (a) solução de hidróxido de sódio (b) temperatura da solução alcalina (71,1°C) imediatamente após adicionar a sílica ativa; (c) produção do silicato de sódio; (d) temperatura da solução alcalina (87,2°C) imediatamente após adicionar a sílica ativa.	96
Figura 51. (a) silicato de sódio produzido 10 minutos após a dissolução do NaOH; (b) preparo da argamassa geopoliméricas em argamassadeira; (c) moldagem das	

argamassas geopoliméricas em fôrmas prismáticas e (d) corpos de prova prismáticos.	97
Figura 52. Cura das argamassas.	98
Figura 53. Ensaio de tração na flexão e compressão, máquina de testes Contenco HD-20T. (a) ensaio de resistência tração na flexão. (b) corpos de prova rompidos (c) ensaio de compressão.	99
Figura 54. Aspecto visual das argamassas com diferentes teores de agregado-estado fresco	101
Figura 55- Aspecto visual das argamassas com diferentes teores de agregado- estado endurecido.....	101
Figura 56. Resistência à compressão- Dados tratados.....	103
Figura 57- Variação percentual da resistência a compressão das argamassas.....	104
Figura 58. Gráficos de resistência à compressão para cada tipo de aglomerante. .	105
Figura 59. Gráficos de resistência à compressão para cada volume de agregado.	106
Figura 60- Resistência à tração na flexão.	108
Figura 61- Variação percentual da resistência à tração na flexão das argamassas.	109
Figura 62. Gráficos de resistência à tração na flexão para cada tipo de aglomerante.	111
Figura 63. Gráficos de resistência à tração na flexão para cada teor de agregado.	112
Figura 64- Gráfico de Pareto gerado pelo Minitab®- Resistência à compressão....	113
Figura 65- Gráfico de Pareto gerado pelo Minitab®- Resistência à tração na flexão.	115
Figura 66- Fluxograma da metodologia da etapa 3.....	117
Figura 67- Detalhamento da armação da viga de concreto armado.....	118
Figura 68. Representação esquemática da forma utilizada para produção das vigas.	118
Figura 69. Fôrma confeccionada para produção das vigas.....	119
Figura 70. Ensaio de flexão de 3 pontos utilizando a prensa Instron® HDX 1000. ...	120
Figura 71- Diagrama de esforço cortante e de momento fletor das vigas.	121
Figura 72- Remoção da região de maior solicitação da viga.....	122
Figura 73- Reconstituição das vigas de concreto armado com argamassa álcali-ativada.....	123
Figura 74- Curvas do ensaio de flexão nas vigas de referência.....	125

Figura 75- Curvas do ensaio de flexão nas vigas fissuras.	125
Figura 76- Curvas do ensaio de flexão nas vigas reconstituídas com AA0C.	126
Figura 77- Curvas do ensaio de flexão nas vigas reconstituídas com AA20C.	127
Figura 78- Curva de tensão/deslocamento-Viga 1, antes e depois do reparo.....	127
Figura 79- Curva de tensão/deslocamento-Viga 2, antes e depois do reparo.....	128
Figura 80- Curva de tensão/deslocamento-Viga 3, antes e depois do reparo.....	129
Figura 81- Curva de tensão/deslocamento-Viga 4, antes e depois do reparo.....	129
Figura 82- Curva de tensão/deslocamento-Viga 5, antes e depois do reparo.....	130
Figura 83- Curva de tensão/deslocamento-Viga 6, antes e depois do reparo.....	130
Figura 84- Deslocamento correspondente a tensão limite de proporcionalidade das vigas.....	131
Figura 85- Tensão limite de proporcionalidade das vigas de referência, vigas reparadas com AAC0 e com AAC20.	132
Figura 86- Módulo de elasticidade experimental das vigas de referência, vigas reparadas com AAC0 e com AAC20.	133
Figura 87- Mapeamento de fissuras na viga 1 de referência. (a) foto da viga. (b) esquema das fissuras.	135
Figura 88- Mapeamento de fissuras na viga 2 de referência. (a) foto da viga. (b) esquema das fissuras.	135
Figura 89- Mapeamento de fissuras na viga 2 de referência. (a) foto da viga. (b) esquema das fissuras.	136
Figura 90- Viga V1- reconstituída com argamassa AAC0.	137
Figura 91- Mapeamento de fissuras da viga V1_AACO após a reconstituição.	137
Figura 92- Viga V2- reconstituída com argamassa AAC0.	138
Figura 93- Mapeamento de fissuras da viga V2_AACO após a reconstituição.....	139
Figura 94- Viga V3- reconstituída com argamassa AAC0.	140
Figura 95- Mapeamento de fissuras da viga V3_AACO após a reconstituição.	140
Figura 96- Viga V4- reconstituída com argamassa AAC20.	141
Figura 97- Mapeamento de fissuras da viga V4_AAC2O após a reconstituição.	142
Figura 98- Viga V5- reconstituída com argamassa AAC20.	142
Figura 99- Mapeamento de fissuras da viga V5_AAC2O após a reconstituição.	143
Figura 100- Viga V6- reconstituída com argamassa AAC20.	144
Figura 101- Mapeamento de fissuras da viga V5_AAC2O após a reconstituição. ..	144

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI	American Concrete Institute
Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio (alumina)
AlO ₄	Tetraedros de alumínio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio ou portlandita
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
cm ³	Centímetro cúbico
CO ₂	Dióxido de carbono
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado (3CaO.2SiO ₂ .3H ₂ O).
DRX	Difratômetro de Raio X
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro III (hematita)
H ₂ O	Água
KOH	Hidróxido de potássio
MgO	Óxido de magnésio
MPa	Mega Pascal
MOL	Quantidade de matéria
NaOH	Hidróxido de sódio
Na ₂ O	Óxido de sódio
NCDTA	<i>Non Conventional Diferencial Analyse</i>
O ₂	Oxigênio
PVA	Poliacetato de vinila
SiO ₃	Trióxido de silício
SiO ₄	Tetraedro de silício
SiO ₂	Dióxido de silício
TG	Termogravimetria
°C	Grau Celsius
ρ	Densidade do material

1 INTRODUÇÃO

A durabilidade das edificações é um assunto de grande interesse para a indústria da construção civil. Sendo que, evitar o aparecimento de manifestações patológicas, desenvolver e aprimorar metodologias de manutenção, principalmente em elementos estruturais, é um dos seus principais desafios. Dado o alto custo associado a esse sistema e a importante função dos elementos estruturais de garantir estabilidade e segurança ao usuário.

No caso das estruturas de concreto simples ou armado, são feitas manutenções, como reforços e reparos estruturais, a fim de tratar as manifestações patológicas e aumentar a vida útil da estrutura. Mas, a frequência de reparos e quantidade de insucessos nessas intervenções corretivas é um fator preocupante.

Este setor de reparos estruturais é um segmento da construção civil em nítido desenvolvimento e que utiliza argamassas especiais de alto custo, com elevado teor de cimento, polímeros e aditivos químicos que, em geral, melhoram as propriedades mecânicas e proporcionam uma melhor aderência ao substrato do concreto endurecido.

Já existe uma grande variedade destes produtos no mercado, como grautes, argamassas, caldas, concretos, mas de forma simplificada eles se concentram em três categorias, de base cimentícia, base em resinas e de base cimentícia com polímero modificado. Também conhecidas como cimentícia ou inorgânicas, polimérica e epoxídica ou orgânicas, e mistas, respectivamente.

Apesar desta variedade de produtos, cada um possui as suas limitações. E a falta de normas que padronizem a composição e as propriedades destes produtos faz com que o consumidor tenha dificuldade de escolher e aplicar a argamassa mais adequada para o seu problema. Silva Jr e Helene (2001) salientam que muitas vezes a recorrência dos problemas estruturais é decorrente da escolha aplicação inadequada destes materiais de reparo.

No Brasil, a técnica de intervenção corretiva mais utilizada é a de reparos localizados com argamassas à base de cimento modificadas com polímeros, e argamassas a base de resina epóxi. Um dos principais problemas destes materiais é a instabilidade mecânica e a deformabilidade diante de altas temperaturas e grandes variações térmicas (superior a 100°C) além de serem sensíveis à luz, pois são materiais de base polimérica orgânica (KORMANN, 2002; MIRZA *et al.*, 2014). Esta

instabilidade do material reduz a confiabilidade do desempenho e da durabilidade do sistema de reparo e traz um potencial risco de custo e segurança para o usuário.

Desde a década de 1970 que Davidovits começou a estudar um novo material, o geopolímero, que em 1998 começou a ser apontado como uma opção de material base para produtos de reparo. Este material, que também é conhecido como polímero inorgânico e aglomerante álcali-ativado é formado por ligações covalentes e estáveis de silício oxigênio e alumínio oxigênio (DAVIDOVITS, 1991) e por isso, tende a ser mais durável pouco deformável e a suportar altas temperaturas.

Estes materiais possuem grau de poli condensação maior que o dos de base cimentícia, portanto, possuem muitas propriedades avançadas, tais como, excelente resistência à compressão e adesão, durabilidade, melhor resistência a ácidos, alta resistência inicial, aderência, não se degrada com a luz ultravioleta e é quimicamente compatível com o concreto (BENCARDINO e CONDELLO, 2016; PHOONGERNKHAM *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2016). Diante disso, têm-se avançado os estudos relacionados ao seu emprego na construção civil.

Além disso, devido ao grande custo dos produtos de reparo epoxídicos e poliméricos, buscam-se materiais alternativos que sejam sustentáveis, com propriedades equivalentes ou superiores aos convencionais e de melhor viabilidade financeira para o reparo da estrutura. Sendo assim, o álcali-ativado apresenta-se como material de possível utilização nas argamassas para reparo das estruturas.

Outro fator favorável ao álcali-ativado é poder ser uma alternativa ao cimento Portland devido à alta resistência mecânica e as vantagens ambientais, pois possibilitam que resíduos industriais sejam aproveitados para gerar um novo material ligante, isento de calcário e argila, certificando uma aplicação mais favorável ambientalmente.

Por conta destas características proeminentes, vários trabalhos consideram o aglomerante álcali-ativado como um dos potenciais candidatos a ser utilizado como aglomerante complementar ao cimento Portland e como base para materiais de reparo de diversas áreas, como pavimentação e até ortopedia (FAN e ZHANG, 2016; DUAN *et al.*, 2016, ZHANG *et al.*, 2016; WAZIEN *et al.*, 2016a). No entanto, ainda são poucos trabalhos que tem relatado sobre materiais álcali-ativados para reparo de estrutura de concreto e ainda é necessário avançar os estudos sobre dosagens e propriedades destes materiais.

Neste contexto, este trabalho tem o propósito de desenvolver uma argamassa de reparo de base álcali-ativada, utilizando metacaulim como precursor de Al e Si, silicato de sódio alternativo ao comercial como ativador e investigando a interferência da adição de diferentes teores de uma cinza agroindustrial nas propriedades da matriz álcali-ativada.

1.1 Justificativa

No mercado existe uma variedade de argamassas de reparo de base epoxídica, polimérica e cimentícia que são largamente utilizadas para reparar danos em estruturas de concreto (lajes hidrelétricas, pavimentos, pilares, vigas). Mas, estes produtos possuem limitações uma vez que variações térmicas e temperaturas altas comprometem o seu desempenho mecânico e ocasionam alta deformabilidade no material (MIRZA, 2014).

Os materiais de reparo convencionais mais utilizados são de base epoxídica e polimérica e por serem sofisticados apresentam uma desvantagem relacionada ao seu alto custo de produção. Outro agravante é o fato de não possuírem uma metodologia de dosagem e uma normalização que possa padronizar a composição, produção e comportamento destes materiais.

Além disso, os materiais convencionais de reparo mais utilizados possuem polímeros orgânicos em sua composição e, por conta disso, são menos duráveis quando aplicados em zonas de exposição direta à luz, uma vez que esta tem ação deletéria para as cadeias poliméricas. Conseqüentemente, quando não observadas, essas limitações os materiais de reparo se tornam instáveis oferecendo riscos à estrutura e a segurança dos usuários.

Portanto, é de extrema importância o desenvolvimento e a utilização de um material de reparo que tenha desempenho satisfatório mesmo em condições adversas de temperatura, que não tenha sua vida útil reduzida quando exposto a luz ultravioleta. Portanto, segundo Dufka *et al.* (2016), é justificável aprofundar os estudos sobre outros materiais de reparo, de base álcali-ativada, que apresentem propriedades térmicas e mecânicas favoráveis ao seu uso em reparos de estruturas.

Além disso, de acordo com Provis (2017), ainda faltam métodos de dosagens para os materiais álcali-ativados, sendo assim, todo estudo experimental de formulação e caracterização desses materiais auxilia no levantamento de dados e colabora com a elaboração e aperfeiçoamento de métodos de dosagem.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Desenvolver uma argamassa álcali-ativada contendo cinza agroindustrial, com finalidade de uso para reparo estrutural em vigas de concreto armado.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Identificar e quantificar as fases presentes nos aglomerantes álcali-ativados produzidos, variando a relação molar CaO/SiO_2 (0, 0,1, 0,15 e 0,20) e o método de preparo da solução alcalina.
- Avaliar a influência da variação da relação molar CaO/SiO_2 no comportamento mecânico de argamassas álcali-ativadas com diferentes relações molares CaO/SiO_2 (0, 0,1, 0,15 e 0,20), variando em decorrência da adição de diferentes teores de cinza agroindustrial.
- Avaliar a influência da variação do volume de agregado (40%, 50% e 60%) no comportamento mecânico das argamassas álcali-ativadas.
- Avaliar o desempenho mecânico do sistema de reparo estrutural com argamassas álcali-ativadas por meio do ensaio de flexão de três pontos em vigas de concreto armado.

1.3 Estrutura do trabalho

Esta dissertação está dividida em nove capítulos da seguinte forma:

O primeiro capítulo (Introdução), traz uma contextualização do tema estudado, justificando a relevância e indicando os objetivos que a pesquisa busca atender, tendo em vista algumas delimitações.

O segundo e o terceiro capítulo trazem uma revisão sobre o tema estudado a fim de apresentar um referencial teórico que embase e permita o desenvolvimento da pesquisa. Sendo que, o segundo capítulo (Considerações sobre os materiais de reparo) traz uma abordagem sobre os reparos estruturais, abordando de forma breve os tipos de materiais, suas limitações e requisitos. Já o terceiro capítulo (Aglomerante Álcali-ativado) apresenta um breve histórico sobre o avanço dos materiais álcali-ativados, discorre sobre o processo de álcali-ativação, e introduz uma abordagem sobre as argamassas álcali-ativadas, suas propriedades e suas aplicações.

No quarto capítulo (Programa experimental), o programa experimental é apresentado, sendo este dividido em métodos e materiais. Em métodos é apresentado

programa experimental, suas etapas, os procedimentos e equipamentos utilizados. Já materiais são apresentados os materiais utilizados em todas as três etapas desta pesquisa. Este capítulo também traz os métodos e resultados da caracterização destes materiais.

O quinto capítulo (ETAPA1- Formulação e caracterização do aglomerante álcali-ativado) trata das análises de calor e termogravimétricas dos aglomerantes álcali-ativados desenvolvidos. Contém o detalhamento do procedimento experimental, os resultados e as considerações finais desta etapa, que inclui análise da presença da cinza na matriz e da variação do método de preparo do aglomerante álcali-ativado.

O sexto capítulo (ETAPA 2- Estudo exploratório de dosagem e escolha da argamassa álcali-ativada), corresponde a etapa de avaliação da influência da variação da relação CaO/SiO_2 e da porcentagem volumétrica de agregado nas propriedades da argamassa álcali-ativada. Contém o detalhamento do procedimento de cálculo utilizado para desenvolver as argamassas álcali-ativadas e os resultados desta etapa, que inclui análise visual, comportamento mecânico e análise estatística. Por fim, são apresentadas as considerações finais deste capítulo.

Já o sétimo capítulo (ETAPA 3- Avaliação do desempenho do sistema de reparo álcali-ativado) trata do reparo de vigas de concreto armado com as argamassas álcali-ativadas desenvolvidas. Contém o detalhamento do procedimento experimental, os resultados e as considerações finais desta etapa, que inclui análise de tensão, mapeamento de fissuras e análise estatística dos resultados.

Por fim, o oitavo capítulo traz as considerações finais que envolvem as conclusões deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

1.4 Delimitações da pesquisa

Algumas delimitações foram impostas a fim de possibilitar a executar do trabalho em tempo hábil, bem como a análise das propostas:

- Não será avaliado o efeito da temperatura de cura nos materiais.
- Serão desenvolvidos e avaliados aglomerantes utilizando metacaulim como precursor de Al e Si, e solução ativadora de NaOH e sílica ativa.
- As relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,6$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,25$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,9$ não foram objeto de estudo desta pesquisa e, portanto, foram mantidas constantes.

- A molaridade da solução alcalina ativadora foi mantida constante em todas as argamassas uma vez que não foi objeto de estudo.
- Foi utilizado apenas um método de preparo para as argamassas álcali-ativadas.

2 CONSIDERAÇÕES SOBRE REPAROS EM ESTRUTURAS DE CONCRETO ARMADO

As construções civis frequentemente necessitam de manutenção e reparos em suas estruturas devido à ação de agentes externos, problemas de execução, entre outros fatores, que provocam o aparecimento de manifestações patológicas. Estas manifestações constituem em sinais claros da necessidade de intervenção corretiva na estrutura a fim de assegurar a vida útil e o desempenho do sistema estrutural.

Para avaliar o dano em uma estrutura é necessário conhecer a origem do problema, o mecanismo e a causa do problema manifestado. Sendo que é comum adotar a origem como uma das fases da obra: concepção, projeto, execução e uso e operação. Já entre os mecanismos e as causas, uma série de fatores pode afetar o concreto (mecânico, físico, químico) e/ou a armadura (carbonatação, correntes parasitas, contaminantes corrosivos).

A fim de corrigir estes defeitos que afetam o desempenho da edificação e reduzem a vida útil são realizados reparos e reforços nos elementos estruturais. Segundo Andrade (1992) reparar uma estrutura de concreto consiste em reestabelecer as condições originais de segurança da estrutura, restaurando as características previstas no projeto, corrigindo possíveis erros de construção e conferindo durabilidade.

Este trabalho será focado nos reparos para elementos estruturais de concreto armado. Atualmente, já existem diversas técnicas e tipos de materiais de reparo que podem ser empregados. A escolha da melhor solução para a correção do problema vai depender dos mecanismos e causas da manifestação patológica, da exposição da estrutura e da exigência de solicitação do elemento a ser reparado (HELENE, 1992).

Apesar da variedade de técnicas e materiais que podem ser utilizados, a falta de regulamentação e informações sobre o desempenho dos materiais de reparo é destacada por Cusson e Mailvaganam (1996) como umas das causas de insucesso nos reparos das estruturas. No Brasil, outro fator importante que prejudica o controle dos sistemas de reparo é a falta de normas técnicas que tratem de recomendações de procedimentos de reparos, especificações e requisitos dos materiais a serem utilizados.

2.1 Materiais de reparo

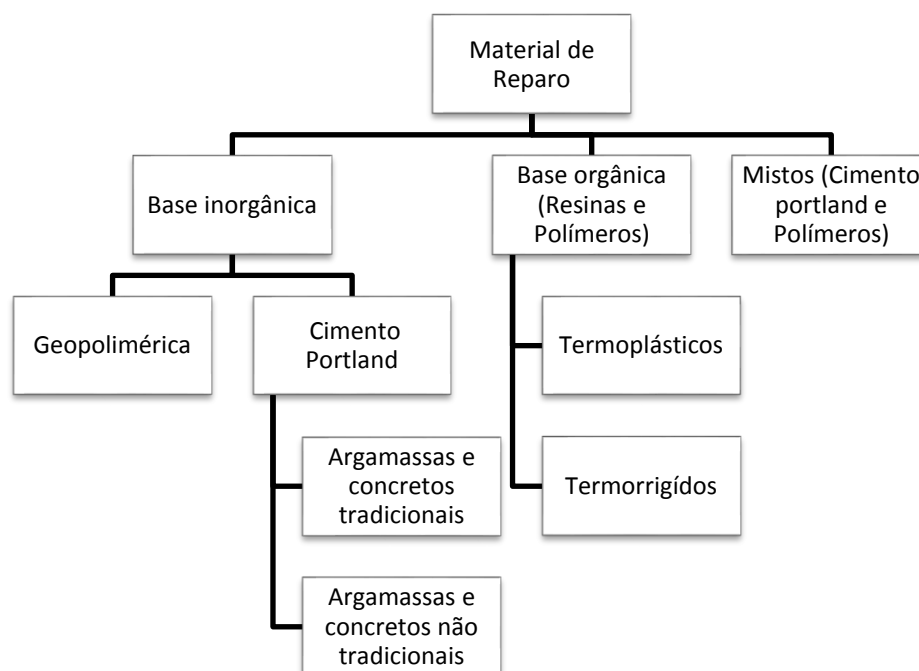
Segundo Kormann (2002), teoricamente, o concreto convencional seria o material de reparo mais indicado para realizar reparos em estruturas de concreto armado, por ser mais acessível quanto às características de custo e compatibilidade com os concretos já aplicados nas estruturas. Porém, devido às peculiaridades das áreas a serem reparadas surge à necessidade de materiais com características de desempenho melhores que as do concreto convencional, como altas resistências nas primeiras idades e características tixotrópicas que facilitem a aplicação. Ainda de acordo Kormann (2002), “estes materiais devem ser compatíveis com o concreto existente, mantendo algumas propriedades básicas como resistência à compressão axial, coeficiente de dilatação térmica e módulo de deformação, por exemplo”.

No mercado já existem diversas argamassas, *grautes*, caldas e concretos utilizados nas atividades de reparação de elementos estruturais em concreto armado. Estes materiais geralmente são de base cimentícia, polimérica ou de resina epoxídica e mais recentemente iniciaram os estudos de materiais de reparo de base alcali-ativada.

A

Figura 1 traz a representação esquemática dos tipos de materiais de reparo.

Figura 1- Representação Esquemática dos tipos de materiais de acordo com a família química.



Fonte: Adaptado (ANDRADE, 1992).

Para Andrade (1992) a classificação mais conhecida dos materiais de reparo é a que leva em consideração a família química dos produtos. Para ele, estas famílias podem ser agrupadas em família com base inorgânica (cimento), orgânica (polímero) e mista, de acordo com a

Figura 1.

2.1.1 Materiais de reparo de base inorgânica

Segundo Andrade (1992), os materiais de reparo de base inorgânica, tradicionalmente com cimento Portland em sua composição, são comercializados em forma de caldas, argamassas e concretos. Estes materiais apresentam alta aderência e são compatíveis com a matriz do concreto, por outro lado, apresentam uma propriedade indesejada para os sistemas de reparo que é a retração. Geralmente, estes materiais são utilizados para restaurar o meio alcalino, como uma porção danificada de concreto de cimento Portland, pois garante a passivação da armadura e evita a corrosão no elemento estrutural.

Os materiais inorgânicos de base não tradicionais geralmente são cimento Portland com adição de agente expensor, cimento aluminoso e cimento de etringita expandido com alto teor de C_3A (aluminato tricálcico: $3CaO \cdot Al_2O_3$). Estes materiais apresentam como propriedades vantajosas curto tempo de pega, que é muito importante para algumas aplicações, e alta resistência mecânica inicial. Também são utilizados para restaurar a passivação da armadura (ANDRADE, 1992).

Quanto aos materiais de reparo de base geopoliméricas ou álcali-ativadas, ainda existem poucos estudos sobre as suas propriedades. Mais à frente, na seção 3.7.3 deste trabalho, serão apresentados alguns desses estudos.

2.1.2 Materiais de reparo de base orgânica

Material de reparo de base orgânica engloba a classe dos materiais a base de polímeros e resinas (geralmente resinas poliméricas). Esta classe é subdividida de acordo com as propriedades da cadeia polimérica em termoplásticos e termorrígidos. Dentre os materiais termoplásticos, basicamente, tem-se os acrílicos, acrilamidas, estirenos, poliacetatos de viníla (PVA) e o estireno butadir (ANDRADE, 1992). Já dentre os termorrígidos, tem-se as resinas epóxi, poliuretano e resina poliéster. Estes materiais têm como propriedades principais a boa aderência e a baixa permeabilidade.

Por conta disso, são utilizados com a função de atuar como barreira à penetração de oxigênio, umidade e gás carbônico.

Sobre as argamassas poliméricas, Fernandes (2007) destaca como vantagens o fato delas possuírem alta resistência, elevada durabilidade, permeabilidade muito baixa e tempos de cura rápidos. Já Rocha (2012) diz que as argamassas poliméricas em contato com elementos metálicos desencadeiam reações de oxidação, sendo inapropriada em algumas situações pela demora ao mostrar-se consistente em grandes volumes, o que exige maior atenção quando da aplicação desta modalidade de argamassa nas proximidades das armaduras.

Sobre os materiais a base de resina epóxi, Fernandes (2007) e Kormann (2002) destacam como vantagens a baixa retração na cura; baixo nível de fluência sob carregamento; boa aderência à maioria dos materiais, alta resistência e dureza; boa resistência térmica; não formarem subprodutos, baixo ou nenhum material volátil no preparo; grande capacidade de mistura devido à baixa viscosidade e o fato de muitos tipos de resinas e agentes de cura estar disponível. Como desvantagens, Fernandes (2007) traz que este material é rígido e frágil; possui baixa resistência ao descascamento; requer medida e mistura dos componentes; demanda tempo e temperatura de cura; e certos componentes podem ser danosos à saúde.

Produtos à base de resina epóxi possuem boa aderência à maioria dos materiais e têm como vantagens não formarem subprodutos; possuem pequena contração durante a cura; boa estabilidade química; possuem alta resistência à compressão e à tração, sendo resistentes ao intemperismo, misturas e ataques ácidos e alcalinos (KORMANN, 2002).

No geral, estes materiais são os mais utilizados em sistemas de reparos por conta de suas vantagens. Mas um dos principais problemas destes materiais é a instabilidade mecânica e a deformabilidade diante de altas temperaturas e grandes variações térmicas, reduzindo a durabilidade do sistema de reparo, uma vez que são materiais poliméricos (KORMANN, 2002; MIRZA *et al.*, 2014). Esta instabilidade prejudica o desempenho e a durabilidade do sistema de reparo e pode representar risco e custo para o usuário.

2.1.3 Materiais de reparo de base mista

Segundo Andrade (1992), estes materiais de base mista são compostos por ligantes hidráulicos e orgânicos. É uma mistura de uma base cimentícia com uma base

polimérica, que agrega vantagens de cada um dos seus componentes, resultando em alta resistência a compressão e a flexão, baixa permeabilidade e alta aderência. Por conta disso, é utilizado com a função de atuar como barreira a penetração de agentes externos e como passivador das armaduras. Além disso, alguns destes materiais podem ser aplicados mesmo com o substrato molhado, sendo ideal para reparos em hidrelétricas, por exemplo (KORMANN, 2002).

2.2 Recomendações para um material de reparo

Um sistema de reparo é constituído do material de reparo e da sua interface com o substrato, a escolha adequada desse material vai depender do grau de dano da estrutura e da observação das propriedades dos materiais. Antes de realizar a escolha do material Kormann (2002) recomenda observar os critérios expostos no manual do ACI INTERNATIONAL de 1999.

Segundo Kormann (2002) o bom desempenho do sistema de reparo não depende apenas do material de reparo, mas principalmente de outros fatores, como condições de preparo superficial, mecanismo de aplicação e compatibilidade deste material com o substrato e o com o meio ambiente. As superfícies de ancoragem devem estar prontas para receber um ou mais materiais compostos que, inevitavelmente, irão diferir do concreto original.

Deve haver o equilíbrio das propriedades físicas, químicas, eletroquímicas e mecânicas e das dimensões entre o concreto a ser reparado e o material de reparo, tanto no estado fresco quanto no estado endurecido. A isso, dar-se o nome de compatibilidade entre material de reparo e substrato (KORMANN, 2002).

Um importante requisito a ser considerado na recuperação de uma superfície é o comportamento dimensional do material de reparo escolhido relativo em relação ao do concreto a ser reparado. Variações diferenciais em volume podem causar tensões internas no material endurecido e, por sua vez, o surgimento de fissuras, perda de capacidade de carga e outros defeitos que contribuirão para a deterioração da estrutura como um todo (KORMANN, 2002).

Para a execução do reparo, deve-se atentar quanto aos critérios específicos destinados a cada aplicação de acordo com as propriedades da argamassa a ser utilizada conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades mecânicas dos materiais de reparo.

Propriedades mecânicas	Argamassas cimentícia	Argamassas cimentícias com polímeros modificados	Argamassas a base de resinas
Resistência à compressão (MPa)	20-50	30-60	50-100
Resistência à tração (MPa)	2-5	5-10	10-15
Módulo de elasticidade na compressão (GPa)	20-30	15-25	10-20
Coefficiente de expansão térmica (°C)	10	10-20	25-30
Absorção de água (% por peso)	5-15	0,1-0,5	1-2
Temperatura máxima de serviço	>300	100-300	40-80

Fonte: (CUSSON e MAILVAGANAM, 1996).

Dentre dos níveis de classificação das propriedades, Silva Jr. & Helene (2001) sugere que as argamassas de reparo devam possuir os níveis mínimos de valores nas propriedades mais importantes, conforme citado na Tabela 2.

Tabela 2. Níveis mínimos para propriedades das argamassas de reparo.

Propriedades	Valor Mínimo
Resistência à compressão	10,0 MPa
Resistência à flexão	2,0 MPa
Resistência à tração	1,0 MPa
Módulo de deformação	5,0 MPa

Fonte: Silva Jr. & Helene (2001).

As argamassas de reparo devem ter interação e compatibilidade entre as suas propriedades e as do substrato, além disso, devem ser resistentes a tensões resultantes das modificações volumétricas de carga e de temperatura, para que não ocorram deteriorações prematuras e assim garantir a durabilidade do elemento. Silva Jr. & Helene (2001), reforçam que dentre das propriedades da argamassa de reparo é essencial considerar o módulo de elasticidade, retração e *creep*, para obter um bom desempenho do reparo ao longo de sua vida útil, pois as falhas dos reparos geralmente ocorrem nas fronteiras substrato/reparo, devido à combinação de fissuras, deformações térmicas diferenciais e cargas aplicadas. Portanto, para garantir a redução de falhas entre argamassa de reparo e o substrato deve-se entender quais materiais devem ser utilizados, observando o tipo de ambiente que a estrutura é exposta, levando em consideração a profundidade de recuperação.

Ao realizar um estudo sobre os requisitos e critérios para as argamassas de reparo, Peña (2004) verificou que as referências mais completas sobre o tema foram

publicadas nos Estados Unidos e na Europa, no qual as pesquisas declararam as dificuldades envolvidas em se conseguir critérios de desempenho adequados para os sistemas de reparos. Contudo, o Quadro 1, apresenta as primeiras referências existentes sobre requisitos para o bom desempenho de reparos na tentativa de definir um material para reparo localizado ideal.

Quadro 1- Requisitos gerais de materiais destinados ao reparo localizado de estruturas.

Propriedades	Relação do reparo (R) e substrato- concreto (C)
Retração	$R < C$
Coefficiente de Fluência (para reparos em compressão)	$R < C$
Coefficiente de Fluência (para reparos em tração)	$R > C$
Coefficiente de expansão térmica	$R = C$
Módulo de elasticidade e Coeficiente de Poisson	$R = C$
Resistência à tração, Desempenho à fadiga e adesão.	$R > C$
Porosidade e resistividade	$R = C$
Reatividade Química	$R < C$

Fonte: CUSSON e MAILVAGANAM, (1996).

Neste contexto, os reparos das estruturas de concreto necessitam atender a uma série de parâmetros para garantir uma aderência satisfatória, além de resistir a esforços e as condições ambientais que são expostas. No entanto, os materiais convencionais utilizados para os serviços de reparo em elementos estruturais ainda são de alto custo e muitas vezes não conseguem obter as características necessárias para tal aplicação e conseqüentemente o sistema de reparo não atinge a durabilidade necessária. Sendo assim, é necessário aprofundar os estudos em busca novas possibilidades de materiais para reparo estrutural, como os aglomerantes de matriz álcali-ativadas.

3 AGLOMERANTE ÁLCALI-ATIVADO

3.1 Contextualização

Pacheco-Torgal, Castro-Gomes e Jalali (2008) trazem um importante histórico dos eventos envolvendo os aglomerantes álcali-ativados no Quadro 2.

Quadro 2. Histórico bibliográfico de alguns acontecimentos importantes envolvendo os aglomerantes álcali-ativados até 1995.

Autor	Ano	Importância
Feret	1939	Escórias utilizadas como cimento.
Purdon	1940	Purden utiliza resíduo da indústria de produção de ferro, ou seja, escória de alto forno, com NaOH. Seus resultados o levaram a concluir que hidróxidos álcalis agiam como catalisadores.
Glukhovsky	1950-1969	O primeiro a investigar argamassas utilizadas na Roma Antiga e em construções egípcias. Concluiu que eram compostas de aluminossilicatos de cálcio hidratado (assim como o cimento Portland) e fases cristalinas de analcite, pedra natural que explicaria a durabilidade das construções. A partir disso, desenvolveu novas pastas denominadas solo-cimento, obtidas através de aluminossilicatos do solo e resíduos industriais altamente alcalinos. Dividiu e classificou os ativadores álcalis em 6 categorias. 1965 Primeira vez que foi mencionado o termo “cimento alcalino”.
Davidovits	1970-1979	Patente do termo “Geopolímero”. Desenvolve pastas obtidas pela álcali-ativação do Metacaulim, nomeados geopolímeros. De acordo com ele, ele foi capaz de ajustar o processo utilizado por romanos e egípcios. Para a designação química, ele sugeriu o termo polissialato, no qual sialato é uma abreviação para óxido de aluminossilicato. São polímeros porque polimerizam, condensam e endurecem a baixas temperaturas. Todavia, o prefixo geo os determina inorgânicos, rígidos, estáveis a altas temperaturas e não inflamáveis, sendo também chamados de polímeros inorgânicos.
Malinowski	1979	Estudo da durabilidade da reparação de antigas construções com cimento Portland, concluindo que após aproximadamente 10 anos o material estava desintegrado.
Forss	1983	F-cement (escória-álcali-superplastificante)
Davidovits e Sawyer	1985	Patente do cimento “Pyrament” obtido por álcali-ativação’
Malek. <i>et al.</i>	1986	Cimentos alcalinos de escória com resíduos de baixo nível radioativo.
Davidovits	1987	Comparação de concretos modernos e antigos.
Deja e Malolepsy	1989	Resistência à cloretos.
Wang e Scrivener	1995	Estudo da microestrutura de escórias álcali-ativadas.

Fonte: Adaptado ROY (1999 apud PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008).

Por meio desse recorte histórico feito por Pacheco-Torgal, Castro-Gomes e Jalali (2008) é possível notar diferentes terminologias sendo utilizadas para definir

este material. A variedade de nomenclaturas é um dos grandes empecilhos do estudo deste material. Os materiais referidos como geopolímeros foram também descritos na literatura acadêmica como polímeros minerais, polímeros inorgânicos, vidros de polímeros inorgânicos, cerâmicas ativadas alcalinamente, hidrocerâmica, e uma variedade de outros nomes (PROVIS E VAN DEVENTER, 2009). Por conta dessa variedade, torna-se confuso o processo de busca em plataformas acadêmicas e trabalhos importantes podem não ser revelados com uma busca por palavra chave (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009).

Basicamente, existem três terminologias que são mais utilizadas, aglomerante álcali-ativado, polímero inorgânico e geopolímero. No entanto, existem divergências quanto ao uso dessas nomenclaturas. Alguns autores defendem que estes termos podem ser utilizados como sinônimos e que o aglomerante álcali-ativado é um termo mais genérico, que engloba tanto o polímero inorgânico quanto o geopolímero, já outros, como o Davidovits, defendem que o geopolímero não é um subgrupo dos aglomerantes álcali-ativados e, portanto, não podem ser tratados como sinônimos. Ao longo desta revisão bibliográfica será utilizado o termo adotado pelo autor que for referenciado, no restante do trabalho o termo utilizado será aglomerante álcali-ativado por entender que é o termo que representa melhor o material estudado.

De acordo com Provis (2017) e Vassalo (2013) a ativação alcalina é o termo genérico dado à reação de um aluminossilicato sólido (precursor), em condições alcalinas (induzidas pelo ativador álcali), para produzir uma pasta endurecida baseada na combinação de fases, incluindo a aquosa. Provis (2017), diz ainda que 'geopolímero' é uma terminologia adicional que é frequentemente usada para esses materiais. Segundo ele, esse termo é usado amplamente (ainda que muito indiscriminadamente) para descrever aglomerantes álcali-ativados com pouco cálcio. Esses sistemas geralmente pertencem a um domínio da álcali-ativação e estão implicitamente incluídos na discussão.

Para com Pacheco-torgal, Castro-gomes e Jalali (2008), ainda que já tenham sido chamados cimentos álcali-ativados ou alcalinos, essa nomenclatura causa confusão com o próprio cimento Portland, o mais utilizado na construção civil nos últimos séculos. A nomenclatura não é exata também porque o cimento comum endurece em ambiente alcalino. Todavia, Pacheco-torgal, Castro-gomes e Jalali (2008) dizem que nem todas as pastas álcali-ativadas são geopolímeros, logo a

nomenclatura que ele considera adequada por ser mais abrangente é aglomerante álcali-ativado.

No entanto, os termos "geopolímero" e "polímero inorgânico" estão ganhando crescente destaque nas pesquisas do âmbito acadêmico e de acordo com a definição proposta por Provis e van Deventer (2009), é um material sólido e estável de aluminossilicatos formado por hidróxido alcalino ou por ativação de silicato alcalino de um precursor.

Originalmente, o geopolímero foi utilizado para denominar um material à prova de fogo alternativo aos polímeros orgânicos termorrígidos. Após vários incêndios catastróficos na França, entre 1970 e 1972, envolvendo plásticos orgânicos comuns, Joseph Davidovits, passou a buscar um material polimérico que não fosse inflamável, nem combustível, e dessa pesquisa iniciou os estudos com os polímeros inorgânicos (DAVIDOVITS, 1991, 2008), que foram fundamentais para a descoberta do material que ele chamou de geopolímero em 1979.

Segundo Davidovits (2015), o geopolímero pode ser considerado um contratipo dos polímeros orgânicos e, embora algumas propriedades se aproximem dos materiais cerâmicos, os geopolímeros são considerados uma nova classe de materiais. Davidovits (2015) diz ainda que os geopolímeros podem ser produzidos tanto por ativação alcalina como por ativação ácida.

Para Vickers, van Riessen e Rickard (2015) o geopolímero é um material *composto de precursor parcialmente reagido (geralmente metacaulim ou cinzas volantes)*, produtos sólidos da reação e poros. Parte do espaço dos poros é cheio com uma solução aquosa alcalina. Neste material, o produto sólido da reação é amorfo e composto de uma cadeia polimérica inorgânica (MAITLAND *et al.*, 2011).

Davidovits (1991) explica que os geopolímeros, na verdade, são polímeros inorgânicos constituídos por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados alternadamente pelo compartilhamento de átomos de oxigênio. Neste material, a presença dos íons positivos, tais como Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{+2} , Ba^{+2} , NH_4^+ , H_3O^+ , tem a função de balancear a carga negativa do ânion aluminato, no estado de coordenação IV $(\text{AlO})^{-5}$ tornar a estrutura mais estável (DAVIDOVITS, 1991).

Para Vassalo (2013), a composição química dos geopolímeros é similar à das zeólitas, embora demonstre possuir uma microestrutura amorfa, devido à velocidade de reação da geopolimerização. Já as zeólitas são constituídas por tetraedros de sílica e alumina ligados entre si por íons de oxigênio, assim como os geopolímeros, mas

possui uma reação lenta em fase aquosa abundante, que favorece a formação de cristais (CENTEIO, 2011).

Sabe-se que o mecanismo de formação do geopolímero envolve a dissolução de um ou mais materiais sólidos fonte de Al_2O_3 e SiO_2 , em uma solução alcalina ativadora. Após essa dissolução ocorre a policondensação e formação de uma rede tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 que, ligados alternadamente, compartilham todos os oxigênios dos vértices. (DAVIDOVITS, 1994 e SILVA; SAGOE-CRENSIL; SIRIVIVATNANON, 2007).



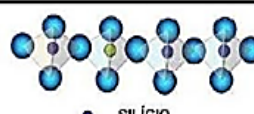
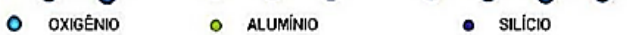
Davidovits (1994) convencionou a nomenclatura de “sialato” para classificar os geopolímeros e disse que esta rede tridimensional de tetraedros pode ser de três tipos, de acordo com o arranjo atômico: poli (sialato) ($-Si-O-Al-O-$), poli (sialato-siloxo) ($Si-O-Al-O-Si-O$) e poli(sialato-disiloxo) ($Si-O-Al-O-Si-O-Si-O$). Por conta disso, os geopolímeros também são conhecidos como polissialatos. O sialato é a abreviatura de silico-oxo-aluminato e uma proposta de nomenclatura para as estruturas dos geopolímero (DAVIDOVITS, 1991), conforme está representado Figura 2.

Os polissialatos são representados pela fórmula geral (Eq. 1) de modo a englobar os diversos tipos de arranjos estruturais dos geopolímeros (DAVIDOVITS, 1994).

$$Mn [- (SiO_2)_z - AlO_2]n \cdot wH_2O \quad \text{Eq. 2}$$

A letra M representa o cátion (elemento alcalino), n o grau de policondensação, z = 1, 2 ou 3 está relacionado com o tipo de arranjo dos silicatos com os aluminatos e descreve se é um polissialato (PS), poli (sialato-siloxo) (PSS) ou poli (sialato-disiloxo) (PSDS), e w é o teor de água do compósito (DAVIDOVITS, 1994).

Figura 2. Esquema das estruturas moleculares de polissialatos.

Designação	Poli-sialato	Poli-(sialato-siloxo)	Poli-(sialato-disiloxo)
Simbologia	PS	PSS	PSDS
Fórmula	$-Si-O-Al-$	$-Si-O-Al-O-Si-O-$	$-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-$
Si:Al	1	2	3
$SiO_2:Al_2O_3$	2	4	6
Representação do modelo			
			

Fonte: Adaptado Silva (2008).

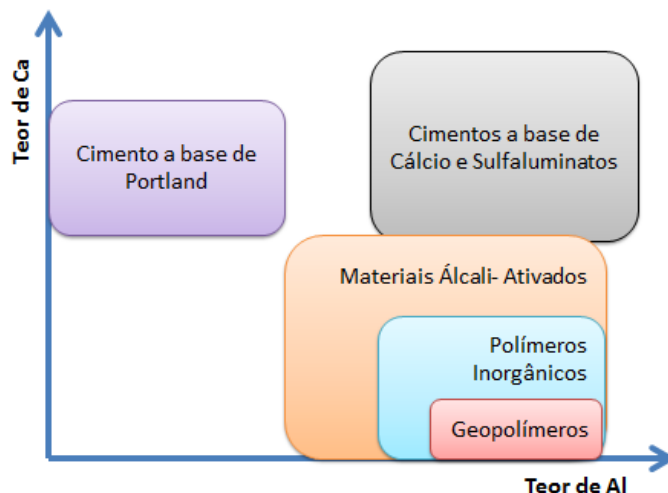
Há cerca de 30 anos, Davidovits introduziu essa nomenclatura "sialato" para descrever estruturas de aluminossilicato (GOLDONI, 2014). O tipo de ligação Si-O-Al

foi designado uma ligação de sialato, e Si-O-Si uma ligação siloxo. Silva (2008) ressalta que a nomenclatura destes polissialatos admite que as ligações entre o silício e o alumínio ocorrem sempre com uma ponte de oxigênio e que as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ admitem apenas valores inteiros de acordo com o tipo de polissialato, ou seja, para $z=1$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$; $z=2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4$ e $z=3$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$. Isto proporcionou um meio para descrever a composição de geopolímeros de acordo com a sua relação Si/Al, com uma proporção de 1,0 sendo um poli (sialato), sendo 2,0 um poli (sialato-siloxo) e 3,0 um poli (sialato-disiloxo) (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009; SILVA, 2008).

Mas, como relata Provis e van Deventer (2009), infelizmente, o termo "sialato" já estava em uso (desde a década de 1950) para descrever qualquer um dos sais do ácido siálico (monossacárido de nove carbonos e um componente importante de vários sistemas bioquímicos dentro do corpo humano). Além disso, Provis e van Deventer (2009), relatam que este sistema de nomenclatura não é o ideal pois parte de certos aspectos da estrutura geopolimérica que não correspondem à realidade: fornece uma descrição unidimensional de uma rede tridimensional e descreve apenas as razões Si/Al inteiras ($z=1, 2$ ou 3).

Shi *et al.* (2006) afirmam que os geopolímeros são um subconjunto da classe mais ampla de ligantes ativados alcalinamente. Na Figura 3 é possível observar que os geopolímeros fazem parte da família álcali-ativada de materiais cimentícios, caracterizada por baixo teor de cálcio (PROVIS, 2013). O cálcio, em uma concentração de aproximadamente 3% da massa, atua nos geopolímeros como um acelerador de pega e permite que a cura do geopolímero ocorra à temperatura ambiente (TEMUJIN *et al.*, 2009).

Figura 3- Representação dos teores de Ca e Al nos geopolímero, cimentos Portland e outros cimentos adaptação de Provis e van Deventer (2009).



Fonte: Vickers, van Riessen e Rickard (2015)

A característica definidora de um geopolímero é que a fase de ligação compreende um gel de aluminossilicatos alcalino, com alumínio e silício ligados numa estrutura de gel tetraédrico tridimensional é relativamente resistente à dissolução em água (MACKENZIE 2003; REES *et al.*, 2007). Além disso, para Pacheco-torgal, Castro-gomes e Jalali (2008) o termo geopolímero deve ser usado somente no caso de identificação de zeólitas com características amorfas a semicristalinas. Já Davidovits (2015) defende que diferente dos aglomerantes álcali-ativados, os geopolímero são polímeros, sendo esta a principal diferença entre os materiais.

Em termos físicos, os ligantes obtidos por álcali-ativação, compreendem fundamentalmente duas etapas, uma de dissolução da sílica e alumina da matéria-prima, quando misturada com uma solução alcalina (ativador) e outra de policondensação e endurecimento dos produtos de reação numa estrutura polimérica.

3.2 Síntese de aglomerantes álcali-ativados

3.2.1 Processo

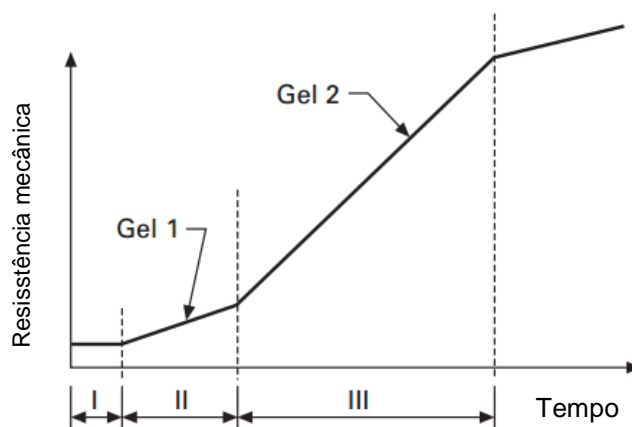
A geopolimerização trata-se de uma reação exotérmica ocasionada pela policondensação das espécies dissolvidas na matriz (DAVIDOVITS, 2015). Segundo Duxson *et al.* (2007) e Goldini (2014) este mecanismo de reação pode ser dividido em várias etapas, conforme mostra a Figura 5 e Figura 4.

- (I) Dissolução inicial onde a solução alcalina hidrolisa a superfície do mineral e dissolve uma pequena quantidade de espécies Al e Si. Nesta etapa o OH

funciona como um catalisador da reação, e o cátion alcalino do metal atua como um elemento de formação da estrutura;

- (II) Transferência de espécies, onde as espécies dissolvidas reagem com os íons silicato já dissolvidos e polimerizados por reações de condensação;
- (III) Nucleação compreende o início da formação da fase gel;
- (IV) Reorganização da estrutura;
- (V) Polimerização e enrijecimento, onde ocorre a formação da estrutura a partir da formação do gel.

Figura 4- Resistência mecânica durante o processo de geopolimerização.



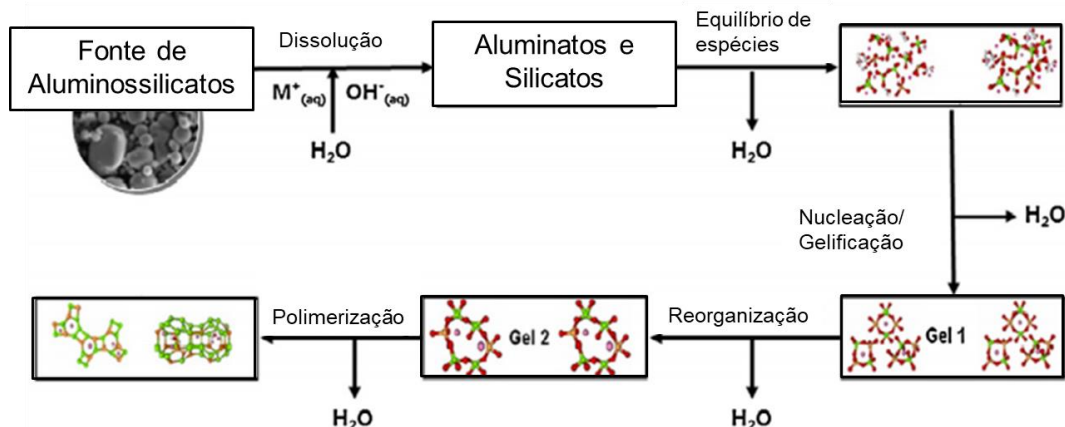
Fonte: PROVIS e Van DEVENTER, 2009.

A fase gel possui alta reatividade, possivelmente produzida pela copolimerização de alumina e sílica dissolvidas pelo hidróxido alcalino das fontes de sílica e alumina. Por este motivo, acredita-se que a concentração de álcalis, bem como o tamanho de partículas e a estrutura cristalina das fontes de sílica e alumina terão uma maior influência na eventual formação de gel via espécies dissolvidas (VAN JAARSVELD, *et al.*, 1997). No entanto, apesar de existirem muitos estudos, o mecanismo de reação da dissolução e formação do gel ainda não é completamente compreendido. Muitas vezes a dissolução dos materiais de saída não é completada até que a fase da estrutura final (endurecida) seja formada.

Segundo Duxson *et al.* (2007), a ativação alcalina é o resultado de duas fases sucessivas e de controle. Inicialmente, há ocorrência da nucleação ou a dissolução do material aluminossilicoso e a formação de espécies poliméricas, que são altamente dependentes da termodinâmica, e dos parâmetros cinéticos. Posteriormente, ocorre o desenvolvimento dos cristais. Estes processos de reorganização estrutural determinam a microestrutura e a distribuição dos poros do material, que são fundamentais para determinar muitas propriedades físicas.

Da mesma forma, Palomo *et al.* (1999) explicam que no processo de ativação alcalina ocorrem quebras das ligações de Si-O-Si e de Al-O-Al, no qual os íons de silício e alumínio passam para uma solução devido à existência de reações exotérmicas de dissolução (Figura 4). A destruição estrutural da matéria-prima gera produtos que se acumulam por um período em que o calor liberado é mínimo. Em seguida, é gerado um material cimentante com estrutura mal ordenada e com alta resistência mecânica, proveniente da condensação da estrutura.

Figura 5. Modelo conceitual da reação de geopolimerização.



Fonte: PROVIS e Van DEVENTER, 2009.

A síntese ocorre de forma rápida após ser processada à mistura entre o aluminossilicato e o ativador alcalino escolhido e em questão de segundos inicia-se a dissolução das partículas, reorganização e gelificação. Se tratando do tempo de pega, frequentemente demora cerca de 90 minutos e o endurecimento da matriz (não permitindo a formação de estrutura cristalina) acontece cerca de 4 horas depois. No entanto, este tempo é variável no qual depende da matéria-prima utilizada juntamente com as condições de processamento (BOCA SANTA, 2012).

Silva (2009) acredita que a origem da matéria-prima utilizada como fonte de aluminossilicato, mineralogia, morfologia, granulometria, composição química e teor de sílica reativa, do ativador e sua concentração, bem como do tratamento térmico, ao qual às amostras serão submetidas, influenciam no processo álcali ativação.

3.2.2 Relações molares

Os aglomerantes álcali-ativados podem utilizar como matéria-prima qualquer material inorgânico desde que seja constituído de sílica e/ou alumina e que tenha sido sujeito a um tratamento térmico que torne o material amorfo (mais reativo). As investigações de Davidovits recomendam, no entanto que se respeitem determinadas

razões atômicas para se obterem resultados ótimos quer ao nível mecânico quer ao nível da durabilidade.

Segundo Davidovits (2011), para que a reação de geopolimerização ocorra é necessário que exista uma proporção dos compostos constituintes da mistura, tanto a fonte de aluminossilicato como a solução ativadora, devem estar dentro de alguns limites mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Razões molares entre os reagentes da mistura propostos por Davidovits e Goldoni.

Razão molar entre os compostos reagentes da mistura	Davidovits (1991 e 2011)	Goldoni (2014)
$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) / \text{SiO}_2$	0,20 a 0,48	0,2 a 0,28
$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	3,30 a 4,50	3,50 a 4,50
$\text{H}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$	10,00 a 25,00	15,00 a 17,50
$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$	0,80 a 1,60	0,80 a 1,20

Fonte: Goldoni (2014), Davidovits (2011) e Davidovits (1991).

De acordo com Davidovits (2011) estas razões molares devem ser controladas porque elas afetam propriedades como durabilidade e resistência mecânica do material. Existem outras faixas de razões utilizadas por outros autores, mas se utilizou como base nesta pesquisa o intervalo recomendado por Davidovits.

3.2.3 Presença do CaO na matriz álcali-ativada.

Segundo Shi *et al.* (2006) e Provis (2013), os geopolímeros são um subconjunto de uma classe mais ampla de aglomerantes álcali-ativados, sendo um caso específico de aglomerante álcali-ativado e de forma mais restrita dos polímeros inorgânicos, de modo que esta classificação está relacionada a presença/teor de alumínio e cálcio na matriz. O cálcio, em uma concentração de aproximadamente 3% de massa, atua nos álcali-ativados como um acelerador de pega e permite que a cura ocorra à temperatura ambiente (TEMUJIN *et al.*, 2009).

Dombrowski *et al.* (2007) descobriram que a adição de uma pequena quantidade de cálcio aos aglomerantes álcali-ativados de cinzas volantes aumentou a resistência de compressão inicial, no entanto, reduziu a quantidade de ganho de resistência após o aquecimento a 1000°C quando comparado a amostras sem cálcio adicionado. Zuda *et al.* (2006 apud Dombrowski *et al.*, 2007) descobriram que a resistência a compressão é maior em geopolímeros de escória (39% em peso de CaO) que revelaram crescimento de cristais na análise de DRX quando comparado a uma amostra similar testada antes do início da cristalização a 1200°C.

De acordo com Ribeiro (2012), que avaliou a presença de cálcio na matriz geopolimérica para relações CaO/SiO_2 igual a 0,5, 0,1 e 0,15, a presença de cálcio na matriz pode levar ao surgimento de uma nova fase gel, a C-S-H, também presente no cimento Portland e responsável por ganho de resistência. Associada a isso, uma maior reatividade do cálcio (Ca^{+2}) presente no material também pode melhorar a resistência mecânica do ligante álcali ativado, especialmente nas idades iniciais por modificar o arranjo da matriz álcali-ativada (BIGNO, 2008).

O trabalho de Alcamand *et al.*(2016) traz que a substituição parcial de metacaulim por escória de alto forno, aumenta a resistência mecânica devido à formação adicional do gel de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (C-A-S-H) em decorrência da presença de cálcio advinda da escória. Além disso, de acordo com os estudos de permeabilidade (YIP *et al.*, 2005; BORGES *et al.*, 2016), esse gel preenche os espaços vazios na matriz geopolimérica, e conseqüentemente reduz a porosidade e a permeabilidade da matriz e está relacionado ao ganho de resistência.

Sendo assim, com base nos estudos existentes sabe-se que os produtos da ativação dependem de diversos fatores, entre eles, as características e composição do precursor e do ativador, sendo que de modo particular, os sistemas formados por apenas Si+Ca produzem CSH (tobermorita) e os formados por Si+Al tendem a produzir zeólitos como polímeros (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008).

3.3 Análises térmicas de álcali-ativados

3.3.1 Calorimetria

A calorimetria permite detectar as reações exotérmicas e quantificar o calor liberado por essas reações durante o tempo analisado, por isso, é uma técnica eficiente para entender o processo de ativação alcalina de precursores de aluminossilicatos.

3.3.1.1 Solução ativadora NaOH

Em materiais álcali-ativados, quando é realizada a mistura dos materiais é possível acompanhar o fluxo de calor desde a adição do ativador, possibilitando observar a formação do primeiro pico de liberação de calor que é característico da absorção da solução na superfície do material que ocorre nos primeiros minutos (YAO *et al.*, 2009). O segundo pico ocorre pela quebra das partículas do aluminossilicatos e

muitas vezes acontece em paralelo ao primeiro pico (ZHANG, *et al.*, 2013), ambos são dependentes da quantidade de OH na mistura, o que pode ocasionar a formação de picos sobrepostos, aparentando apenas um.

Um terceiro pico é formado após a dissolução e a quebra das partículas onde as mesmas se reorganizam iniciando o processo de geopolimerização (ZHANG, *et al.*, 2013 e ZHANG, *et al.*, 2012), a formação deste terceiro pico depende da molaridade da solução de NaOH e das condições de temperatura ambiente, sendo que quanto maior a temperatura e mais alta for a molaridade da solução, mais cedo este pico vai ser formado, ou seja mais rápido o material vai atingir altas resistências.

A Tabela 4 traz as condições em que Zhang, *et al.* (2012) identificou por meio de calorimetria o surgimento do pico III de geopolimerização.

Tabela 4- Calorimetria- Surgimento do pico III referente a geopolimerização.

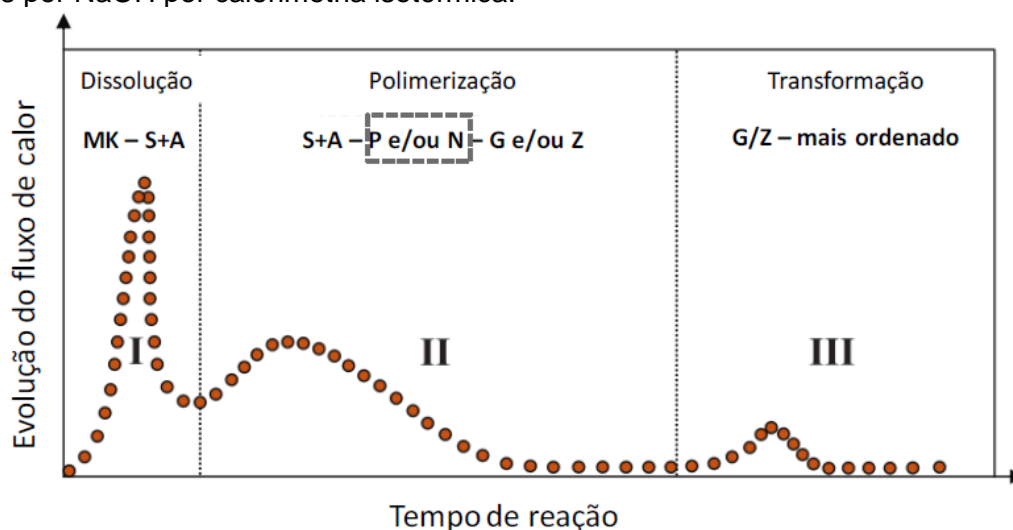
Molaridade da solução ativadora	Temperatura	Tempo
12 mols/l (NaOH)	35°C	60 horas
12 mols/l (NaOH)	40°C	36 horas
10 mols/l (NaOH)	40°C	84 horas

Fonte: Zhang et al, 2012.

Yao *et al.* (2009) comentam que a geopolimerização para o metacaulim pode ser definida em 3 estágios: (a) desconstrução, (b) polimerização (c) estabilização e reorganização, porém estes estágios podem ocorrer de forma separada ou sobrepostas, dependendo das condições de síntese.

Zhang *et al.* (2012), propõe um esquema para as cinéticas das reações de ativação do metacaulim por NaOH, representado na Figura 6.

Figura 6-Esquema de cinética de reação para geopolímero a base de metacaulim alcali-ativados por NaOH por calorimetria isotérmica.



Fonte: Zhang *et al.*, 2012.

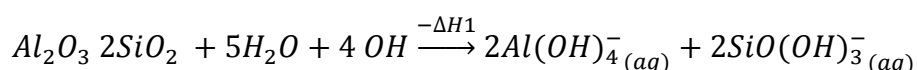
Perante a ativação com NaOH, tem-se o primeiro estágio (I) relacionado à dissolução de partículas para formação de aluminatos (A) e silicatos (S), primeiro pico. No estágio II, a polimerização de aluminatos e silicatos resulta na formação de fragmentos geopoliméricos (P) e núcleos zeolíticos (Z). No estágio III se dá por completa a reorganização das moléculas, tendo a partir dos produtos dissolvidos a formação de gel geopolimérico (G) ou a formação de zeólitas (Z) (ZHANG *et al*, 2012).

3.3.1.2 Solução ativadora Silicato de sódio

O estudo de ZHANG *et al.*, (2013) mostrou que quando o metacaulim é ativado por silicato de sódio comercial os eventos térmicos observados por meio calorimetria são distintos dos detectados em materiais cujo ativador é o NaOH. De acordo com esse estudo,

O processo de ativação alcalina e os produtos de reação de idade adiantada de metacaulim ativado com silicato de sódio foram estudados usando calorimetria isotérmica em combinação com análise estrutural por DRX e microscópica.

A curva calorimétrica mostra dois picos exotérmicos distintos nos primeiros 3 dias após o metacaulim ser posto em contato com solução de silicato de sódio. O primeiro pico corresponde à dissolução do metacaulim, seguido por um amplo pico exotérmico que indica o múltiplo processo de polimerização dos monómeros Al e Si na solução. O primeiro pico exotérmico decorrente da entalpia inicial das reações químicas é mostrado na equação a seguir:



Ao contrário dos sistemas ativados por NaOH, nenhum terceiro pico exotérmico (o que foi atribuído à reorganização do gel na ativação da metacaulinita com o NaOH) é observado em sistemas ativados com silicato de sódio e não se encontram fases cristalinas em nenhum dos sistemas estudados aqui.

A conclusão mais importante dos estudos de Zhang *et al.* (2012) e Zhang *et al.*, (2013) é que a relação Na/Al tem uma influência mais expressiva sobre a extensão da álcali ativação da metacaulinita do que a temperatura e a relação Si/Al. Uma vez que a extensão da reação da idade precoce é limitada (menos do que 40% às 72 h) a temperaturas <40 ° C, quer ativadas por NaOH ou metacaulim ativado com silicato de sódio, parece que os benefícios são obtido com a utilização de ativadores que contenham silicatos, em que o silicato solúvel irá polimerizar e ajudar a tornar o

aglutinante compacto, e, assim, proporcionam melhores propriedades mecânicas e de transporte.

A formação destes produtos é dependente de algumas condições como temperatura de cura, álcali-ativador, as relações molares e o teor de água ZHANG et al., (2013).

3.3.2 Termogravimetria

As análises termogravimétricas são utilizadas para detectar as fases presentes em um material e tem sido bastante empregada para determinar os produtos da álcali-ativação, mas para a identificação completa dos produtos é necessário realizar avaliações com técnicas complementares como FTIR, MEV e DRX (ZHANG et al., 2012).

Devido a presença de SiO_4 e Al_2O_3 do metacaulim o principal produto da reação após a geopolimerização é um gel conhecido como N-A-S-H. onde o alumínio e o silício estão presentes em coordenação tetraédrica. Longhi (2015) detectou a decomposição dessa fase gel na faixa de 0 °C a 500 °C por meio de termogravimetria e confirmou por meio das técnicas de FTIR e DRX.

A rápida migração e evaporação da água livre e a água de ligação química provoca microfissuras nos álcali-ativados e leva à rápida redução da resistência mecânica do material entre 100- 300 °C (ZHANG et al, 2016).

De acordo com Gao e Browers (2015) nas curvas de TG quando não há perdas de massa abruptas entre 105 °C e 1000 °C, revela que os produtos de reação são principalmente géis amorfos com água fisicamente e quimicamente ligada.

Ao longo de 180 °C, ocorrem os processos de decomposição gradual de géis hidratados que contêm a perda de água de ligação química e ocorrem as seguintes mudanças de estrutura de gel. Todas as amostras mostram um pico exotérmico nas curvas DSC em cerca de 800 °C, enquanto que nenhuma mudança notável aparece na perda de massa na mesma temperatura. A liberação de calor em cerca de 740 °C a 810 °C é devido à formação de novas fases cristalinas.

Quadro 3- Resumo de algumas termogravimetrias já feitas em pastas álcali-ativadas.

Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Autor (ano)
25°C-250°C Perda de água livre e parte da água em ligações químicas		450°C-700°C fase endotérmica desidroxilação de geopolímeros	700°C- 800°C sinterização viscosa da matriz de geopolímero	Zhang et al, 2016
	370°C- 500°C Evento endotérmico devido a desidroxilação e cristalização			Prud'homme (2012)
0°C- 110°C Perda de água fisicamente ligada à matriz.	105°C- 180°C decomposição gradual dos produtos de reação principalmente géis de tipo C-A-S-H- a perda de água de ligação química a partir de 180°C.		740°C-810°C Formação de novas fases cristalinas a partir dos produtos da decomposição do C-A-S-H.	Gao, Yu e Brouwers (2015)
0°C- 120°C Perda de água fisicamente ligada à estrutura (principalmente na rede de poros).	270°C- 330°C Desidratação da hidrotalcite: $6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$,	550°C- 600°C Início da decomposição de carbonato de cálcio	750°C- 800°C Decomposição da calcita.	Ismail e Provis (2014)
		Pico em 500°C Perda de água da decomposição do NASH		Longhi (2015)
	125-160 ° C evaporação da água adsorvida por estruturas N-A-S-H e evaporação de hidratos de produtos carbonatados	Exotérmico: aprox. 330 ° C, relacionado às transformações estruturais de óxido de ferro a partir de composição de cinzas volantes	630-690 ° C, relacionado ao resíduo de carvão queima de composição de cinzas volantes.	Provis e van Deventer (2009)

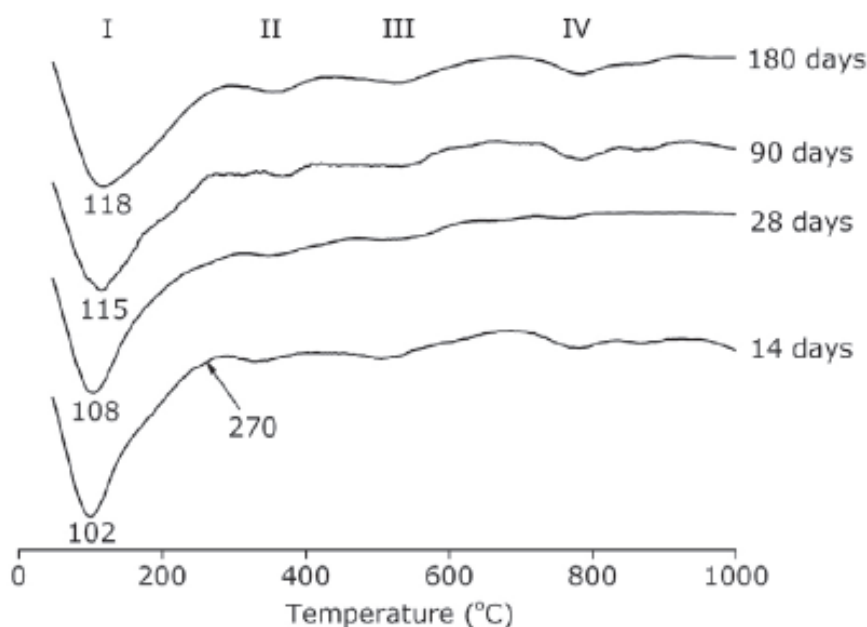
Fonte: Zhang et al, 2016; Prud'homme (2012), Ismail e Provis (2014), Gao, Yu e Brouwers (2015) e Longhi (2015).

O estudo de Rovnaník et al (2013) mostrou que os géis de tipo C-A-S-H perdem completamente a água de ligação quando aquecidos até 800 ° C e a estrutura do gel destruída começa a formar fases cristalinas mais ordenadas (cristalização). De acordo com Gao e Browsers (2015) as amostras com maior conteúdo de escória, portanto maior conteúdo de cálcio, exibem uma menor temperatura de cristalização; enquanto sob a mesma proporção de massa de escória/cinzas volantes, uma solução ativadora com molaridade inferior apresenta uma menor temperatura de cristalização. A composição da matéria-prima parece ter um efeito mais significativo nessa transformação estrutural.

O estudo de Ismail e Provis (2014) constatou que com o aumento do tempo de cura o pico de DTG referente à perda de água ligada fisicamente a matriz aumenta. Todas as amostras mostram um aumento na temperatura deste pico ao longo do tempo de cura, sugerindo a formação de géis com água mais estreitamente ligada e/ou poros menores à medida que os produtos da reação evoluem. Os resultados da termogravimetria confirmam que não é formado o portlandite em pastas de escória/cinzas volantes, como consequência da alta disponibilidade de sílica e alumina em aglutinantes alcalinos que favorecem a formação de géis de tipo C-A-S-H. O CaCO_3 observado nas pastas é atribuído ao contato com o meio da escória anidra durante o armazenamento e, portanto, é menos predominante nas misturas com menor teor de escórias (ISMAIL e PROVIS, 2014).

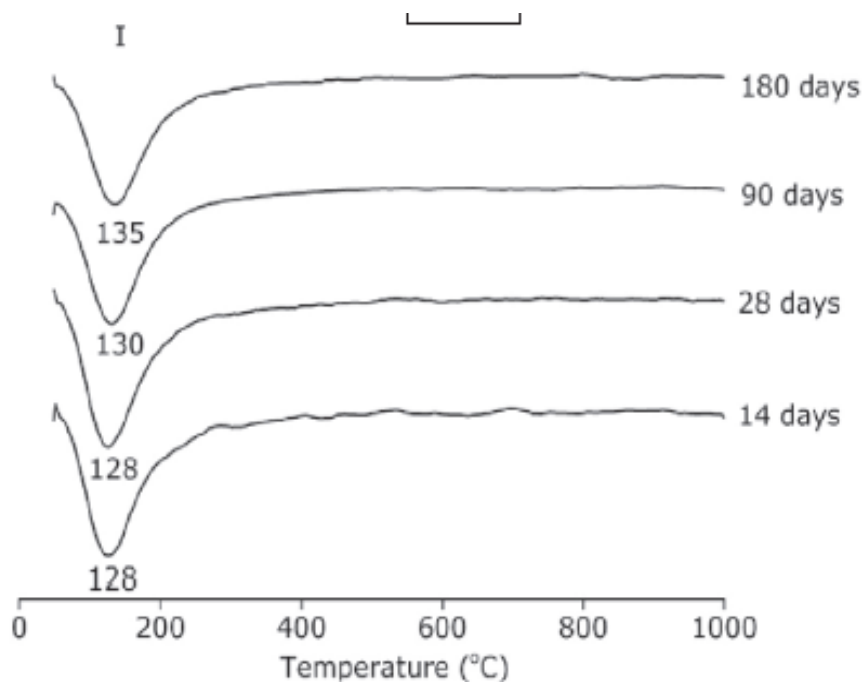
A Figura 7 apresenta a curva de DTG de pastas álcali-ativadas com diferentes idades produzidas com escória rica em cálcio (Figura 7). Já a Figura 8 traz o gráfico de amostras com baixo teor de cálcio. Nota-se que a presença do cálcio está associada a formação de novas fases no material.

Figura 7- Curvas de DTG de pastas álcali-ativadas com -100% de escória (42,56% CaO; 33,8%SiO₂ e 13,68% Al₂O₃).



Fonte: Ismail e Provis (2014)

Figura 8- Curvas de DTG de pastas álcali-ativadas com -100% de cinza volante (<0,1% CaO; 62,93 %SiO₂ e 24,91% Al₂O₃).



Fonte: Ismail e Provis (2014)

De acordo com Provis e van Deventer (2009), com a termogravimetria de um material álcali-ativado é possível detectar os picos relacionados aos seguintes eventos:

- Endotérmico: 125-160 °C, relacionado à evaporação da água adsorvida por estruturas N-A-S-H e evaporação de hidratos de produtos carbonatados. A forma, intensidade e temperatura desses efeitos dependem da composição e das condições de pré-cura.
- Σ Exotérmico: aprox. 330 °C, relacionado às transformações estruturais de óxido de ferro a partir de composição de cinzas volantes (magnetita de hematita de transformação).
- Σ Efeito exotérmico fraco: 630-690 °C, relacionado ao resíduo de carvão queima de composição de cinzas volantes.
- Σ Efeito exotérmico fraco: 820 °C, relacionado à cristalização da nefelina.

Estes estudos mostram que as fases formadas variam de acordo com os precursores e ativadores alcalinos presentes no material.

3.4 Precursores

Materiais ricos em alumina e sílica como cinzas volantes, lodo, caulim e metacaulim são comumente utilizados como precursor de aluminossilicatos na produção de geopolímero com excelente comportamento e propriedades (WAZIEN *et*

al., 2016b). Os principais materiais utilizados como precursores na produção de geopolímero são: escória de alto forno, cinzas volantes e o metacaulim.

Os precursores podem ser baseados em argila desidroxilada, ou seja, metacaulinita, e uma ampla gama de subprodutos industriais e agrícolas, tais como escórias de cinzas volantes, escórias de alumínio e aço, soluções de tratamento de metais usados cinzas de casca de arroz (Bernal *et al.*, 2012) e vidro esmagado (Bernal *et al.*, 2016). Os precursores necessitam de quantidades significativas de alumínio e/ou de silício na forma amorfa para facilitar a solubilização alcalina e a geopolimerização.

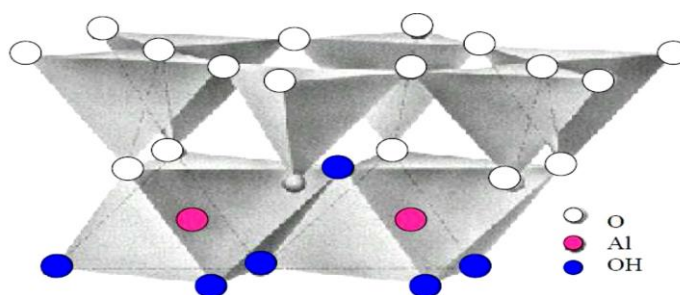
Geralmente, os materiais ditos precursores da produção de aglomerantes álcali-ativados são resíduos industriais provenientes da indústria de mineração e das usinas de termoeletricas, na qual possuem na sua composição sílica e alumina (aluminossilicatos). De acordo com Goldoni (2014), toda matéria prima composta de sílica e alumina pode ser viável na síntese de álcali ativados. Dentre dos precursores mais tradicionais utilizados estão a metacaulinita (argila calcinada altamente reativa), as cinzas volantes e escórias de alto forno (resíduos das indústrias siderúrgicas e termoeletricas).

3.4.1 Metacaulim

O Caulim é uma argila composta principalmente do mineral caulinita, além de quartzo; feldspato; mica; anatásio ou rutilo (BIGNO, 2008). Quando tratados termicamente em temperaturas específicas, concebem produtos com características de grande importância industrial, chamados caulins calcinados (SOUZA, 2011).

A caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) é um aluminossilicato formado por tetraedros de silício e octaedros de alumínio unidos por pontes de oxigênio, conforme mostra a Figura 9 (SILVA, 2009). No Brasil, é encontrada em jazidas minerais da região Nordeste e outros estados como, Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul, todos com exploração industrial e comercial (SILVA, 2008).

Figura 9. Estrutura da caulinita.



Fonte: Silva (2008).

A estrutura da caulinita é constituída por átomos que apresentam ligações covalentes (fortes) entre si, com baixa reatividade. Desta forma, para a caulinita se transformar em metacaulinita (material amorfo e reativo) é necessário fornecer energia na forma de calor (calcinação) nas temperaturas entre 700°C e 800°C, resultando na perda da hidroxila (desidroxilação) e no colapso e desordem da sua estrutura, sem a cristalização dos óxidos resultantes (NASCIMENTO, 2009).

Segundo os estudos de Davidovits (1999) *apud* Boca Santa (2012), temperaturas de calcinação entre 550-650°C ou maiores que 900°C, provocam uma deficiência na perda de hidroxila, desta forma a temperatura considerada ideal pelo autor para a calcinação da caulinita é de 750 – 800°C por 6 horas.

Na produção do álcali-ativados, segundo Li *et al.* (2010), as fontes dos metacaulins utilizados podem variar de acordo com o tamanho das partículas, pureza e cristalinidade da origem da caulinita, no entanto, essa variedade de formas quando incorporadas na mistura não afetam significativamente o comportamento reológico e o grau de reação de álcali ativação. Souza (2011) ressalta que as propriedades físicas e químicas desses materiais são melhoradas com a metacaulinita, levando em consideração a origem, o tamanho das partículas e as condições de calcinação da matéria-prima. Além disso, a metacaulinita de alta reatividade (produto refinado e sem impurezas) melhora as propriedades mecânicas e a durabilidade do concreto (MEDINA, 2011; Li *et al.*, 2010).

3.5 Ativadores alcalinos

O tipo de ativador químico utilizado para obtenção do ligante álcali ativado é capaz de influenciar as características do produto. Deste modo, Bezerra *et al.* (2013) explica que a escolha do ativador deve estar relacionada com as características do precursor utilizado, já que a concentração do ativador adicionado influencia nas propriedades mecânicas dos produtos da geopolimerização.

As soluções ativadoras são predominantemente constituídas de metais alcalinos e alcalinos terrosos (ambos representados pela letra M) e são classificadas quanto à natureza por meio da sua composição química em (LIVI, 2013):

- Álcalis cáusticos ou hidróxidos: MOH;
- Sais não silicatos fracamente ácidos: M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF;
- Silicatos: $M_2O \cdot nSiO_2$;
- Aluminatos: $M_2O \cdot nAl_2O_3$;
- Aluminossilicatos: $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6)SiO_2$;
- Sais não silicatos fortemente ácidos: M_2SO_4 .

Dentre dos ativadores mais utilizados estão os hidróxidos de sódio ou de potássio; o carbonato de sódio; os silicatos de sódio ou de potássio e ainda misturas estruturadas destes compostos (CORREIA, 2011). De acordo com Provis (2017), são necessários o envolvimento e a otimização de projetos de mistura com base em uma maior variedade de matérias-primas diferentes ativadores, incluindo ambos e sistemas de duas partes de ligante. Neste contexto, a busca por silicato de sódios alternativos tem ganhado destaque nas pesquisas.

Em termos do custo por m³, os concretos de base álcali-ativada são mais caros que os concretos à base de cimento Portland. A explicação, reside fundamentalmente no custo dos ativadores alcalinos, que representa em relação ao custo global. Uma solução mais correta é a de se atuar ao nível da quantidade do ativador e da concentração da molaridade do hidróxido de sódio.

Sendo assim, as investigações atuais no domínio dos ligantes álcali-ativados incidem bastante sobre a questão dos ativadores, procurando melhorar o desempenho dos existentes, quer em termos das suas propriedades quer em termos do seu custo, através de melhorias na economia de sua produção.

3.5.1 Silicato de sódio

O silicato de sódio é um dos ativadores alcalinos mais utilizados na produção de aglomerante álcali-ativado e as vantagens do seu uso estão associadas, especialmente, às propriedades mecânicas. Isto porque, o silicato de sódio funciona como uma fonte adicional de sílica para a matriz, contribuindo com a reação de ativação alcalina e conseqüente formação da fase gel.

Tashima *et al.* (2012) afirmam que a utilização exclusiva da solução alcalina de hidróxido de sódio em argamassas álcali-ativadas com um precursor que não possua

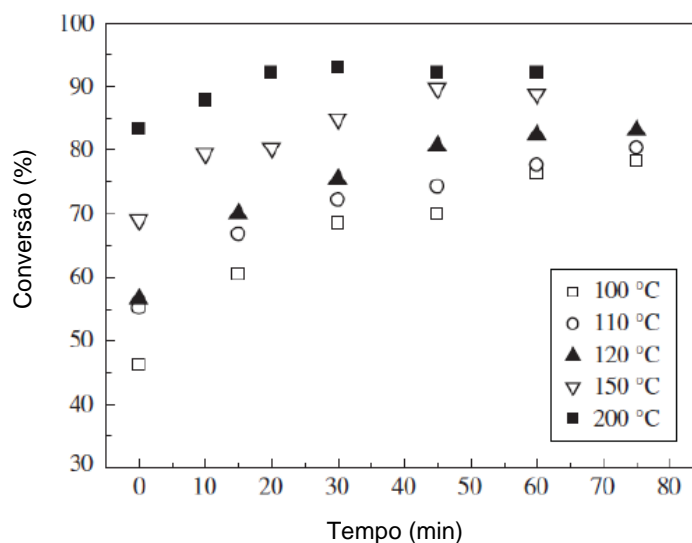
quantidades significativas de Al e Si, não melhora as propriedades mecânicas, devido à ausência de silicato na solução de ativação. Sendo assim, ao utilizar uma solução alcalina composta de hidróxido de sódio e silicato de sódio, obteve melhores valores de resistência mecânica nas mesmas condições de temperatura, cura e idade daquelas argamassas ativadas somente por hidróxido de sódio.

Livi (2013) ressalta que o silicato de sódio utilizado na solução alcalina aumenta a disponibilidade de sílica para policondensação, dispensando assim a cura térmica e ainda proporciona resultados superiores de resistência mecânica. Entretanto, o silicato de sódio mais utilizado é o comercial e que possui uma série de desvantagens do ponto de vista econômico e ambiental. Além disso, Provis (2017) é preciso focar no desenvolvimento de ativadores com menor impacto ambiental do que o hidróxido de sódio ou o silicato de sódio comercial, mas com o desenvolvimento rápido de resistência inicial, de forma semelhante.

Por conta disso, surgiu a necessidade de utilizar um silicato de sódio alternativo ao comercial, uma vez que o processo envolvido para sua síntese é tido como o principal contribuinte para as emissões de dióxido de carbono, além de demandar o maior consumo energético na produção do concreto álcali ativado (BORGES *et al.*, 2014).

Um estudo do Foletto (2006) mostra que é possível a produção de silicato de sódio alternativo, a partir da reação de um material fonte de sílica amorfa e uma solução de NaOH. Ele observou ainda que o processo de conversão de sílica amorfa e silicato de sódio varia com a temperatura do meio e com o tempo de reação, sendo que quanto maior a temperatura e tempo, maior é a porcentagem de SiO₂ convertido em silicato de sódio (Figura 10).

Figura 10- Porcentagem de conversão de sílica amorfa em função do tempo e da temperatura.



Fonte: Foletto (2006).

Neste âmbito de produção de silicatos alternativos, Geraldo (2016) estudou diferentes tempos para dissolução da sílica, presente na casca de arroz, em hidróxido de sódio para produção de um silicato de sódio alternativo ao comercial, que foi utilizado como ativador. Para a dissolução da sílica presente na cinza da casca de arroz e produção do silicato de sódio, Geraldo (2016) utilizou um agitador magnético e uma fonte de calor e avaliou diferentes tempos de mistura. Com isso, ele concluiu que a porcentagem de sílica dissolvida varia com o tempo destinado a dissolução, e que a partir de 90 min tem uma tendência positiva de crescimento da porcentagem de sílica dissolvida (GERALDO, 2016).

Por fim, Longhi *et al.* (2015) afirma que a adição de silicatos solúveis é essencial, especialmente em baixas idades, para atingir altos módulos de resistência a compressão e conclui que ocorre uma redução posterior desse valor, devido a modificação estrutural e microfissuras relacionadas à perda de água.

3.6 Aglomerante álcali-ativado vantagens ambientais

Duxson (2007) destaca como uma das vantagens dos materiais álcali ativados a sua vantagem do ponto de vista ambiental. LONGHI *et al.* (2015) explicam a relevância do uso desse tipo de material como aglomerante, uma vez que, por conta da flexibilidade de incorporação de resíduos e por poder ser sintetizado em temperaturas ambientes, sua produção demanda menos energia e menor emissão de gás carbônico que a do cimento Portland comum.

Cimentos álcali-ativados, ou geopolímeros, são altamente discutidos e promovidos como componentes do atual e futuro conjunto de ferramentas de ‘sistemas sustentáveis de aglutinante cimentício’. Eles podem ser gerados por uma grande variedade de precursores aluminossilicatos, com diferentes disponibilidades, reatividades, custos e valores em todo o mundo. Por essa razão, estão longe de ser uma “única fórmula para solucionar todos os problemas”, como o cimento Portland. Todavia, sua diversidade revela a versatilidade e adaptabilidade da sua produção ao local (PROVIS, 2017).

3.7 Argamassas álcali-ativadas

A descoberta dessa nova classe de materiais inorgânicos resultou em grande interesse científico relacionado ao entendimento das propriedades e ao desenvolvimento de aplicações do geopolímero em resinas, aglomerantes, cimentos e concretos. E desde a década de 1970 que os estudos relacionados ao entendimento e a busca de aplicações para este material só vem crescendo.

Os aglomerantes álcali ativados tem atraído agora uma grande atenção por razões de desempenho técnico e ambiental, mas sua química, processos de reação (incluindo reologia), estrutura e durabilidade devem ser melhor compreendidos (PROVIS, 2013; PROVIS, 2017). Provis (2013) afirma que durante a última década, apesar de já terem feitos muitos avanços nesse sentido, ainda é necessário um entendimento mais aprofundado, particularmente de sua caracterização em várias escalas para compreender a influência das escalas nos processos das reações químicas.

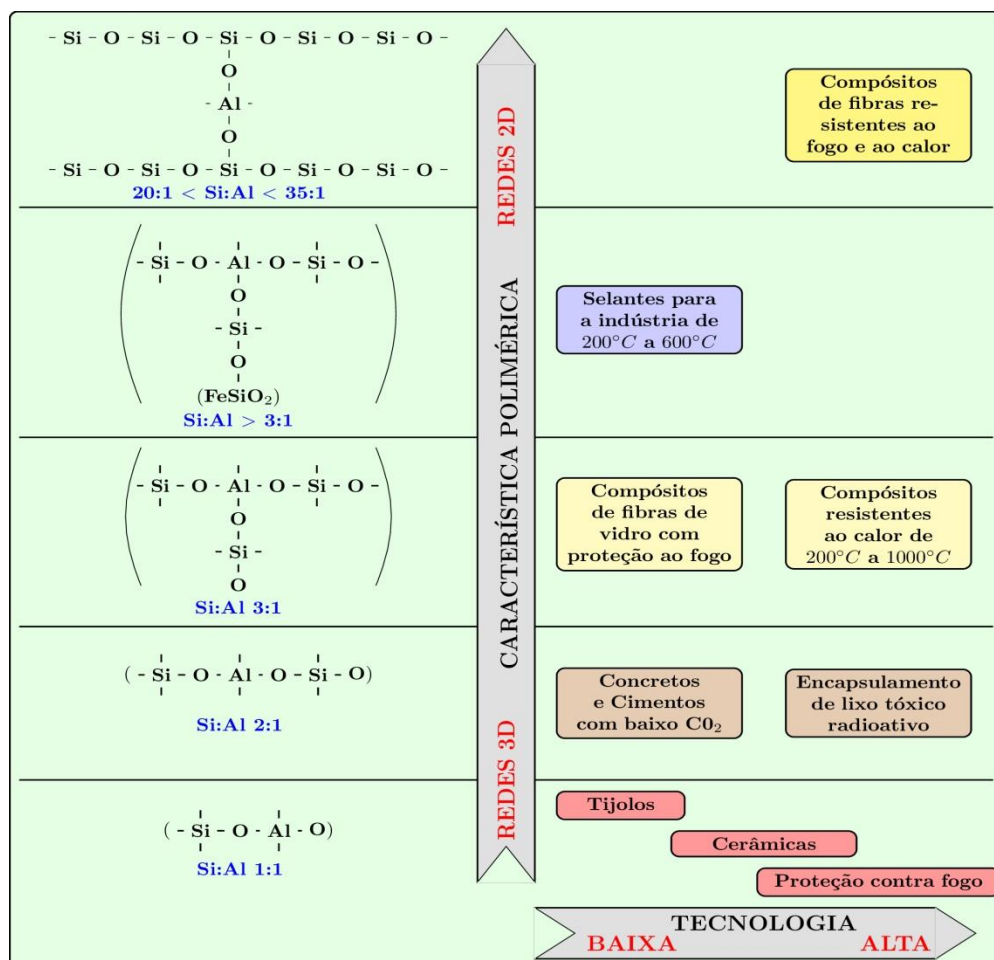
Segundo Davidovits (2002; 2015), os geopolímeros são novos materiais que podem ser empregados como material para revestimentos, novos ligantes para compósitos de fibras, encapsulamento de resíduos e novo cimento, como mostra a Figura 11.

E de acordo com Davidovits (2015):

“Por conta das suas propriedades os geopolímeros podem ter diversas aplicações, a exemplo: Materiais refratários, refratários de choque térmico, biotecnologias (materiais para aplicações medicinais), indústria de fundição, cimentos e concretos, materiais compósitos para reparação e reforço de infraestruturas, Compósitos de alta tecnologia para interior e automóvel de aviões, sistemas de resina de alta

tecnologia, encapsulamento de resíduos radioativos e tóxicos, artes e decoração, património cultural, arqueologia e história das ciências”

Figura 11-Espécies geopoliméricas desenvolvidas e quais aplicações



Fonte: Davidovits, 2002.

No entanto, as propriedades que possibilitam essa diversidade de aplicações estão relacionadas a uma série de variáveis como relações molares, razão entre o ativador alcalino e o precursor, matérias primas, condições de mistura, condições de cura e quantidade de água adicionada. Sendo ainda necessário o aprofundamento do estudo de dosagem que possibilite ter as propriedades desejadas (PROVIS, J.L, 2017).

Existem vários estudos sobre as excelentes propriedades dos geopolímeros como alta resistência à compressão, resistência à corrosão do aço, baixa permeabilidade e alta durabilidade, que são propriedades interessantes para diversos tipos de materiais, incluindo as argamassas.

3.7.1 Cura das argamassas álcali-ativadas

A capacidade de argamassas álcali ativadas serem curadas em temperaturas ambientes é especialmente vantajosa para o seu emprego como material de reparo e reabilitação de concretos (HU *et al.*, 2008; SONGPIRIYAKIJ *et al.*, 2011; PHOONGERNKHAM *et al.*, 2015).

HU *et al.* (2008) investigaram a influência da adição de escórias na matriz álcali ativada e obteve resistência à compressão de 40MPa quando curado em temperatura ambiente e alta resistência de aderência ao substrato. Além disso, PHOONGERNKHAM *et al.* (2015) também estudou o potencial de uso de geopolímero como material de reparo e verificou que geopolímero de cinza volante e cimento Portland, por conter um alto teor de cálcio, pode ser curado em temperatura ambiente e ainda assim apresentar alta resistência a compressão, devido a reação do cálcio no sistema.

A temperatura de cura tem efeito nas propriedades mecânicas da maioria dos sistemas de materiais cimentício, especialmente para os álcali-ativados (ABDULLAH *et al.*, 2016). Pesquisas recentes sugerem que a temperatura de cura menor que 60 °C por 4 a 48 horas é umas das mais importantes condições para a síntese geopolimérica (ABDULLAH *et al.*, 2011). No entanto, algumas pesquisas têm mostrado que é possível ter materiais com alta resistência mecânica mesmo em temperaturas ambientes (TEMUJIN *et al.*, 2009; PHOONGERNKHAM *et al.*, 2015; ABDULLAH *et al.*, 2016).

3.7.2 - Dosagem das argamassas álcali-ativadas

Além do processo de cura e das características das matérias primas utilizadas na síntese de álcali-ativados, as relações molares e as proporções entre os constituintes da argamassa álcali ativada interferem nas suas propriedades, sendo necessário definir um processo de dosagem que pondere todas as variáveis.

Um parâmetro que deve ser considerado ao estabelecer a dosagem de uma argamassa álcali ativada é a molaridade da solução ativadora, pois estudos mostram que ela influencia na resistência mecânica do material Mustafa *et al.* (2011) descobriram que com 12 mols de NaOH é possível obter ótimas resistências à compressão.

Um outro fator que precisa ser considerado é a relação entre aglomerante e agregado, pois assim como nas matrizes de cimento Portland a presença do agregado interfere nas propriedades. A adição de areia como agregado em matrizes álcali

ativadas não tem apenas a função econômica de reduzir dos custos com materiais, mas também reduz a densidade de poros e promove altas resistências, uma vez que consiste na adição de partículas resistentes à matriz (SUBAER, 2004).

O objetivo do estudo de Wazien *et al.* (2016b) é determinar o efeito de várias razões aglomerante/agregado nas propriedades das argamassas geopoliméricas. E determinar a razão ótima é importante para conhecer o padrão e as propriedades mecânicas específicas das argamassas utilizadas como material de reparo para reabilitação de estruturas de concreto.

O estudo desenvolvido Wazien *et al.* (2016b) teve foco na investigação de diferentes relações entre as massas de aglomerante/ agregado nas propriedades das argamassas álcali-ativadas. Foram produzidas 7 argamassas com diferentes relações aglomerante/agregado (0,25; 0,33; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0) sendo que o aglomerante foi produzido com uma solução de NaOH concentração de 12 mols, as razões de precursor (*fly ash*) / ativador e $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ adotadas foram 2 e 2,5, respectivamente. Na sequência, as amostras foram curadas em temperatura ambiente e as propriedades das argamassas produzidas foram avaliadas em termos de resistência a compressão e densidade com 3 e 7 dias de cura.

Os resultados experimentais revelaram que a adição da areia proporcionou um incremento na resistência a compressão da argamassa. A melhor resistência a compressão foi obtida aos 7 dias (31,39MPa), para uma proporção em massa de 50% de agregado, um incremento de 13% na resistência em comparação a matriz sem agregados. A densidade da argamassa geopolimérica ficou na faixa de 2 a 2,23 g/cm³. Wazien *et al.* (2016b) observou que teve um incremento na resistência com o aumento da areia até uma razão de 0.5 aglomerante/agregado. Baseado nestes resultados, as propriedades especiais apresentadas pelas argamassas álcali ativadas demonstram potencial para serem empregadas em reparos de porções de concreto

Portanto, Weizien *et al.* (2016b) recomenda a preparação adequada de argamassa de geopolímero, 0,5 de relação entre o aglomerante a areia e areia, com base na trabalhabilidade e na resistência à compressão para aplicação em reparos de concreto. No entanto, a alta resistência à compressão não é suficiente para garantir uma boa resistência de união entre materiais de reparo e substrato de concreto.

3.7.3 Material de reparo de base álcali-ativada.

Diante do desempenho dos sistemas de reparo com os materiais existentes sob altas temperaturas e da recorrência de problemas como fissuras e infiltrações, surge a necessidade de buscar novos materiais que sejam mais duráveis e que tenham um desempenho mais satisfatório do que os comercializados. Neste contexto, por conta de suas propriedades, o álcali ativado surge como uma alternativa de material de reparo.

A primeira pesquisa envolvendo a aplicação do geopolímero como base para material de reparo foi publicada por Balaguru e Kurtz (1998). Desde então, os estudos mostram que os aglomerantes álcali-ativados apresentam potencial para ser um excelente material de reparo (WAZIEN *et al.*, 2016a).

Diante da importância de se desenvolver novos materiais para reparo de estruturas, Hu *et al.* (2008) analisaram a resistência de união entre o substrato de concreto e o material álcali-ativado e constataram que eles possuem melhores características de reparação do que os materiais à base de cimento. Esse estudo buscou relatar a influência da escória de aço nas propriedades de materiais álcali ativados utilizados em reparos estruturais. Para isso, na produção do aglomerante ele utilizou como precursor o metacaulim (produzido por meio da calcinação da caulinita a 750°C durante 6 horas), a escória de alto forno (resíduo de uma usina chinesa) e o NaOH e silicato de sódio ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ razão molar 3,19) como solução ativadora. Ele produziu três materiais de reparo, o de referência com base cimentícia, o álcali ativado (Metacaulim 1: solução alcalina 0.56) e o álcali ativado com substituição parcial de 20% do metacaulim por escória de alto forno. No seu estudo Hu *et al.* (2008) realizou teste de compressão em corpos de prova prismáticos (40x40x40 mm) nas idades de 8 horas, 1, 3, 7 e 28 dias, ensaio de aderência, resistência à abrasão e análise da microestrutura através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ele concluiu que até os 7 dias as argamassas geopoliméricas apresentaram um ganho de resistência mecânica superior ao da cimentícia, mas aos 28 dias o contrário acontece. Quanto à resistência a abrasão e a aderência ao substrato de concreto, as argamassas de matriz geopoliméricas apresentaram melhores resultados que a argamassa de reparo de matriz cimentícia indicando a sua possibilidade de uso como material de reparo.

Torgal *et al.* (2008), investigaram o potencial de utilização de uma argamassa geopolimérica produzida através do tungstênio (resíduos de mina) como material de reparo de concreto. Nas análises, os ligantes álcali-ativados apresentaram resistência de aderência muito mais elevada mesmo em idades precoces comparada com os produtos comerciais de reparo.

Mazza (2010) estudou o comportamento mecânico e de aderência das argamassas geopoliméricas produzidas através do metacaulim para reparo/reforço, em entalhe, de vigas de concreto, chegando à conclusão que a argamassa geopolimérica melhora o desempenho da peça reparada nos entalhes e garante o aumento da carga de ruptura das vigas em relação à referência (*grout*), indicando-a como uma boa técnica para reforço das estruturas de concreto.

Mazza (2010) ressalta que a tecnologia dos materiais é capaz de produzir argamassas geopoliméricas de elevado desempenho, podendo apresentar uma durabilidade satisfatória frente a agentes agressivos e aderência para que se restaurem as estruturas. Da mesma forma, Zhang *et al.* (2016) salientam que os álcali-ativados possuem baixa permeabilidade, são excelentes anticorrosivos e um ótimo adesivo para pastas e argamassas. Considerando que as estruturas de concreto são vulneráveis ao ataque químico por conter uma elevada quantidade de cal, o geopolímero se mostra um excelente componente para reforço das estruturas.

Phoo-Ngernkham *et al.* (2015) investigaram a utilização de argamassas geopoliméricas com cinzas volantes para reparo de estruturas de concreto. Os resultados indicaram que a argamassa álcali-ativada obteve elevadas resistências ao cisalhamento e de flexão comparativamente com o uso de argamassas convencionais, além disso, os resultados de microscopia eletrônica de varredura indicaram que a zona de interface do concreto e da argamassa geopolimérica foi mais homogênea e mais densa. Portanto, este estudo confirma a ideia que o ligante álcali-ativado é um produto alternativo para reparo de estruturas de concreto.

Duan *et al.* (2016) propôs um material de reparo de matriz geopolimérica e impermeável. Para a produção desse geopolímero ele utilizou o metacaulim como precursor e a formulação 14.51% Na₂O, 33.39% SiO₂ e 48.53% H₂O, com proporção de silicato de sódio e hidróxido de sódio igual a 8:1. Ele concluiu que o material desenvolvido possui pega rápida, alta fluidez, superfície hidrofóbica, baixa absorção de água e alta aderência ao concreto (justificada pela alta densidade do material), constatada por meio da investigação da zona de transição.

Além desses estudos que comparam as argamassas geopoliméricas com as argamassas de reparo estrutural de base cimentícia, já existem trabalhos comparando o desempenho de materiais de reparo de matriz geopoliméricas com materiais poliméricos de reparo estrutural (DUFKA *et al.*, 2013a; DUFKA *et al.*, 2013b). Eles avaliaram a possibilidade de uso da argamassa geopolimérica na reabilitação de estruturas de concreto armado, através do estudo comparativo com as propriedades das argamassas poliméricas mais utilizadas para reparo estrutural. Com base nesses estudos concluíram que as propriedades das argamassas geopoliméricas possibilitam o seu uso como material de reparo estrutural.

Bencardino, F., Condello, A. (2016), investigaram técnicas de reparo de elementos de concreto armado, cujo cobrimento estava deteriorado e ou com que apresentavam corrosão nas barras. E assim, fizeram sistemas de reparo de vigas, utilizando SRGM (*Steel Reinforced Geopolymeric Matrix*) e concluíram que estes materiais apresentam altas resistências já nas primeiras idades.

Para Duan *et al.*, (2016) a alta resistência a compressão axial (20 MPa em 3 horas), alta aderência e baixa absorção de água são propriedades que possibilitam a utilização da argamassa geopolimérica exposta aos fatores de ações deletérias, como é o caso da utilização como revestimento de estruturas em ambientes marinhos e como material de reparos de pavimentos de concreto.

Zhang *et al.*, (2016) também traz um estudo experimental e uma análise comparativa das propriedades mecânicas e do comportamento térmico da argamassa geopolimérica (GM), das argamassas de reparo estrutural comerciais de matriz cimento-polímero modificado e das argamassas de reparo de matriz cimentícia. A argamassa geopolimérica estudada ele possui matriz composta por uma solução alcalina ativadora e uma mistura de metacaulim e cinza volante, como fonte de aluminossilicatos na proporção mássica de 15.8% K_2O , 24.2% SiO_2 e 60% H_2O (SiO_2/K_2O razão molar de 2.4), já as argamassas poliméricas e cimentícias utilizadas nesse estudo são industrializada.

Neste trabalho de Zhang H., *et al.* (2016) são realizados os ensaios de flexão, compressão, tração e aderência de argamassa geopoliméricas em substrato de concreto, à temperatura ambiente e após exposição a temperaturas elevadas. A perda de massa, o fluxo térmico e a dilatação térmica foram medidos por análise TG-DSC e testes dilatométricos, para elucidar o mecanismo de degradação de resistência da argamassa geopolimérica a altas temperaturas. A partir deste trabalho, Zhang H. *et*

al.(2016) concluíram que a resistência à flexão, à compressão, à tração e à aderência da argamassa geopolimérica aumenta a 100 °C, e depois diminui em 300-700°C. E que a argamassa de álcali-ativada exibe boas características de ligação em argamassa de cimento ou substrato de concreto, devido à formação de hidratos de silicato de cálcio resultantes da reação interfacial entre a solução de silicato de potássio em argamassa de geopolímero e hidróxido de cálcio em argamassa de cimento ou substrato de concreto. Assim, argamassa de geopolímero pode ser eficaz como um material de reparo em estruturas de concreto.

Apesar do avanço do desenvolvimento de novos materiais álcali-ativados para aplicação na construção civil, ainda existe a necessidade de aprofundar os estudos a respeito da resistência mecânica, durabilidade e a sua aplicação em argamassas de reparo, levando em consideração as condições de exposição e a necessidade de contribuir com um método de dosagem de material álcali-ativado (PROVIS, 2017). Diante disto, o objetivo deste trabalho é avaliar a possibilidade de utilização de cinzas agroindustriais residuais na produção de argamassas geopoliméricas de alto desempenho estrutural.

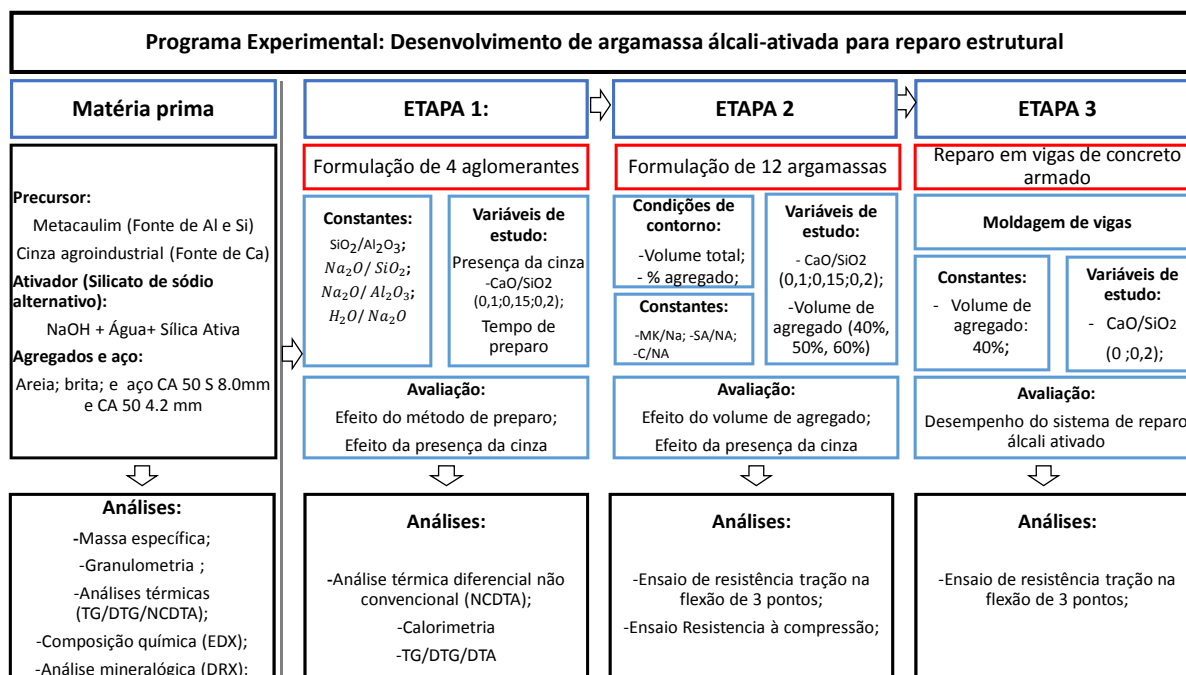
4 PROGRAMA EXPERIMENTAL

A seguir será exposto o programa experimental utilizado nessa pesquisa, cujo objetivo é viabilizar o desenvolvimento de uma argamassa à base de aglomerante álcali-ativado com incorporação de cinzas agroindustriais que seja adequada para aplicação em reparos de elementos estruturais de concreto armado.

4.1 Delineamento da pesquisa

Aqui será apresentada uma breve descrição da metodologia utilizada que encontra dividida em três etapas precedidas da caracterização das matérias primas. A primeira etapa consiste na formulação e avaliação dos aglomerantes álcali-ativados por meio de análise de calorimetria e de termogravimetria. A segunda etapa envolve o estudo exploratório de dosagem das argamassas que compreende o estudo da influência da adição da cinza no comportamento mecânico da argamassa álcali-ativada e da relação do teor de agregado com as propriedades mecânicas da argamassa. Por fim, a terceira etapa tem como objetivo a avaliação do desempenho mecânico do sistema de reparo com a argamassa proposta. Estas fases são interdependentes e encontram mais detalhadas na Figura 12.

Figura 12. Programa experimental.



Fonte: A autora.

A **caracterização das matérias primas** compreende análises físico química e mineralógica de todas os materiais utilizados para a produção do aglomerante álcali-

ativado. Além da caracterização do aço e dos agregados que foram utilizados ao longo da pesquisa para produção das argamassas e das vigas de concreto armado.

A **ETAPA 1 de caracterização dos aglomerantes álcali-ativados** teve dois objetivos principais, o primeiro deles é a investigação por meio da calorimetria e da termogravimetria a influência do tempo de preparo do aglomerante na formação de fases no aglomerante álcali-ativado. O segundo é analisar a formação de fase dos aglomerantes desenvolvidos na ETAPA 1 desse trabalho. No primeiro estágio dessa etapa foi realizada a caracterização do aglomerante escolhido (ou dos 4 aglomerantes), por meio de ensaios TG/DTG/DTA calorimetria e NCDTA. Com esta etapa foi possível avaliar as fases formadas na síntese do material álcali-ativado e relaciona-las com as propriedades mecânicas.

Ao conhecer a composição química dos materiais foi possível dar início etapa de **estudo exploratório de dosagem (ETAPA2)**. Desenvolveu-se 12 formulações de argamassas, agrupados de acordo com a porcentagem volumétrica de agregado (40%, 50% e 60%) e cada um desses grupos foi formado por quatro tipos de argamassa, cuja única variável era a relação CaO/SiO_2 (0; 1,0; 1,5; 2,0) que é função da quantidade de cinza agroindustrial incorporada. Dessa forma, todas as 12 argamassas possuíam as mesmas relações molares principais e o mesmo volume final o que possibilita a comparação entre elas e a consequente análise da influência do teor de agregado e da relação CaO/SiO_2 , no comportamento mecânico das argamassas álcali-ativadas. O estágio final desta etapa envolveu a síntese das 12 argamassas álcali-ativadas e a avaliação de propriedades mecânicas nas primeiras idades e do aspecto visual no estado fresco e endurecido, a fim de contemplar dois objetivos dessa pesquisa que é a avaliação da influência do teor volumétrico de agregado e da relação CaO/SiO_2 , decorrente da adição da cinza, no comportamento mecânico das argamassas álcali-ativadas.

Ao fim dessa etapa foi possível identificar dentre as 12 argamassas estudadas, se as variáveis de estudo se relacionam com o comportamento mecânico das argamassas nas idades analisadas e se algum dos fatores tem efeito preponderante ao longo das idades. Com isso, identificou-se qual argamassa apresenta o comportamento mecânico mais adequado para o uso como material de reparo de estruturas de concreto armado.

Feito isso, dar-se início a etapa de avaliação do **desempenho do sistema de reparo álcali-ativado (ETAPA 3)**. Esta etapa compreende 4 estágios, concepção e

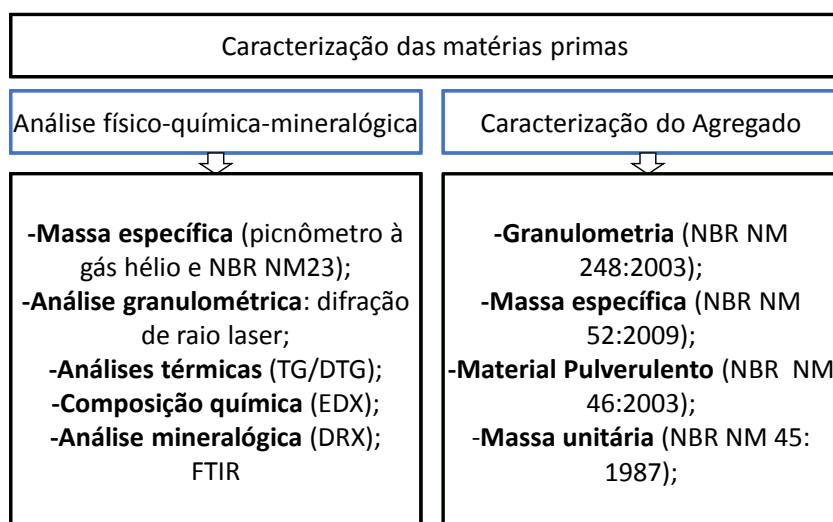
moldagem das vigas de concreto armado, carregamento até o fim do limite elástico das vigas, remoção da porção danificada, tratamento da superfície e realização do reparo com os materiais álcali-ativados e por fim, ensaio de flexão de 3 pontos nas vigas reparadas. Com isso, ao fim dessa etapa, é possível fazer a análise das curvas de tensão e o mapeamento das fissuras das vigas e avaliar o desempenho mecânico do sistema de reparo com a argamassa álcali-ativada.

Todas estas etapas do programa experimental foram desenvolvidas com o suporte do laboratório de catálise do Instituto de Química da UFBA (LABCAT), do Laboratório de estruturas (Timoshenko-UFBA) e do Centro Tecnológico das Argamassas (CETA-UFBA), Além do apoio do Laboratório de Estruturas e Materiais (LABEST) e do Laboratório de Análises Térmicas (LABAT), ambos da COPPE/UFRJ. na execução de ensaios por meio das técnicas identificadas na Tabela 5.

4.2 Ensaios de caracterização

A etapa inicial dessa pesquisa corresponde à caracterização física- química e mineralógica dos materiais que foram utilizados na pesquisa para produção do aglomerante álcali-ativado e caracterização dos materiais utilizados para produção das vigas de concreto armado.

Figura 13- Caracterização das matérias primas.



Fonte: A autora.

4.2.1 Caracterização das matérias primas utilizadas na produção do aglomerante.

Para utilização da cinza, metacaulim e da sílica ativa se faz necessário avaliar as propriedades físico-químico-mineralógicas destes materiais, desta forma foram realizados os seguintes ensaios:

Tabela 5. Resumo das técnicas e equipamentos utilizados na metodologia.

Técnica	Objetivo	Equipamento/ Laboratório	Observações
Difração de Raio X (DRX)	Análise cristalográfica qualitativa da matéria prima. Permite a identificação das fases mineralógicas dos precursores.	XRD-6000 Shimadzu/ LabCat/UFBA	Radiação CuK α , gerada a 40 kV, corrente de 30 mA, monocromador de grafite, 1.4–50° 2 θ , taxa de 2°min ⁻¹
Fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDX)	Obtenção da composição de óxidos das matérias prima, utilizada para o cálculo das relações entre os materiais precursores e ativadores.	EDX-720 Shimadzu LabCat/UFBA	Fonte de radiação de ródio
Análise termogravimétrica (TG/ DTG)	Analisar a variação da perda de massa ao longo do incremento de temperatura. Permite a identificação dos picos de perda de massa, que podem ser relacionados há um composto.	DTG 60H da Shimadzu LabCat/UFBA	10°C/min até 35°C (secagem) 10°C/min, sob fluxo de nitrogênio de 50 ml/min
MASSA ESPECÍFICA – NBR NM 23	Determinação da massa específica dos materiais	Frasco volumétrico de Le Chatelier CETA/UFBA	Líquido não reagente (querosene)
Picnometria a Gás	Determinação da massa específica dos materiais	Micromeritics AccuPyc II 1340 Labest/UFRJ	Gás Hélio Pressurização à 19.500 psig
Granulometria à laser	Analisar a distribuição granulométrica das matérias primas	Malvern Mastercizer 2000 / Labest/UFRJ	Pumpspeed: 2000 Time Ultrassom: 1min
NCDTA	Analisar a cinética das reações por meio da diferença de temperatura da amostra e de uma referência inerte	Vernier-8 Termistores/ LABAT/UFRJ	Coleta de dados a cada 20 segundos.
Calorimetria	Analisar o calor real liberado pelas reações de álcali-ativação.	Calmetrix 2000/ LABAT/UFRJ	35 horas
Ensaio de Flexão de 3 pontos	Avaliar o desempenho mecânico do sistema de reparo.	Prensa Instron HDX 1000-Timoshenko/ UFBA	Capacidade de carga de 1000 KN
Ensaio de flexão 3 pontos	Avaliar a resistência a tração na flexão e à compressão das argamassas álcali-ativadas	Contenco HD-20T- CETA/UFBA	NBR 13279 (ABNT, 2005)

Fonte: A autora.

4.2.1.1 Massa específica

A massa específica dos materiais foi determinada utilizando um picnômetro a gás (gás hélio) modelo Micromeritics AccuPyc II 1340 (Figura 14), do Laboratório de Estruturas e Materiais (LABEST) da Coppe-UFRJ.

Figura 14. Picnômetro para medição da massa específica.



Fonte: A autora.

Este ensaio determina o volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido. Para efetuar o ensaio, primeiramente é necessário secar a amostra em temperatura de 150°C durante 15 minutos, em seguida, a mesma é colocada na respectiva câmara e submetida a um processo de degaseificação que consiste em ciclos de purgas com hélio (total de dez ciclos), para remoção de impurezas e umidade que possivelmente possa conter. Feito este procedimento, ocorre uma pressurização até uma pressão P_1 (cerca de 19.500 psig) ao fechar a válvula de expansão e seguidamente a válvula de expansão é aberta, resultando no abaixamento de pressão para P_2 . Admitindo comportamento ideal do hélio, o volume do sólido pode ser calculado a partir das equações matemáticas (Eq. 3) e (Eq. 4).

$$P_1(V_a - V_s) = P_2(V_a - V_s + V_e) \quad \text{Eq. 3}$$

Onde,

V_a = volume da câmara da amostra;

V_e = volume da câmara de expansão;

V_s = volume do sólido, dado pela Equação 2.

$$V_s = V_a - V_e / [(P_1/P_2) - 1] \quad \text{Eq. 4}$$

A massa específica é automaticamente calculada pelo aparelho, através da relação entre a massa do sólido como dado de entrada (em gramas) e o volume obtido (centímetro cúbico).

Além dessa técnica, a massa específica dos materiais também foi calculada por meio do ensaio normatizado através da NBR NM 23 (ABNT, 2001), para determinação da massa específica do cimento Portland, que estabelece a utilização um frasco volumétrico de *Le Chatelier*. Basicamente, este ensaio consiste em encher o frasco com o líquido de acordo com a norma, colocar em banho de água, monitorar até a constância de valores e fazer a leitura do volume inicial V_1 . Em seguida, adicionar uma quantidade de massa conhecida (m) do material a ser estudado no frasco, tampar, girar de acordo com a norma e fazer a leitura do volume final V_2 . O cálculo da massa específica do material é determinado por meio da equação Eq. 5

$$\rho = m / (V_2 - V_1) \quad \text{Eq. 5}$$

As massas específicas dos materiais utilizados na produção do geopolímero determinadas por meio dessas duas técnicas estão apresentadas no Apêndice A.

4.2.1.2 Análise granulométrica

A determinação da distribuição granulométrica das partículas de cada amostra dos resíduos foi realizada por meio de difração de raio laser, utilizando o equipamento da Malvern modelo Mastercizer 2000 (Figura 15).

Figura 15. Granulômetro à laser.



Fonte: A autora.

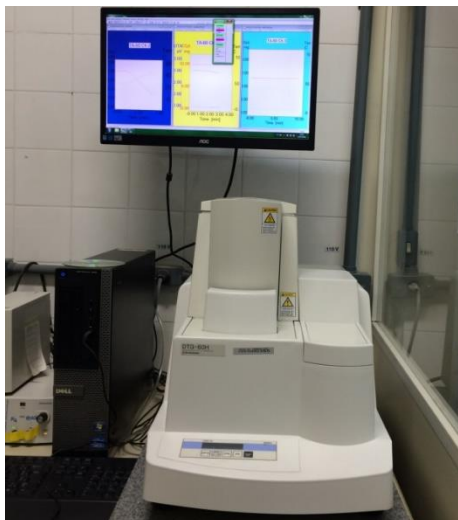
Antes de efetuar o ensaio, as amostras foram secas em estufa a 110°C por 6 horas. Todos os ensaios foram realizados em duplicata e as curvas são apresentadas na seção 4.3.

4.2.1.3 Análises térmicas (TG/DTG)

As análises térmicas por TG/DTG dos materiais foram realizadas no Laboratório de Catálise da UFBA, utilizando um aparelho de análise simultânea DTG 60H da Shimadzu (Figura 16). Para ensaio, utiliza-se cerca de 15mg de cada material

e uma taxa de 10°C/min até 35°C, permanecendo por 1h, para secagem da amostra, para em seguida elevar a temperatura até 1000°C, utilizando uma taxa de 10°C/min, sob fluxo de nitrogênio de 50 ml/min.

Figura 16. Analisador simultâneo para análises termogravimétricas.



Fonte: A autora.

Os ensaios de termogravimetria dos materiais utilizados na produção do aglomerante álcali ativado são apresentadas na seção 4.3.

4.2.1.4 Composição química

A composição química dos materiais foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX). Para tanto, foi utilizado o equipamento EDX-720 Shimadzu (Figura 17), com fonte de radiação de ródio operando a 15 kV (Na a Sc) ou 50 kV (Ti a U), e fenda colimadora de 10 mm

Figura 17. Espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva.



Fonte: A autora.

Para execução de ensaio, as amostras foram colocadas no equipamento em suportes de polipropileno com diâmetro de 5 mm, vedados com filme de polipropileno de 5 µm de espessura.

Quando são feitas as análises por EDX sem considerar a perda ao fogo, os resultados são parciais, pois os equipamentos em geral não medem os elementos de carbono, hidrogênio e oxigênio quando. O percentual dos elementos mensuráveis é quantificado, porém, em geral é expresso na forma de óxido correspondente, calculado por estequiometria.

Como o equipamento mede a relação mássica entre os elementos existentes, mantendo a proporção entre os óxidos dos elementos, o software do equipamento recalcula o teor de óxidos para que seu total seja 100%, mantendo a proporção entre os óxidos.

Para determinar os teores de H_2O e CO_2 que seriam respectivamente os óxidos de hidrogênio e carbono de referência, uma das formas é ver na termogravimetria da amostra de interesse quais são as perdas de massa em análise sob fluxo de ar, decorrentes de perda total de H_2O e CO_2 , o que representa a perda ao fogo (PF) da amostra original (Em inglês PF= LOI = *Loss of Ignition*).

As composições químicas dos materiais utilizados na produção do aglomerante álcali ativado são apresentadas na seção 4.3 e no Apêndice A.

4.2.1.5 Análise Mineralógica

Os ensaios por difração de raios-X foram realizados nos materiais a fim de determinar suas estruturas cristalinas a partir da intensidade dos picos apresentados em um difratograma. Estes difratogramas foram obtidos através do difratômetro SHIMADZU, modelo XRD 6000, equipado com um monocromador de grafite e um ânodo rotativo de cobre, operando a 40 KV e 40 MA. Este ensaio é não destrutivo, no qual a incidência de um feixe de raios-X sobre um material cristalino forma um padrão de difração.

As composições químicas dos materiais utilizados na produção do aglomerante álcali ativado estão apresentadas na seção 4.3.

4.2.2 *Caracterização dos agregados*

A caracterização dos agregados foi realizada a partir dos seguintes ensaios:

4.2.2.1 Composição granulométrica

A determinação da composição granulométrica foi feita através do ensaio normatizado pela NBR NM 248 (ABNT, 2003). Para sua realização a norma recomenda utilizar uma amostra de no mínimo 300 g do agregado que irá passar por um conjunto de peneiras de abertura da série normal e intermediária. Após esse processo pesa-se a quantidade de agregado retido em cada peneira calculando a porcentagem média. Em seguida foi possível traçar a curva granulométrica deste material, calcular o módulo de finura e determinar o diâmetro máximo deste material.

Módulo de finura

De acordo com a NBR NM 248 (ABNT, 2003), o módulo de finura serve para estimar a espessura média do agregado. Ele é calculado com os resultados da granulometria e consiste da relação entre porcentagens retidas acumuladas em massa de um agregado, nas peneiras da série normal, dividida por 100.

4.2.2.2 Massa específica

A massa específica do agregado é um dado fundamental para o cálculo da dosagem. Para determiná-la foi utilizado o procedimento recomendado pela NBR NM 52 (ABNT, 2009), no caso do agregado miúdo. Já para os agregados graúdos, foram utilizados os procedimentos previstos na NBR NM 53 (ABNT, 2009).

4.2.2.3 Massa unitária

A massa unitária do agregado é a relação da massa pelo volume da amostra, levando em consideração o volume de vazios. O ensaio para determinação dessa informação é normatizado pela NBR NM 45 (ABNT, 2006). A norma recomenda colocar uma amostra com uma massa conhecida em um recipiente de volume conhecido, promovendo o adensamento da amostra no interior do recipiente.

4.2.2.4 Teor de material pulverulento

A NBR NM 46 (ABNT, 2003) define material pulverulento como sendo o material fino que passa pela peneira de abertura 75 micrometros. Na produção de argamassas e concreto um agregado com alto teor de pulverulento deve ser evitado, pois demanda muita água de amassamento (reduzindo a resistência) e está associado ao aparecimento de fissuras mapeadas no estado endurecido.

4.2.3 Caracterização do aço

Os aços da armadura das vigas de concreto armado que foram utilizadas na etapa de avaliação do desempenho do sistema de reparo com argamassa álcali-ativada foram ensaiados para obter a resistência a tração.

4.2.3.1 Resistência à tração

O ensaio de resistência à tração das barras de aço utilizadas nas armaduras longitudinal e transversal foi feito com base no ensaio da norma NBR ISO 6892-1 (ANBT, 2013)

4.3 Materiais

Para a produção do aglomerante álcali-ativado, das argamassas e das vigas de concreto armado foram utilizados os seguintes materiais:

4.3.1 Hidróxido de sódio

Nessa pesquisa foi utilizado hidróxido de sódio em escamas da marca BRENNTAG, com teor de pureza de 98%* (Figura 18). Ele é utilizado na produção da solução alcalina ativadora, necessária para o processo de álcali-ativação.

Vale ressaltar que não houve nenhum tipo específico de restrição ou controle para a aquisição desse material e que é necessário utilizar luvas e óculos de proteção para manuseá-lo pois se trata de um material altamente alcalino.

Figura 18- Hidróxido de sódio em escamas.



Fonte: A autora.

* Dado fornecido pelo fabricante do Hidróxido de sódio.

4.3.2 Água

Foi utilizada água potável fornecida pela rede de abastecimento da Universidade Federal da Bahia (UFBA) para a produção da solução alcalina ativadora e para conferir trabalhabilidade às argamassas. Não foram realizados ensaios para a determinação dos componentes da água, tais como sulfatos e cloretos. Esta água também foi utilizada na produção do concreto das vigas.

4.3.3 Sílica Ativa

Nesta pesquisa foi utilizada sílica ativa granulada do fabricante IMPERTUDO (Figura 28) com massa específica de $2,31 \text{ g/cm}^3$ pelo método do picnômetro a gás Hélio e $2,24 \text{ g/cm}^3$ pelo método da NBR NM 23 (ABNT, 2001), ambos descritos na sessão de ensaios de caracterização. Ela foi empregada como fonte complementar de Si na produção da solução alcalina ativadora de silicato de sódio, mais a frente, no detalhamento da etapa 2, será explicado o processo de produção dessa solução.

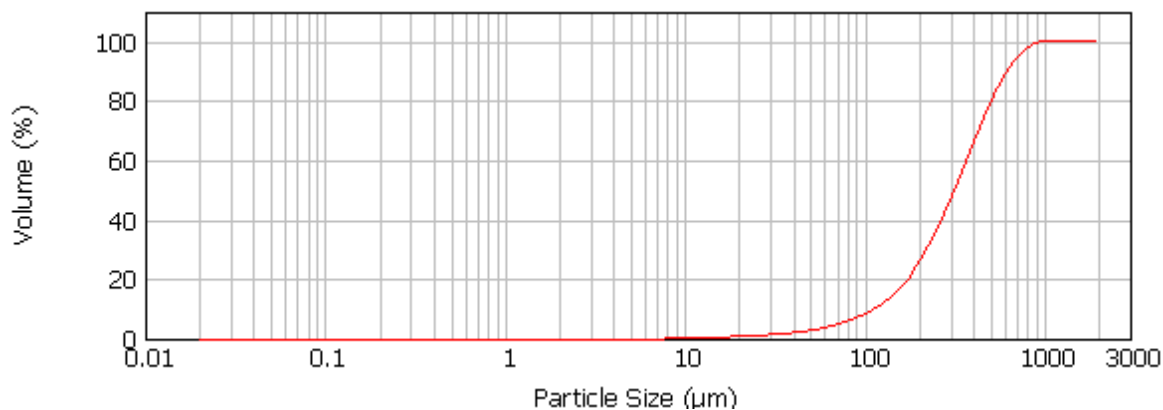
Figura 19- Sílica ativa.



Fonte: A autora.

A sílica ativa tem distribuição granulométrica conforme a Figura 20.

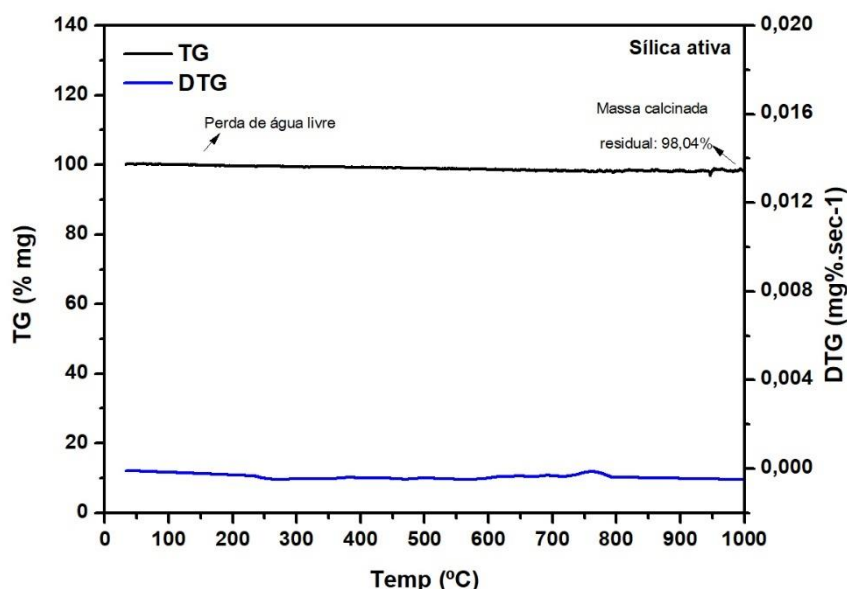
Figura 20 Análise granulométrica da Sílica Ativa.



Fonte: A autora.

Do ensaio de termogravimetria realizado conforme procedimento descrito no tópico 4.2.1.3, verificou-se que a massa calcinada a 1000°C da sílica ativa é 98,04% o que sugere a presença de óxidos (Figura 21).

Figura 21- TG/DTG da sílica ativa.



Fonte: A autora.

A Tabela 6 traz a composição química da sílica ativa, considerando e sem considerar a perda ao fogo da amostra que é de 1,96%, de acordo com o ensaio de termogravimetria. Portanto, para se ter a real composição química da amostra, deve-se multiplicar os teores obtidos na análise de EDX, sem considerar a perda ao fogo, por $(100-PF)/100$, e assim obter a composição química correta da amostra.

Tabela 6- Composição química de óxidos da Cinza (% em massa).

Componentes	CaO	K ₂ O	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	ZnO	CuO	Al ₂ O ₃	Outros	P.F.*
Sem Correção*	1,53	2,20	0,34	90,79	0,58	0,63	0,23	0,22	0,08	3,37	0,03	-
Com Correção	1,50	2,16	0,34	89,01	0,56	0,62	0,23	0,22	0,08	3,30	0,03	1,96

*Perda ao fogo

**Correção de perda ao fogo

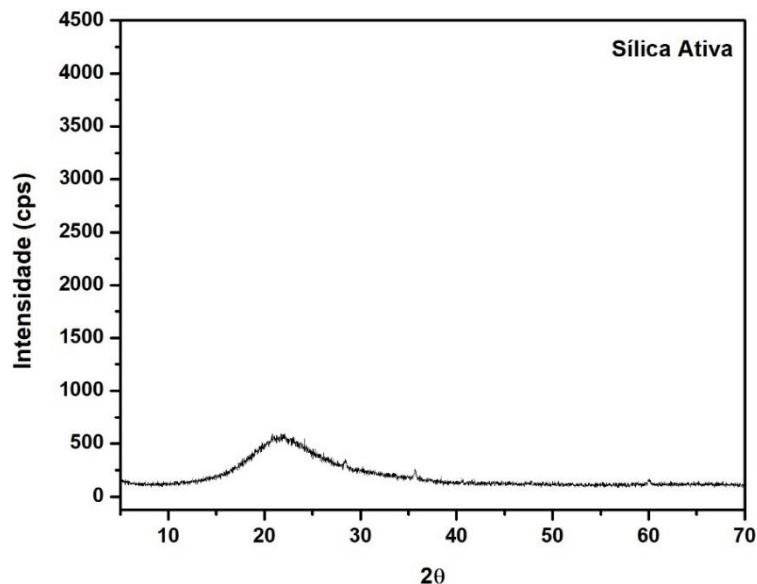
Fonte: A autora.

O resultado da análise química por meio do EDX (Tabela 6), cujo procedimento está descrito no tópico 4.2.1.4 confirma que a sílica ativa é formada em sua maioria por óxidos de SiO₂.

Por fim, o resultado da análise de DRX revela que a sílica é predominantemente amorfa, pois o seu difratograma não apresentou picos cristalinos (Figura 22). Com isso, após a caracterização da sílica ativa, verificou-se que ela possui as características necessárias para ser utilizada como fonte complementar de sílica na

produção do silicato de sódio, por apresentar um elevado teor de sílica principalmente na fase amorfa.

Figura 22- Difratoograma da sílica ativa.



Fonte: A autora.

4.3.4 Cinza agroindustrial

A cinza agroindustrial utilizada nesta pesquisa foi coletada em fornos de produção de gêneros alimentícios na cidade de Cruz das Almas, recôncavo da Bahia. A madeira utilizada como biomassa é da família Fabaceae e nome científico *Mimosa tenuiflora*, popularmente conhecida como madeira jurema, árvore de copa irregular de 4 a 5 metros de altura e tronco de 20 a 30 cm de diâmetro, esta árvore é uma leguminosa muito comum no nordeste brasileiro e bastante utilizada localmente na produção de estacas e móveis rústicos bem como para carvão e lenha (SOUZA *et al*, 2008).

Antes de ser incorporada a matriz álcali-ativada, como fonte de cálcio, as cinzas foram homogeneizadas e beneficiadas através do peneiramento. Para este trabalho, a cinza coletada foi peneirada na série normal de peneiras. A Figura 23 ilustra as diferentes frações granulométricas presentes no resíduo agroindustrial, da esquerda para a direita está ilustrada respectivamente, a cinza do modo que é coletada, a fração retida na peneira de 4,8mm, o retido na peneira de 2,4 mm, o retido na peneira 1,2mm, o retido na peneira de 0,64 mm, o retido na peneira de 0,32 mm e o passante na peneira de 0,15mm, esta última é a fração da cinza utilizada nesta pesquisa, por ser mais fina e portanto mais reativa.

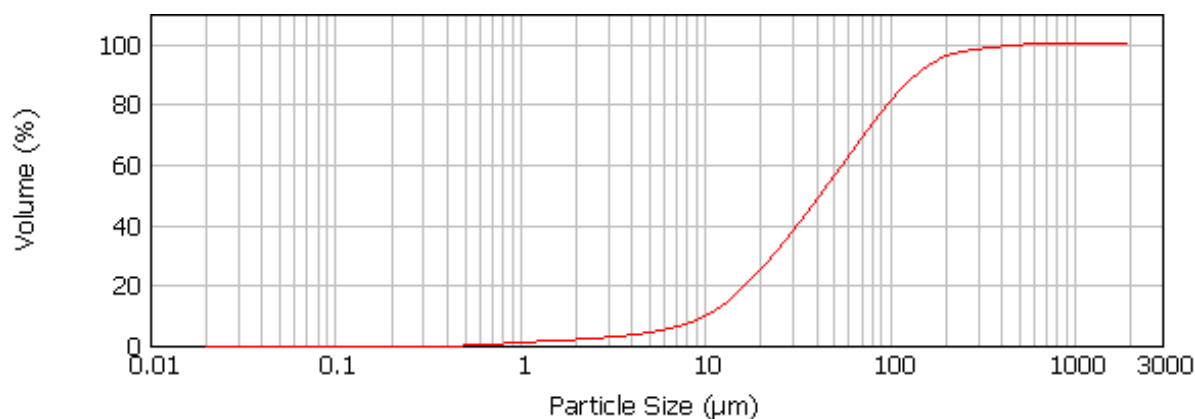
Figura 23. Frações granulométrica do resíduo agroindustrial.



Fonte: A autora.

A Figura 24 traz a curva granulométrica da fração da cinza utilizada na produção do aglomerante após o beneficiamento. Esta fração tem massa específica de $2,63 \text{ g/cm}^3$ pelo método do picnômetro a gás Hélio e $2,55 \text{ g/cm}^3$ pelo método da NBR NM 23 (ABNT, 2001).

Figura 24 Análise granulométrica da cinza.

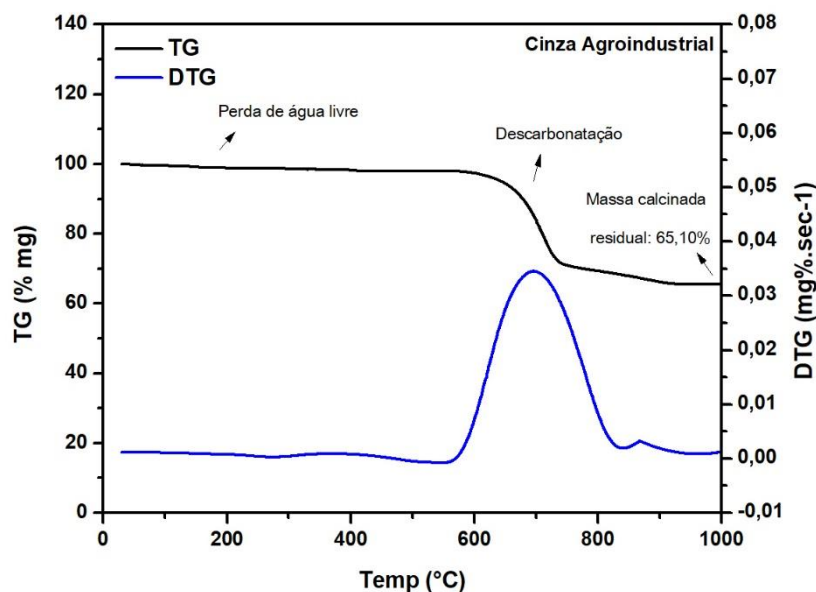


Fonte: A autora.

Do ensaio de termogravimetria realizado conforme procedimento descrito no tópico 4.2.1.3, verificou-se que a massa calcinada a 1000°C da cinza agroindustrial é 65,10%, esta alta perda de massa pode estar relacionada a presença de matéria orgânica na cinza utilizada (Figura 25).

As curvas de TG/DTG da cinza (Figura 25) evidenciam uma faixa de perda de massa expressiva entre 550 e 820°C , referente a decomposição por descarbonatação de uma fase presente na cinza por queima da matéria orgânica residual.

Figura 25. Curvas de TG/DTG da cinza.



Fonte: A autora.

A Tabela 6 traz a composição química da cinza dada pelo equipamento e a corrigida pela perda ao fogo da amostra que é de 34,43%, de acordo com o ensaio de termogravimetria. Portanto, para se ter a real composição química da amostra, deve-se multiplicar os teores obtidos na análise de EDX, sem considerar a perda ao fogo, por $(100-PF)/100$, e assim obter a composição química correta da amostra.

Tabela 7- Composição química de óxidos da Sílica Ativa (% em massa).

Componentes	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SrO	Al ₂ O ₃	Outros	P.F.*
Sem Correção*	74,91	11,2	2,46	2,21	2,18	1,61	1,58	1,28	1,28	0	1,34	-
Com Correção	49,12	7,31	1,61	1,45	1,43	1,06	1,04	0,84	0,84	0	0,89	34,43

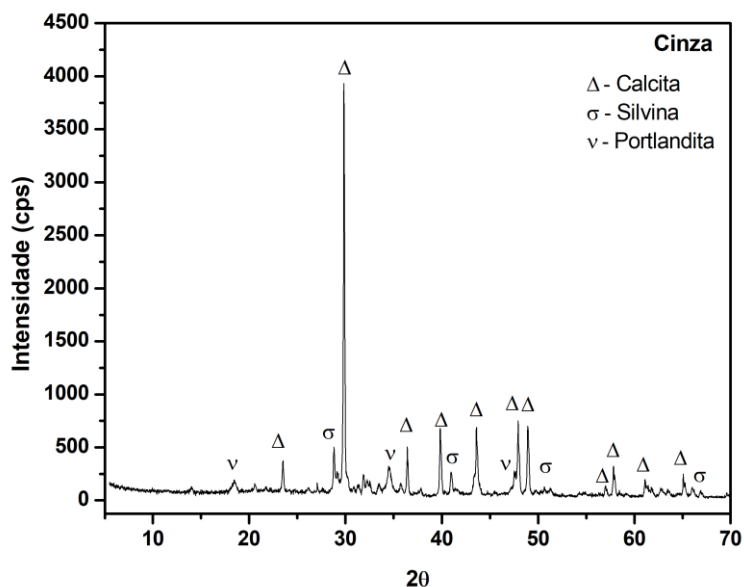
*Perda ao fogo

**Correção de perda ao fogo

Fonte: A autora.

Já a análise do DRX da cinza agroindustrial (Figura 26) revela que o material apresenta alos amorfos e regiões de picos correspondentes a estruturas cristalinas identificadas como Calcita (01-086-0174), Portlandita (01-084-1268) e Silvina (01-072-1540).

Figura 26- Difratoograma da cinza agroindustrial.



Fonte: A autora.

A presença de picos de calcita (carbonato de cálcio- CaCO_3) na cinza, corrobora com os resultados de EDX, que indicou alto teor de cálcio na amostra, e com as curvas de termogravimetria da cinza que apresentou pico de perda de massa na zona de descarbonatação (Figura 25). A cinza será adicionada a matriz do aglomerante álcali ativado para testar a influência da presença do cálcio nas propriedades do aglomerante.

4.3.5 Metacaulim

Nesta pesquisa foi utilizado o Metacaulim HP ULTRA do fabricante Metacaulim do Brasil, com massa específica de $2,68 \text{ g/cm}^3$ pelo método do picnômetro a gás Hélio e $2,52 \text{ g/cm}^3$ pelo método da NBR NM 23 (ABNT, 2001), ambos descritos na sessão de ensaios de caracterização. O metacaulim ou metacaulinita é produto da calcinação de rocha calcária e é empregado como principal precursor de aluminossilicatos (Figura 27).

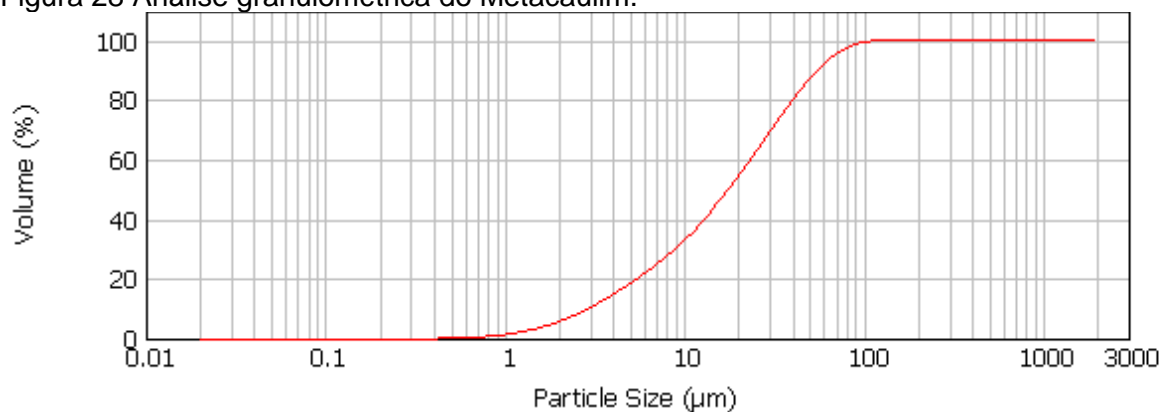
Figura 27-Amostra de Metacaulim HP ULTRA do fabricante Metacaulim do Brasil.



Fonte: A autora.

O metacaulim tem distribuição granulométrica conforme a Figura 28.

Figura 28 Análise granulométrica do Metacaulim.

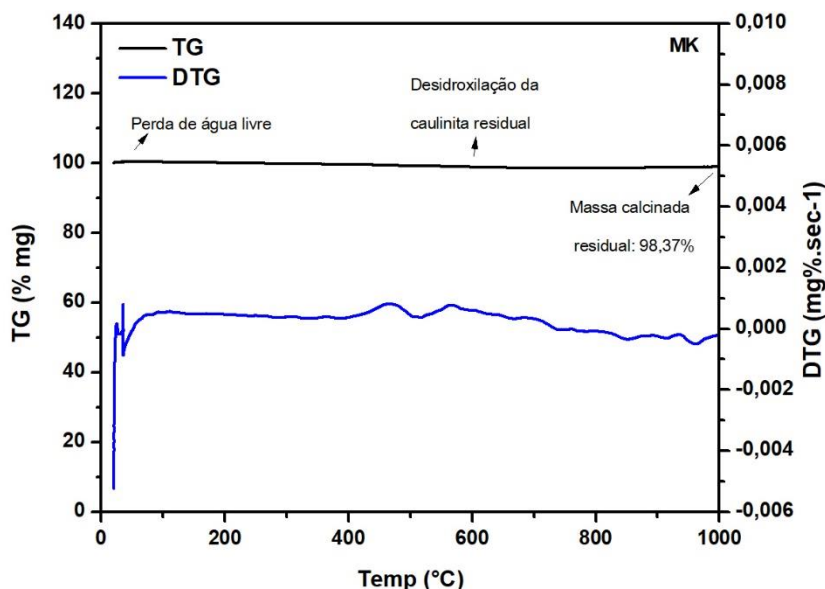


Fonte: A autora.

Do ensaio de termogravimetria realizado conforme procedimento descrito no tópico 4.2.1.3, verificou-se que a massa calcinada a 1000°C do metacaulim é 98,37% (Figura 29).

As curvas de TG/DTG do metacaulim (Figura 29) evidenciam uma perda de massa inicial referente a decomposição da água livre, seguida de uma faixa de perda de massa expressiva entre 500 e 600°C, referente a decomposição por desidroxilação da caulinita residual (MEDINA, 2011; NITA, 2006).

Figura 29. Curvas de TG/DTG do metacaulim.



Fonte: A autora.

A Tabela 8 traz a composição química do metacaulim apresentada pelo equipamento e a corrigida considerando a perda ao fogo da amostra que é de 1,11%, de acordo com o ensaio de termogravimetria

Tabela 8- Composição química de óxidos do metacaulim (% em massa).

Componentes	CaO	K ₂ O	MgO	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZnO	Rb ₂ O	Al ₂ O ₃	Outros	P.F.*
Sem Correção*	0,47	3,07	0,89	0,1	51,2	4,93	2,83	0,07	0,02	36,18	0,24	-
Com Correção	0,47	3,03	0,88	0,1	50,63	4,88	2,8	0,07	0,02	35,77	0,24	1,11

*Perda ao fogo

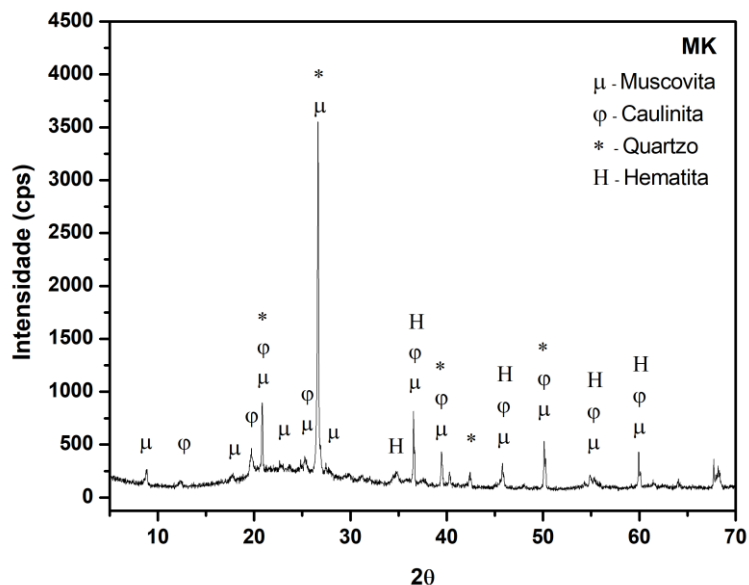
**Correção de perda ao fogo

Fonte: A autora.

O resultado da análise química por meio do EDX (Tabela 8) cujo procedimento está descrito no tópico 4.2.1.4 confirma que o metacaulim é formada em sua maioria por óxidos de SiO₂ e Al₂O₃.

Por fim, o resultado da análise de DRX revela que o metacaulim possui alos amorfos e regiões com picos de estruturas cristalinas (Figura 30).

Figura 30-Difratograma do metacaulim.



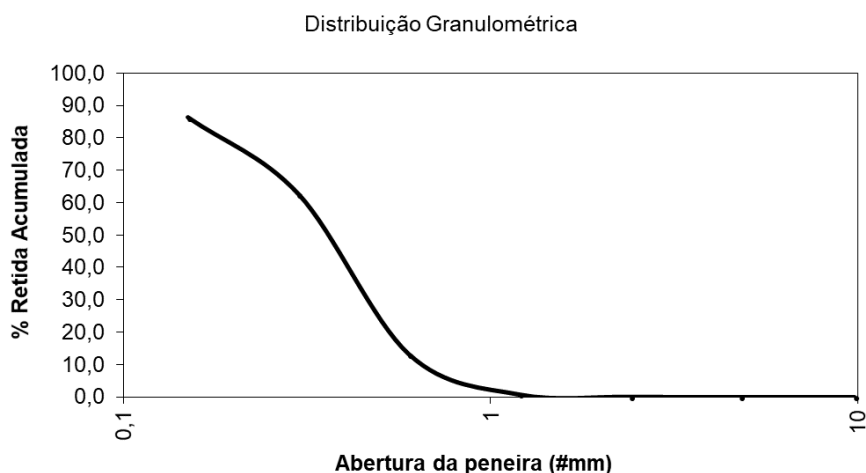
Fonte: A autora.

A partir da análise do difratograma do metacaulim (Figura 30), verifica-se a presença de picos relativos ao quartzo (01-085-0794), caulinita (01-074-1784), muscovita (00-010-0495) e hematita (01-089-8104).

4.3.6 Agregado miúdo

Nesta pesquisa foi utilizado o agregado miúdo disponível em loja de materiais de construção da cidade de Salvador. Este material foi empregado na produção das argamassas e do concreto após secagem ao ar. A curva granulométrica deste agregado é apresentada na Figura 31.

Figura 31. Distribuição granulométrica do agregado miúdo utilizado.



Fonte: A autora.

A Tabela 9 os resultados dos ensaios de caracterização desse agregado.

Tabela 9 Caracterização do agregado miúdo.

Dimensão máxima característica (mm) – NBR NM 248 (ABNT,2003)	1,20
Módulo de finura – NBR NM 248 (ABNT, 2003)	1,63
Massa específica (g/cm ³) – NBR 9776 (ABNT, 1987).	2,62
Material Pulverulento (%) – NBR NM 46 (ABNT, 2009)	1,34

Fonte: A autora.

4.3.7 Agregado graúdo

Nesta pesquisa foi utilizado o agregado graúdo disponível em loja de materiais de construção da cidade de Salvador. Este material foi empregado na produção do concreto após secagem ao ar

A Tabela 10 traz os resultados dos ensaios de caracterização do agregado miúdo utilizado nessa pesquisa.

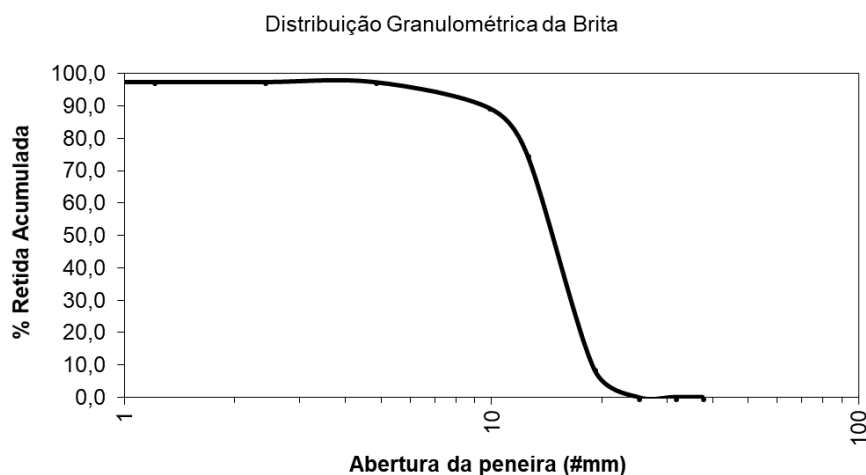
Tabela 10 Caracterização do agregado graúdo.

Dimensão máxima característica (mm) – NBR NM 248 (ABNT,2003)	19,00
Módulo de finura – NBR NM 248 (ABNT, 2003)	6,82
Massa específica (g/cm ³) – NBR 9776 (ABNT, 1987).	2,80
Material Pulverulento (%) – NBR NM 46 (ABNT, 2009)	0,63

Fonte: A autora.

A curva granulométrica deste agregado é apresentada na Figura 32.

Figura 32 Curva granulométrica do agregado graúdo.



Fonte: A autora.

4.3.8 Aço

Na armadura longitudinal da viga foi utilizado aço soldável com diâmetro de 8 mm, aço CA 50 S 8.0. Já na armadura transversal da viga, aço CA 60 com 4.2mm de diâmetro.

O ensaio de resistência à tração das barras de aço utilizadas nas armaduras longitudinal e transversal foi feito com base no ensaio da norma NBR ISO 6892-1 (ANBT, 2013) e os resultados do estão representados na Tabela 11.

Tabela 11 Ensaio de resistência à tração das barras de aço.

Posição	Diâmetro (mm)	Categoria de classe	Tensão de escoamento (MPa)	Coefficiente de variação	Tensão de ruptura (MPa)	Coefficiente de variação
Armadura longitudinal	8.0	CA 50 S	765,65	0,05	630,44	0,09
Armadura transversal	4.2	CA 60	324,90	0,21	498,75	0,39

Fonte: A autora.

4.3.9 Cimento

O cimento utilizado na produção das vigas foi o CPV ARI. A Tabela 12 traz a caracterização fornecida pelo fabricante.

Tabela 12- Caracterização do cimento Portland CPV ARI.

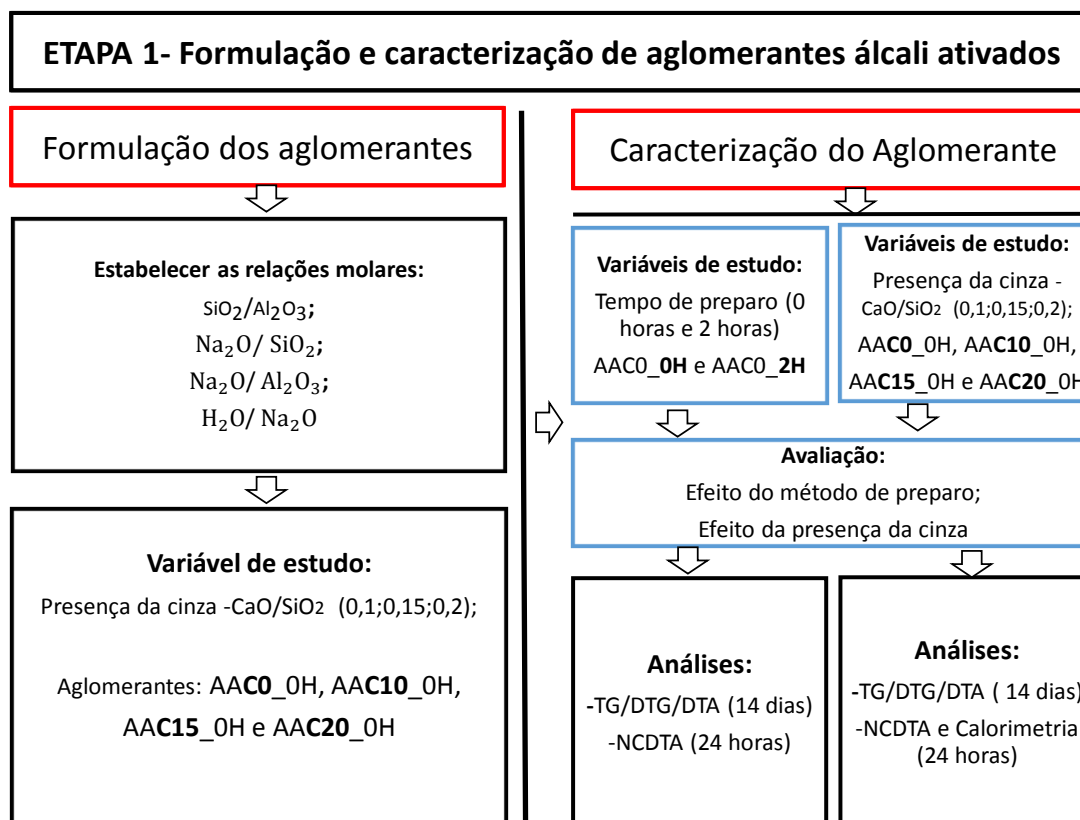
	Composição química				Finura			
	P. Fogo (%)	RI %	SO ₃	CaO Livre (%)	Massa Específica (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)	#325 (%)	#200 (%)
Média	4,01	1,19	3,18	2,24	3,15	4,120	3,04	0,16
DP	0,63	0,17	0,09	0,50	0,00	90,55	0,13	0,02

Fonte: Dados fornecidos pelo fabricante Mizu®.

5 ETAPA 1- FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO AGLOMERANTE ÁLCALI-ATIVADO

Esta etapa tem como objetivo principal formular quatro aglomerantes álcali ativados variando o teor de cinza adicionado. Com isso, busca-se compreender qual é a influência da presença da cinza na matriz nas primeiras 24 horas e na idade de 14 dias. Além disso, outro objetivo é entender se há influência do tempo de repouso da solução alcalina na cinética das reações nas primeiras 24 horas e na formação de fases dos aglomerantes álcali-ativados na idade de 14 dias. E por fim, avaliar o calor liberado nas primeiras 24 horas da solução alcalina de silicato de sódio. Isto será feito por meio de análise de calor e de termogravimetria (Figura 33).

Figura 33- Fluxograma da etapa 1.



Fonte: A autora

5.1 Método

5.1.1 Formulação dos aglomerantes

5.1.1.1 Definição das Relações molares

Ao conhecer a composição química dos materiais, foi possível dar início a etapa de estudo exploratório de dosagem partindo do aglomerante álcali-ativado. A princípio

foram determinadas as relações molares que seriam fixadas, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, e a relação que seria objeto de estudo deste trabalho, CaO/SiO_2 , estas foram definidas com base em intervalos já usuais na literatura e em estudos preliminares, que estão expressas na Tabela 13.

Tabela 13 - Razões molares propostas na literatura.

Valores	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	CaO/SiO_2
Valor mínimo	2,0	0,4	0,15	10	0,05
Valor máximo	4,7	1,2	0,48	13	0,20
Valor utilizado	3,6	0,9	0,25	12	0,1; 1,5; 2,0

Fonte: Trochez *et al.* (2015); Díaz *et al.* (2015); Davidovits (2011) e Ribeiro (2012).

Após conhecer os intervalos de relações já usuais, foram definidos os valores das relações molares que serão mantidas constantes em todos os aglomerantes álcali-ativados produzidos nessa pesquisa ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3,6$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,25$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3= 0,9$). Após estabelecer isso, e conhecendo a composição química dos materiais é possível calcular a quantidade de cada que deve ser utilizada para atingir essas razões molares que desejadas.

Para o cálculo dessas relações molares foi utilizada a equação Eq.6:

$$Rm = \frac{\eta_A}{\eta_B} \quad \text{Eq. 6}$$

Sendo,

Rm = Razão molar entre os óxidos.

η_A = Número de mols do óxido A (Ex: SiO_2 ., Al_2O_3 , Na_2O).

η_B = Número de mols do óxido B (Ex: SiO_2 ., Al_2O_3 , Na_2O).

Onde, para determinar o número de mols (η) de um determinado óxido na mistura, é preciso ter a composição química dos materiais utilizados (obtido através da técnica de EDX) e fazer o somatório das massas do óxido(g) em questão (ex: SiO_2 ., Al_2O_3 ou Na_2O) presente nas matérias primas, pois o número de mols (η) é dado pela razão entre a massa (m) e a massa molar (M) do óxido. A seguir, tem um exemplo hipotético considerando a determinação do número de mols do óxido "A"

$$\eta = \frac{m}{M} = \frac{\text{Somatório do teor do óxido "A" proveniente de todos os materiais}}{\text{Massa molar do óxido "A"}}$$

Então, partindo da porcentagem de óxidos nas matérias primas, através da caracterização das mesmas, determinou-se, por meio da estequiometria, as massas de cada material (metacaulim, sílica ativa, hidróxido de sódio, água) que deveriam ser

utilizadas para satisfazer as razões molares previstas. Conhecendo essas massas, foi possível calcular a proporção entre elas, e assim obter o traço do aglomerante álcali-ativado (Tabela 14).

A Tabela 14 traz a nomenclatura que será utilizada neste capítulo para identificar os materiais produzidos, por exemplo AA10C_0H. Sendo que: “AA” corresponde a “álcali-ativado”; 0C, 10C, 15C, 20C, se refere à relação CaO/SiO_2 resultante da adição da cinza e “2H” e “0H” faz referência ao método de preparo (2 horas ou 0 horas de espera entre o preparo da solução alcalina e a adição do metacaulim).

Tabela 14- Traço unitário em massa dos aglomerantes.

Amostra	Metacaulim (g)	Sílica ativa (g)	NaOH (g)	H ₂ O (g)	Cinza (g)
AA0C_2H	3,77	1,16	1	2,64	0
AA0C_0H	3,77	1,16	1	2,64	0
AA10C_0H	3,77	1,16	1	2,64	0,55
AA15C_0H	3,77	1,16	1	2,64	0,83
AA20C_0H	3,77	1,16	1	2,64	1,12
SAA*	0	1,16	1	2,64	0

SAA: Solução Alcalina Ativadora- Solução de silicato de sódio, produzida dissolvendo sílica ativa em $NaOH_{(aq)}$.

Fonte: A autora.

As relações molares finais dos aglomerantes estudados estão apresentadas na Tabela 15. Onde é possível notar que as razões molares “sólidos do aglomerante/água” e “água/sólidos” variaram em função da variável de estudo CaO/SiO_2 , que por sua vez está relacionada à quantidade de cinza adicionada à matriz.

Tabela 15. Relações molares dos aglomerantes.

Variável de estudo	Relações Molares							Mol $NaOH_{(Aq)}$ *
	Sol.agl/ H ₂ O	H ₂ O/ precursor	H ₂ O/ sólidos	$SiO_2/$ Al_2O_3	$Na_2O/$ SiO_2	$Na_2O/$ Al_2O_3	H ₂ O/ Na_2O	
0,00	0,571	2,50	1,75	3,60	0,25	0,90	12,00	12,00
0,10	0,604	2,50	1,66	3,60	0,25	0,90	12,00	12,00
0,15	0,621	2,50	1,61	3,60	0,25	0,90	12,00	12,00
0,20	0,637	2,50	1,57	3,60	0,25	0,90	12,00	12,00

*molaridade da solução de NaOH, considerando apenas a água da produção da solução alcalina ativadora.

Sol agl: Sólidos do aglomerante.

Fonte: A autora.

5.1.2 Análise Térmica

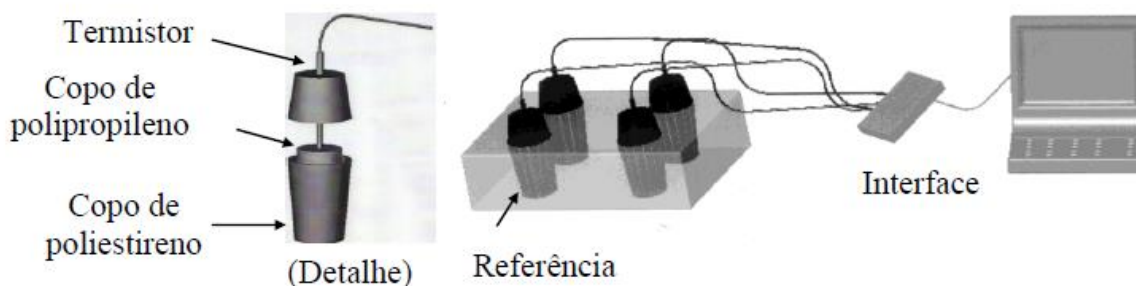
5.1.2.1 NCDTA:

A técnica de NCDTA (Análise Térmica Diferencial Não Convencional) consiste em analisar os processos e os efeitos da adição de diversos compostos na matriz álcali-ativada através da análise da variação da diferença de temperatura de uma amostra e de uma referência em função do tempo (DWECK *et al.*, 2003). Desta forma, podem-se observar efeitos aceleradores ou retardantes dos compostos adicionados ou ainda verificar a existência de ocorrência de novas reações devido a esses compostos.

A técnica apresenta basicamente o mesmo princípio da DTA, porém não existindo qualquer fonte externa de aquecimento, sendo que a temperatura medida na amostra é gerada pelo efeito exotérmico das reações.

As amostras estudadas e a referência são colocadas em copos de polipropileno inseridos em suportes de poliestireno expandido que conferem ao sistema uma condição semi-adiabática para o meio reacional, conforme mostrado na Figura 34.

Figura 34- Esquema do aparelho de NCDTA.



Fonte: CUNHA (2012).

O equipamento utilizado possui oito aquisitores de dados (Figura 35), o que permite a realização de até sete experimentos simultâneos, uma vez que um deles fica acoplado a uma amostra de referência. Para este estudo, utilizou-se uma amostra de cimento Portland CPII F32 já hidratado e solidificado como referência, cuja temperatura pode ser considerada a mesma do ambiente (T_r), pois não há mais reações ocorrendo.

Figura 35- Ensaio de NCDTA- termistores e amostras.



Fonte: A autora.

O sistema NCDTA utiliza de termistores, para medir a temperatura com erro de $0,03^{\circ}\text{C}$, acoplados a uma interface analógico-digital que permite a aquisição de dados da temperatura em tempo real, através do Software Vernier®. Para este estudo, foi programada a aquisição de dados a cada 20 segundos.

Para este ensaio, as amostras foram analisadas durante 25 horas com coleta de dados a cada 20 segundos da temperatura das amostras analisadas (T_a) e da temperatura de referência (T_r). A partir dos dados exportados, foi calculada a diferença de temperatura ($T_a - T_r$) em função do tempo, por planilha eletrônica obtendo-se a curva NCDTA para cada amostra analisada.

Nesta etapa, foi feita a análise de seis amostras, sendo uma a solução alcalina ativadora (NaOH, Água e Sílica ativa) e 5 tipos aglomerantes álcali-ativados (AA), variando o método de preparo e o teor de cinza adicionado.

Dentre os aglomerantes álcali-ativados (AA), dois foram produzidos sem adição de cinza, apenas com o silicato de sódio não comercial (NaOH, água e sílica ativa) e o metacaulim. Sendo que, um teve o metacaulim adicionado a mistura imediatamente após a produção do silicato de sódio (AAC0_0H) e o outro só teve a adição do metacaulim após 2 horas da produção da solução alcalina (AAC0_2H), e em ambos os casos a aquisição de dados só teve início imediatamente após a homogeneização da solução com o metacaulim.

Com isso, busca-se identificar se o tempo de repouso da solução alcalina de silicato de sódio (0H e 2H) tem influência no comportamento das reações de álcali

ativação do metacaulim durante as primeiras 24 horas analisadas. Junto a isso, foi feita a análise de uma amostra de solução de silicato de sódio (solução alcalina), para identificar o calor referente à dissolução da sílica na solução de NaOH (formação do silicato de sódio) e comparar com as curvas das amostras que tiveram o metacaulins adicionados em diferentes momentos (AAC0_0H e AAC0_2H).

Além disso, os outros 4 aglomerantes analisados foram produzidos de modo que a única variável fosse a relação molar CaO/SiO_2 , 0; 0,1; 0,15 e 0,20, decorrente da adição de diferentes teores de cinza, nomeadas respectivamente de AA20C_0H, AA15C_0H, AA10C_0H, AA0C_0H. Neste caso, o objetivo é analisar a influência dessa adição na matriz álcali ativada por meio dessa técnica de análise térmica diferencial não convencional (NCDTA).

A dosagem utilizada na produção das amostras está apresentada na Tabela 16, e foram dosadas de modo que o volume de todas as misturas fossem o mesmo, 100 ml.

Tabela 16- Dosagem das amostras analisadas através do NCDTA- Volume constante.

Amostra	Meta caulim(g)	Sílica ativa(g)	NaOH (g)	H ₂ O (g)	Cinza (g)	Massa Total (g)
AA0C_2H	58,8	18,11	15,59	41,28	0	133,78
AA0C_0H	58,8	18,11	15,59	41,28	0	133,78
AA10C_0H	56,39	17,37	14,95	39,58	8,36	136,65
AA15C_0H	55,25	17,02	14,65	38,79	12,29	138
AA20C_0H	54,16	16,68	14,36	38,02	16,07	139,29
Solução Ativadora	0	27,17	23,38	61,92	0	112,47

Fonte: A autora.

A diferença de temperatura entre a amostra e a referência ($T_a - T_r$) na curva NCDTA, é diretamente proporcional à taxa de calor gerada em função do tempo.

Como as 6 amostras analisadas possuem composições diferentes, isto confere capacidades caloríficas distintas para cada uma delas, uma vez esta propriedade está relacionada à massa (m) e ao calor específico (C_p) de cada componente do material. Como essa propriedade expressa a razão entre a quantidade de calor fornecida a um corpo e a variação de temperatura observada, uma resposta térmica a um evento recebida pelo transmissor vai variar de acordo com a composição do material, o que pode mascarar a intensidade e o comportamento dos eventos térmicos.

Assim, para efetivas comparações, tornou-se necessária a normalização das curvas em relação à massa inicial de cada componente na mistura e seus respectivos calores específicos, uma vez que quanto maior for a capacidade calorífica do meio, menor será a diferença de temperatura atingida na amostra para uma mesma taxa de geração de calor.

Para estimativa da capacidade calorífica de uma dada amostra considerou-se que a mesma será equivalente à soma das capacidades caloríficas dos componentes utilizados à temperatura da amostra durante o processo de hidratação. Desta forma, as curvas NCDTA foram normalizadas calculados por meio da equação Eq. 7 proposta por Dweck *et al.* (2003):

$$(Ta - Tr)_{norm.} = (Ta - Tr)_{med} \times \frac{\sum(m_i Cp_i)_a}{\sum(m_j Cp_j)_{aref}} \times \frac{m_{SA_a}}{m_{SA_a.ref}} \quad \text{Eq. 7}$$

Sendo:

$(Ta - Tr)_{norm}$ =diferença de temperatura normalizada;

$(Ta - Tr)_{med}$ =diferença de temperatura medida;

$\sum(m_i Cp_i)_a$ =capacidade calorífica estimada da amostra, considerando a massa (m_i) e o calor específico (Cp_i) de cada componente da mistura;

$\sum(m_j Cp_j)_{aref}$ = capacidade calorífica estimada da amostra de referência, considerando a massa (m_i) e o calor específico (Cp_i) de cada componente da mistura;

m_{SA_a} = massa de sílica ativa da amostra;

$m_{SA_a.ref}$ =massa de sílica ativa da amostra de referência;

Para a normalização das curvas foi definida como amostra de referência (a_ref) o aglomerante álcali-ativado AAC0_0H, pois não tem adição de cinza e não teve tempo de descanso da solução ativadora. Já o material utilizado como referência para a normalização foi a sílica ativa, uma vez que é um componente presente em todos os materiais avaliados.

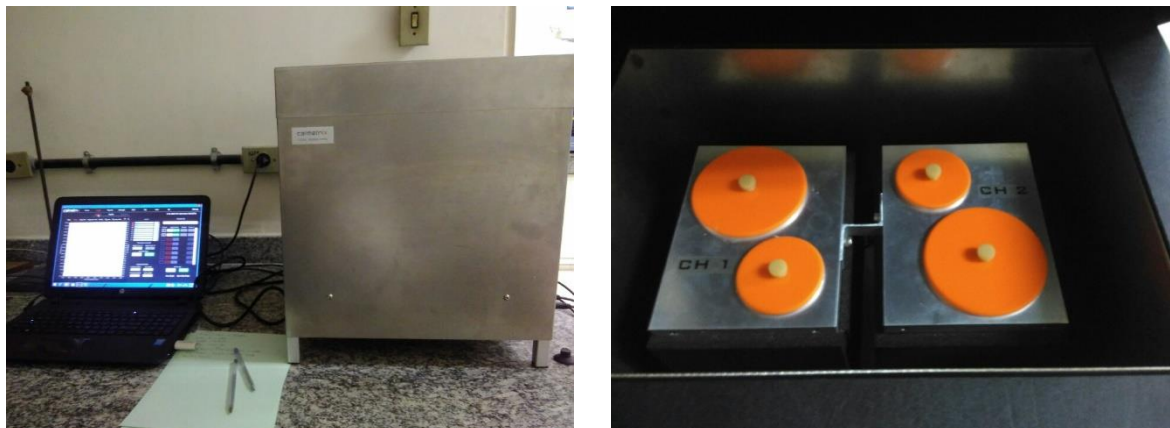
As curvas NCDTA representam o efeito exotérmico total resultante de um conjunto de reações simultâneas com a formação de diferentes produtos. A maior energia acumulada após normalização das curvas NCDTA evidencia quem teve mais processos exotérmicos e a maior capacidade calorífica.

5.1.2.2 Calorimetria

Para analisar a reação de álcali-ativação nas primeiras horas, a amostra de referência AA0C_0H e a amostra com teor intermediário de cinza AA15C_0H foram

analisadas no calorímetro Calmetrix I-Cal 2000 com 2 canais de medição para amostras de até 125ml (Figura 36a e Figura 36b).

Figura 36- (a) Calorímetro Calmetrix (b) canais porta amostra.



Fonte: A autora.

Estas amostras foram analisadas por 34 horas com o objetivo de compreender se a presença da cinza influencia na cinética das reações.

5.1.3 Análise Termogravimétrica

A termogravimetria é a análise da variação de massa a partir do incremento de temperatura. Esta técnica permite a identificação de picos de perda de massa que podem ser relacionadas a fases presentes no material, servindo para avaliar os mecanismos da reação de ativação dos precursores de aluminatos e silicatos. Foram realizadas análises termogravimétricas (TGA), análises térmicas diferenciais (DTA) e de termogravimetria derivada (DTG) nas amostras que foram analisadas por meio do NCDTA. Os equipamentos utilizados já foram citados anteriormente na Tabela 5.

As análises de DTA permitem o acompanhamento das temperaturas em que se iniciam os processos térmicos de forma a indicar como endotérmico (calor absorvido) e exotérmico (calor liberado) durante as transições de fase ou reações químicas à medida que as amostras sofrem aquecimento.

Como padrão, as curvas de TG e DTG são traçadas com base na massa inicial da amostra. Como consequência, as diferentes massas percentuais, mostradas a diferentes temperaturas ou tempos durante a análise, representam uma porcentagem da massa da amostra inicial. O mesmo é válido para as mudanças de massa entre diferentes temperaturas ou tempos. Como as curvas de DTG representam o percentual de evolução das taxas de massa em diferentes temperaturas e tempos, os

seus valores são também percentagem das taxas de massa, essa mudança se refere às respectivas massas iniciais das amostras.

Os cálculos quantitativos obtidos a partir dos dados da curva de TG de uma amostra baseia-se em mudanças de massa devido a reações que ocorrem durante a sua análise. Se a ocorrência de uma reação específica produz uma perda de massa, a massa da substância original na amostra, que causou essa mudança de massa pode ser estimada utilizando razões estequiométricas entre substâncias originais e produzidas.

No entanto, uma comparação direta entre os percentuais de alterações em massa de mesmas substâncias produzidas a partir de um mesmo componente presente em diferentes conteúdos em diferentes amostras não pode ser feito a partir das respectivas curvas de TG obtidos por padrão de massa inicial das pastas, porque essas alterações em massa são percentagens de massas da amostra original com diferentes composições iniciais.

Para resolver este problema, as curvas de TG e DTG devem ser primeiro transformados para uma mesma composição de base de massa, que pode ser a mesma massa de um componente da massa calcinada ou mesmo um componente da massa inicial das amostras.

Quando as amostras de diferentes formas apresentam uma mesma composição da massa calcinada, a massa calcinada pode ser tomada como a nova base de massa para transformar as curvas de TG e DTG antes de comparar qualquer mudança em massa. Por exemplo, quando amostras que são diferentes misturas de massas de água e hidróxido de cálcio (CH), todas as amostras calcinadas apresentará uma mesma composição da massa calcinada (CaO). Este é também o caso de pastas de cimento.

Alternativamente, quando se tem a curva de TG de um componente específico, esta curva realmente informa a percentagem da massa residual calcinado de um componente na sua base de massa inicial e os resultados podem ser representados nesta base. Como um exemplo, quando se tem a curva de TG do CH, a proporção ($R = \text{massa calcinada de CH} / \text{massa inicial de CH}$) é conhecida. Assim, curvas de TG dessas misturas em base de massa calcinada podem ser transformadas em base de massa inicial de hidróxido de cálcio, multiplicando todos os valores da curva por R.

Em ambos os casos, depois de transformar curvas de TG/DTG ou a qualquer dessas mesmas bases de composição, pode-se proceder à comparação quantitativa

das alterações de massa, sem o risco de ter conclusões erradas. No entanto, resultados expressos em base de massa inicial de qualquer componente são mais fáceis de ser compreendido do que aquelas realizadas em base de massa calcinada. Assim, no presente estudo, as comparações foram feitas com base na massa inicial de um dos componentes, o metacaulim.

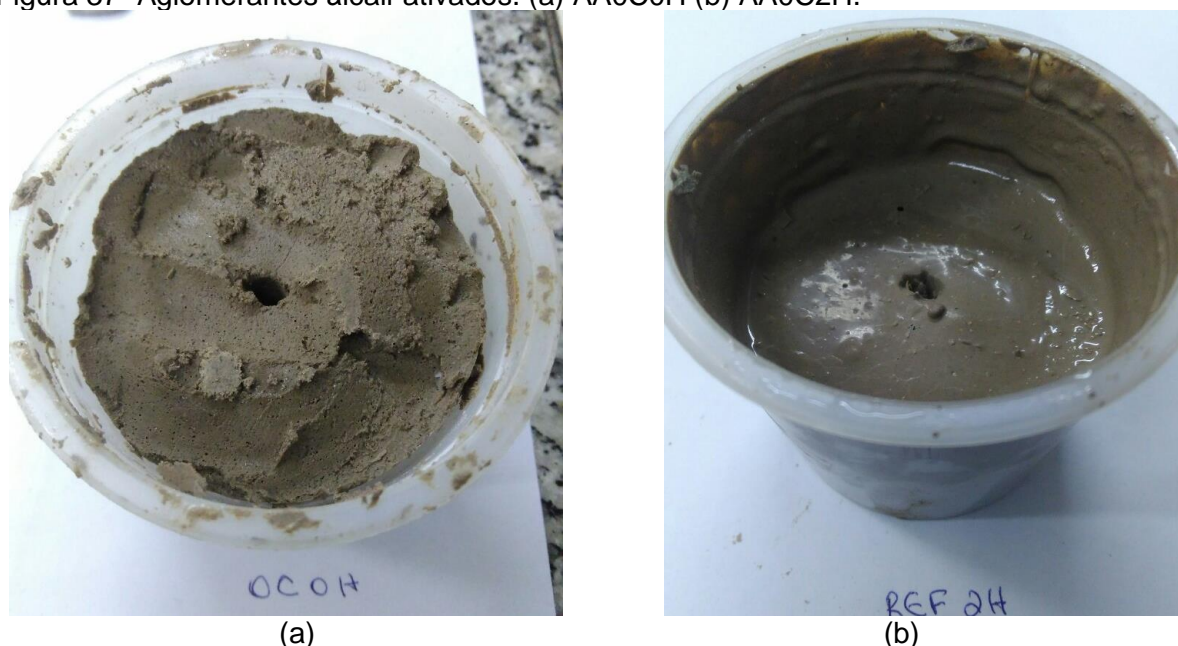
Quando as amostras comparadas têm mais do que um componente de produção de resíduos calcinados durante a análise térmica, como acontece no presente estudo, os cálculos têm que se considerar o conteúdo inicial (C_i) de cada componente i em cada amostra. Neste caso, a partir das respectivas curvas de TG destes componentes e os valores de C_i , o conteúdo de cada resíduo calcinado pode ser calculado no total de massa calcinada, o que permite transformar os resultados sobre a base de massa calcinada componente selecionado. Os procedimentos cálculo de correção em base a massa calcinada e de quantificação das fases recomendados por Dweck *et al.* (2009) e Silva *et al.* (2013).

5.2 Resultados e discussões

5.2.1 Aspectos visuais

Durante a produção das pastas foi possível notar que a adição da cinza provocou uma redução da fluidez das pastas e que a variação do método de preparo influenciou na trabalhabilidade dos aglomerantes como demonstra as figuras Figura 37a e Figura 37b. Dessas figuras é possível notar que mesmo tendo a mesma composição, preparar o silicato de sódio e após duas horas realizar a álcali-ativação do metacaulim possibilitou a formação de uma pasta (AA0C2H) com maior fluidez, brilho e coesão que a pasta (AA0C0H) em que o metacaulim e a sílica ativa foram adicionados juntos na solução de hidróxido de sódio.

Figura 37- Aglomerantes álcali-ativados. (a) AA0C0H (b) AA0C2H.



Fonte: A autora.

Considerando que a pasta AAC0_2H tem mais sílica dissolvida que a mistura AAC0_0H, uma vez que foi preparada uma solução de silicato de sódio duas horas antes da adição do metacaulim, pode-se afirmar que a presença dessa sílica dissolvida ajuda na trabalhabilidade e coesão da pasta.

5.2.2 *Análise de calor*

A análise NCDTA permitiu o acompanhamento em tempo real das amostras durante as primeiras 24 horas do processo de álcali-ativação e de produção da solução de silicato de sódio.

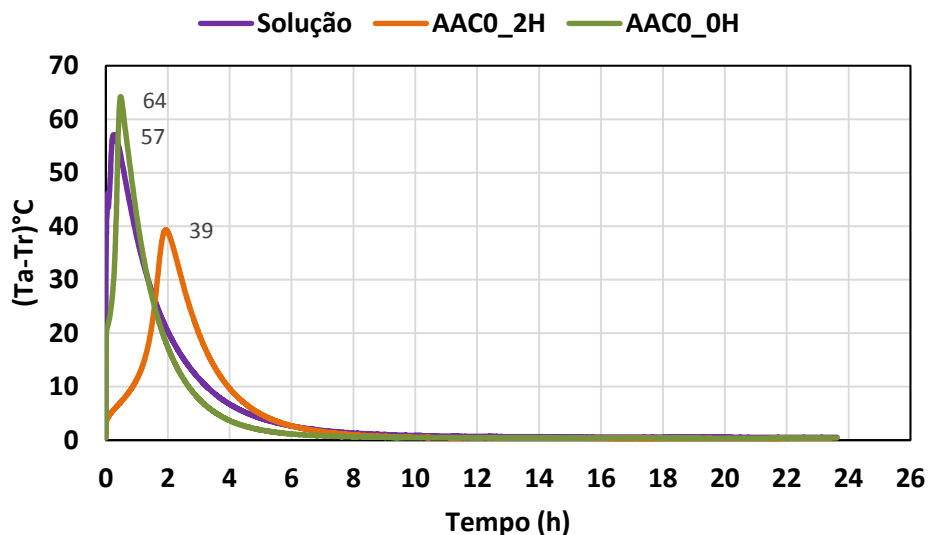
5.2.2.1 Avaliação do método de preparo do AA

Para avaliar os efeitos do tempo de preparo do aglomerante álcali-ativado foi feita a análise das curvas de NCDTA da solução de silicato de sódio, do aglomerante álcali-ativado de referência AAC0_0H (sem cinza e com adição de metacaulim e da sílica logo após o preparo da solução de NaOH) e do aglomerante AAC0_2H de igual composição, mas preparado 2 horas após a solução do silicato.

A Figura 38 traz as curvas NCDTA geradas a partir dos dados coletados a cada 20 segundos das amostras Solução, AAC0_0H e AAC0_2H. Essas curvas ilustram a diferença entre a temperatura registrada em cada amostra (T_a) e a temperatura de referência da amostra de controle (T_r) que representa a temperatura ambiente. Sendo

assim, os picos registrados nas curvas de NCDTA representam eventos exotérmicos ocorridos no material.

Figura 38- Curvas de NCDTA originais para as amostras- Tempo de descanso da solução.



Fonte: A autora.

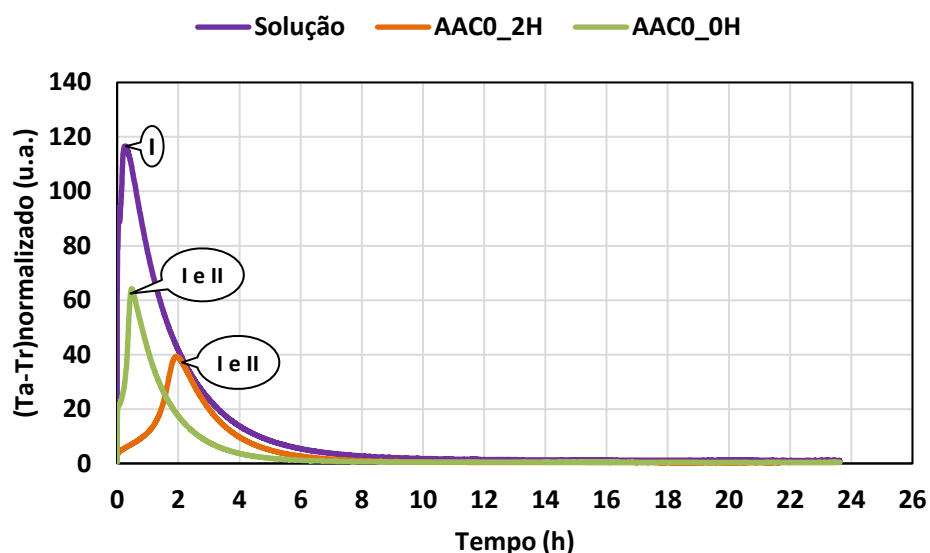
Da análise da Figura 38, nota-se que as amostras atingiram maiores diferenças de temperaturas em relação a amostra de controle de cimento hidratado nas primeiras 5 horas de ensaio e que a partir da décima hora essa diferença de temperatura tendeu a zero, ou seja as amostras não apresentaram mais eventos exotérmicos.

A curva (Ta-Tr) da solução alcalina mostra que a reação exotérmica de produção do silicato de sódio atinge o pico de diferença de temperatura igual 57°C com 20 minutos de ensaio, e que a adição de metacaulim e da sílica ativa imediatamente após a produção da solução alcalina de NaOH (AAC0_0H) resultou em um pico de diferença de temperatura de maior intensidade em relação ao da solução, 64°C em 30 min. Já a amostra AAC0_2H que teve o metacaulim adicionado duas horas após o preparo da solução de silicato de sódio apresentou pico de diferença de temperatura igual a 39°C em duas horas de ensaio (Figura 38).

Como as amostras AAC0_0H e AAC0_2H foram preparadas com a mesma composição, só variando o tempo de preparo das misturas, é possível fazer as devidas comparações entre elas, pois entende-se que elas possuem a mesma capacidade calorífica quando ponderado as massas e os calores específicos de cada componente da mistura. Mas, para comparações com a curva da solução de silicato de sódio, tornou-se necessária a normalização das curvas em relação à massa inicial de cada componente na mistura e seus respectivos calores específicos, uma vez que quanto

maior for a capacidade calorífica do meio, menor será a diferença de temperatura atingida na amostra para uma mesma taxa de geração de calor. Portanto foi feita a normalização utilizando como material de referência a sílica ativa. As curvas normalizadas estão na Figura 39.

Figura 39- Curvas de NCDTA normalizadas para as amostras-Tempo de descanso da solução.



Fonte: A autora.

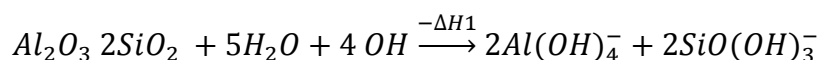
Após a normalização das curvas tomando como base a massa da sílica ativa, o pico da curva “solução” teve seu valor dobrado pois a massa de sílica presente na solução era duas vezes maior do que nas outras amostras. Da análise da Figura 39, nota-se que as amostras analisadas passaram por eventos exotérmicos com picos nas primeiras 2 horas de ensaio, sendo que, a partir de 10 horas não foram observados de eventos exotérmicos.

A curva “solução” revela o comportamento do processo de formação do silicato de sódio alternativo ao comercial por meio da dissolução da sílica amorfa (presente na sílica ativa) em solução alcalina de NaOH, monômeros de sílica. De acordo com Toletto (2006), este processo costuma é feito utilizando uma fonte externa de calor (100°C a 200°C) para impulsionar a dissolução da sílica, mas no presente estudo a dissolução foi feita aproveitando apenas o calor liberado da solução de NaOH.

Diante disso, a Figura 39 mostra que nas condições analisadas (sem fonte externa de calor) o processo de dissolução da sílica e formação de silicato de sódio ocorre de forma intensa nos primeiros 20 minutos da análise, ilustrado pelo pico I que

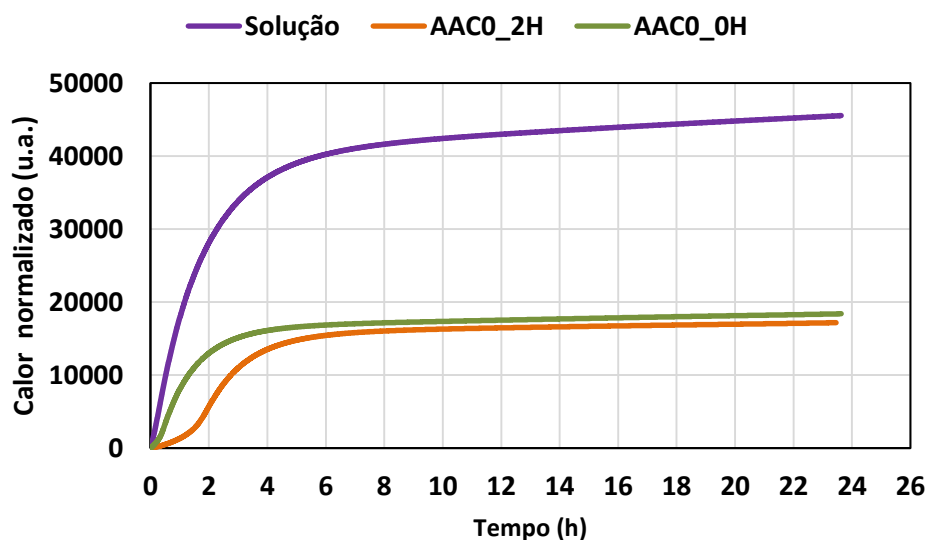
corresponde a fase de dissolução do SiO_2 em solução de NaOH (ZHANG *et al.*, 2012). A partir da décima hora não é observado mais eventos exotérmicos.

A curva AAC0_0H do aglomerante produzido adicionando metacaulim e sílica ativa logo após o preparo da solução de NaOH. Neste caso, a solução alcalina ativadora é composta inicialmente por hidróxido de sódio e, o pico observado corresponde ao estágio I de dissolução dos silicatos e aluminatos presentes tanto no metacaulim quanto na sílica ativa.



A curva AAC0_2H representa o comportamento calorífico da adição do metacaulim à solução de silicato de sódio, duas horas após o seu preparo. De acordo com a curva “solução”, no momento da adição do metacaulim a solução estaria com 40°C, neste caso, observa-se que a adição do metacaulim e a homogeneização reduziu a temperatura da mistura e após duas horas da adição do precursor de aluminossilicatos a mistura atingiu a mesma temperatura do silicato de sódio e seguiu com uma curva no mesmo padrão da solução.

Figura 40- Curvas de calor NCDTA acumulado das amostras- Presença da cinza



Fonte: A autora.

Este gráfico Figura 40 demonstra que para os aglomerantes álcali-ativados sem adição de cinza, o processo de cura pode ser feito de forma eficiente durante as primeiras 4 horas da reação de álcali-ativação.

A integral acumulada das curvas NCDTA, que é diretamente proporcional ao calor acumulado gerado pelas reações de ativação alcalina, evidenciam que a presença do metacaulim reduz o calor gerado acumulado neste período, isto porque

Ao fim do período analisado é possível notar que os aglomerantes álcali-ativados de mesma composição (AAC0_2H e AAC0_0H), mas com métodos de preparo diferentes, apresentaram curvas com a mesma tendência e calor acumulado total bem próximos. A principal diferença entre eles é nas primeiras horas de reação.

A amostra AAC0_0H apresentou maior calor nas primeiras horas, isto porque o metacaulim e a Sílica ativa foram adicionados à solução de NaOH no mesmo instante então, foram ativados simultaneamente ocorrendo a dissolução dos silicatos e aluminatos presentes nos dois materiais ao mesmo tempo. Já na amostra AAC0_2H, que a sílica ativa havia sido adicionada duas horas antes, o calor inicial da dissolução foi ligeiramente menor, mas como ambos possuem as mesmas composições as quantidades de aluminatos (A) e silicatos (S) dissolvidos nas soluções são iguais.

Simultaneamente a etapa de dissolução ocorreu a etapa de polimerização (S+A- P).

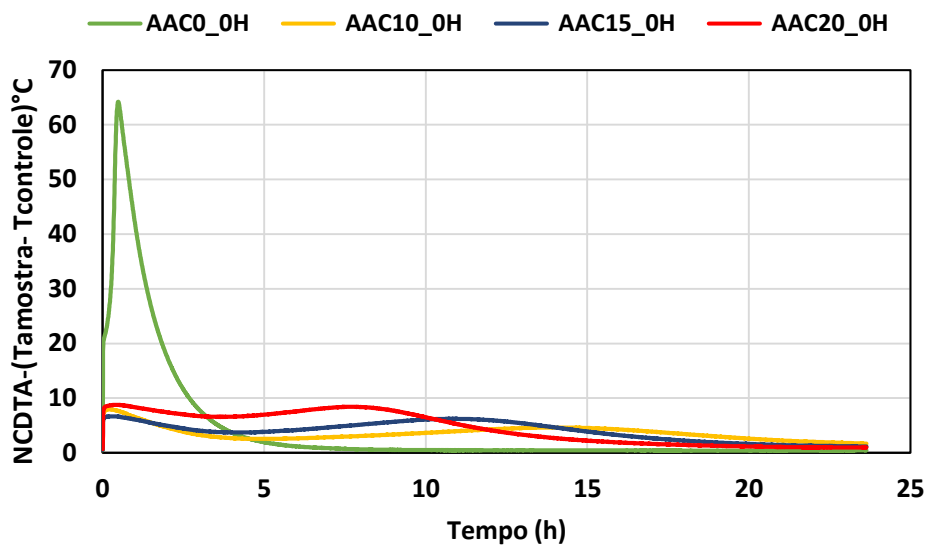
A dissolução e polimerização dos sistemas a base de silicato de sódio ocorrem de forma simultânea, com uma fase de dissolução (I) mais rápida que para os sistemas ativados por NaOH. A presença da sílica monomérica (Si(OH)_4) presente no ativador possibilita uma maior alcalinidade, acelerando a cinética das reações (PROVIS e van DEVENTER, 2007)

5.2.2.2 Avaliação dos efeitos da presença da cinza na matriz AA

A ação da cinza nas primeiras horas das reações de álcali-ativação foi estudada através de análise térmica não convencional (NCDTA) e do ensaio de calorimetria.

A análise NCDTA permitiu o acompanhamento em tempo real de 4 aglomerantes com adição de diferentes teores de cinza durante as primeiras 24 horas de álcali-ativação. As curvas originais de NCDTA estão na Figura 41.

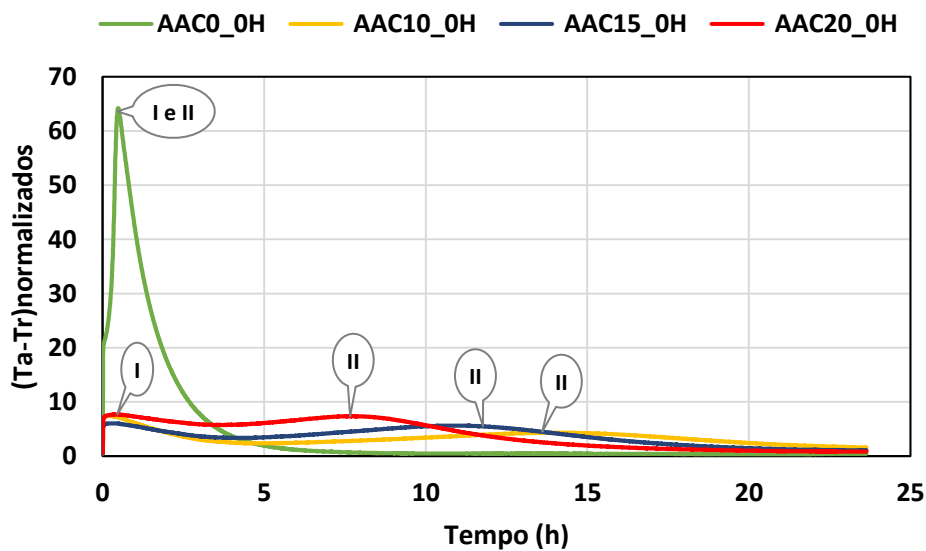
Figura 41- Curvas de NCDTA originais para as amostras- Presença da cinza.



Fonte: A autora.

A Figura 42 mostra que a adição da cinza fez com que o estágio de dissolução(I) não ocorresse de forma simultânea com o estágio 2 de polimerização, como ocorre no aglomerante de referência.

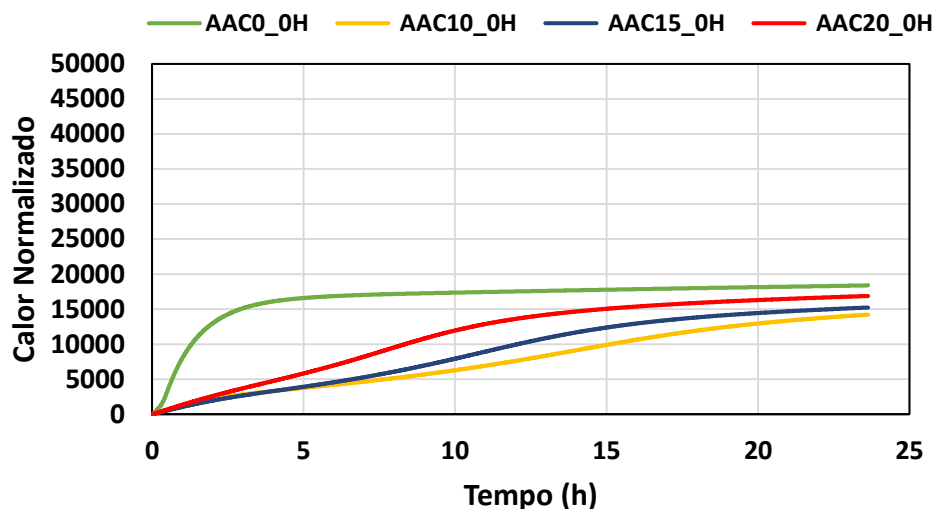
Figura 42- Curvas de NCDTA normalizadas para as amostras- Presença da cinza.



Fonte: A autora.

O calor acumulado de cada amostra está representado na Figura 43.

Figura 43- Curvas de calor NCDTA acumulado das amostras- Presença da cinza.

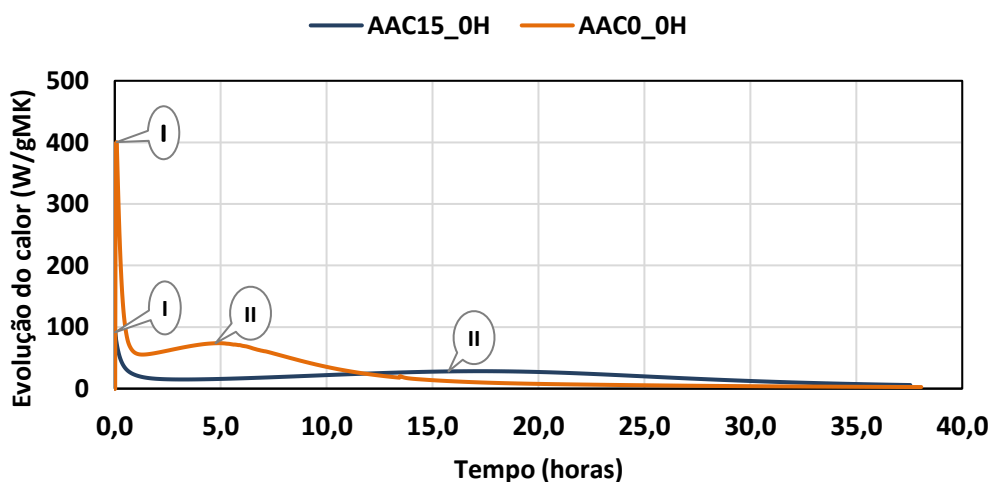


Fonte: A autora.

Para as adições analisadas, observa-se que a presença da cinza na matriz álcali-ativada interferiu no calor total acumulado das misturas, de forma que todas as misturas com adição de cinza tiveram o calor acumulado menor que a amostra de referência AA0H_0H. Além disso, dentre as misturas com cinza se nota que para as adições analisadas, à medida que a quantidade de cinza adicionada foi diminuindo o calor acumulado também foi reduzido.

As curvas de calorimetria da amostra de referência e da amostra com o teor intermediário de cinza, AA0C_0H e AA15C_0H, estão na Figura 44.

Figura 44- Calorimetria dos aglomerantes AA0C-0H e AA15-0H, sistema a 27°C.



Fonte: A autora.

A presença da cinza reduz o pico I referente ao estágio de dissolução dos aluminatos e silicatos (D- A+S) presentes no metacaulim e na sílica ativa. Além disso,

a cinza retarda e reduz a intensidade do pico II de polimerização dos monômeros formados na etapa anterior. Perante a ativação com NaOH, tem-se o primeiro estágio (I) relacionado à dissolução de partículas para formação de aluminatos (A) e silicatos (S), primeiro pico. No estágio II, a polimerização de aluminatos e silicatos resulta na formação de fragmentos geopoliméricos (P) e núcleos zeolíticos (Z) (ZHANG *et al.*, 2012).

5.2.3 Análise Termogravimétrica

Tomemos como exemplo a AAC20_0H para demonstrar os procedimentos de cálculo que foram utilizados para correção da termogravimetria e determinar a porcentagem de massa de cada fase presente na pasta, com base na correção utilizada nos trabalhos de Dweck *et al.* (2009) e Silva *et al.* (2013 e 2015).

O primeiro passo é determinar as porcentagens de massa nas matérias primas utilizadas para produção das pastas álcali-ativadas. Estes valores são obtidos a partir da termogravimetria (0°C a 1000°C) das matérias primas utilizadas para a produção das pastas, metacaulim, sílica ativa e a cinza. Não foi feita a termogravimetria do hidróxido de sódio pois o NaOH não se decompõe na faixa de temperatura estudada.

A Tabela 17 traz as porcentagens de massa das matérias primas por faixa de temperatura e a Tabela 18 traz as perdas de massa em base a massa inicial de cada material por faixa de temperatura estudada. Sendo que estas faixas de temperatura foram estabelecidas a partir dos picos identificados no DTG das pastas.

Tabela 17- Porcentagens de massa obtidas no TG das matérias primas.

MASSAS (%) obtida no TG das matérias primas							
Matéria Prima	Água livre		Pico A		Pico B		Resíduo
	Inicial	35°C	35°C	450°C	450°C	750°C	1000°C
MK	100,00	100,00	100,00	98,96	98,96	98,01	98,37
Sílica ativa	100,00	100,00	100,00	99,67	99,67	99,28	99,73
Cinza	100,00	100,00	100,00	97,70	97,70	70,61	65,10

Fonte: A autora.

Tabela 18- Dados em base a massa inicial de cada matéria prima.

Matéria Prima	Mi	Δm água	Δm Pico A	Δm Pico B	Mc 1000
MK	100	0	1,04	0,95	98,37
Sílica ativa	100	0	0,33	0,39	99,73
Cinza	100	0	2,3	27,09	65,10

Fonte: A autora.

O segundo passo é calcular a porcentagem de massa calcinada da pasta AAC20_0H que corresponde a massa calcinada do metacaulim que foi o material

utilizado como base para a correção. Para isso, será calculada a massa calcinada referente a cada matéria prima ($MC_{material_pasta}$) através da equação Eq. 8.

$$MC_{material_pasta} = \frac{(MC_{material} * MASSA_{material_pasta})}{100} \quad \text{Eq. 8}$$

Sendo:

$MC_{material_pasta}$ = Massa calcinada do material proporcional a sua massa na pasta.

$MC_{material}$ = Massa calcinada do material, em porcentagem da massa inicial.

$MASSA_{material_pasta}$ = Massa do material presente na pasta, em porcentagem da massa total.

A massa calcinada do material ($MC_{material}$) é obtida na Tabela 18 e as porcentagens de massa dos materiais presentes na pasta ($MASSA_{material_pasta}$) está na Tabela 19.

Tabela 19- Porcentagens mássicas dos sólidos presentes nas pastas.

Aglomerante- Pasta	TEORES(%)		
	Metacaulim	Sílica ativa	Cinza
AA0C_0H	76,0%	24%	0%
AA10C_0H	69,0%	21%	10%
AA15C_0H	65,0%	20%	15%
AA20C_0H	62,0%	19%	18%
AA0C_2H	76,0%	24%	0%

Fonte: A autora.

Após calcular a $MC_{material_pasta}$ do metacaulim, da sílica ativa e da cinza é possível determinar a porcentagem de massa calcinada que corresponde ao metacaulim do total de massa calcinada da pasta correspondente as matérias primas, através da seguinte equação Eq. 9

$$\%MC_{metacaulim_pasta} = \frac{MC_{metacaulim_pasta}}{\sum MC_{material_pasta} = MC_{sílica_pasta} + MC_{metacaulim_pasta} + MC_{cinza_pasta}} \quad \text{Eq. 9}$$

Sendo que:

$\%MC_{metacaulim_pasta}$ = Porcentagem de massa calcinada da pasta referente ao metacaulim.

$MC_{metacaulim_pasta}$ = Massa calcinada de metacaulim na pasta

$MC_{sílica_pasta}$ = Massa calcinada de sílica ativa na pasta

MC_{cinza_pasta} = Massa calcinada de cinza na pasta

O terceiro passo é identificar, na termogravimetria da pasta, as porcentagens de massa nos limites das faixas estudadas. A Tabela 20 demonstra os dados em base a massa inicial da amostra AAC20_0H.

Tabela 20- Dados em base a massa inicial da termogravimetria da amostra AAC20_0H

Amostra	Água livre		Pico A		Pico B		Resíduo
	Inicial	35°C	35°C	450°C	450°C	750°C	1000°C
AA0C_0H	100,00	95,18	95,18	82,21	82,21	77,68	77,33

Fonte: A autora.

O quarto passo é colocar estes valores em base a massa calcinada da amostra (resíduo, massa a 1000°C). Isto é feito dividindo todas as porcentagens de massa pela porcentagem de resíduo 1000°C (Tabela 21).

Tabela 21- Dados em base à massa calcinada da amostra AAC20_0H.

Amostra	Água livre		Pico A		Pico B		Resíduo
	Inicial	35°C	35°C	450°C	450°C	750°C	1000°C
AA0C_0H	129,32	123,08	123,08	106,31	106,31	100,45	100,00

Fonte: A autora.

O quinto passo é calcular os valores em base a massa calcinada de metacaulim na amostra ($\%MC_{metacaulim_pasta}$). Isto é feito dividindo todos os valores da Tabela 21 por $\%MC_{metacaulim_pasta}$ (Tabela 22).

Tabela 22- Dados em base à massa calcinada do metacaulim presente na pasta.

Amostra	Água livre		Pico A		Pico B		Resíduo
	Inicial	35°C	35°C	450°C	450°C	750°C	1000°C
AA0C_0H	193,31	183,99	183,99	158,92	158,92	150,16	149,48

Fonte: A autora.

Por fim, calcula-se os dados em base a massa calcinada inicial do metacaulim. Para isso é feita a divisão dos valores da Tabela 22 pela massa calcinada inicial do metacaulim apresentado na Tabela 18.

Tabela 23- Dados em base a massa calcinada inicial do metacaulim.

Amostra	Água livre		Pico A		Pico B		Resíduo
	Inicial	35°C	35°C	450°C	450°C	750°C	1000°C
AA0C_0H	190,16	180,99	180,99	156,33	156,33	147,71	147,05

Fonte: A autora.

Ao fazer esta série de etapas em todas as curvas é possível compará-las pois todas estão corrigidas para a mesma base. Este procedimento que foi demonstrado apenas para os pontos de percentuais de massa correspondente aos limites das faixas estudadas é feito para todos dos pontos da curva de TG para corrigir toda a curva de termogravimetria.

A partir destes dados é possível quantificar as fases presentes no aglomerante subtraindo o ponto final do inicial de cada faixa (Tabela 24).

Tabela 24- Percentual das fases em base a massa calcinada inicial do metacaulim.

Amostra	Água livre		Pico A		Pico B	
	Inicial	35°C	35°C	450°C	450°C	750°C
AA0C_0H	9,17		24,66317731		8,61404728	

Fonte: A autora.

A Tabela 25 traz os percentuais de variação de massa para cada faixa do aglomerante AA20C0H, dos materiais e o corrigido que é a subtração dos valores obtidos do aglomerante pelo das matérias primas.

Tabela 25- Percentual de fases descontando o percentual de perdas de cada matéria prima.

Amostra	Água livre		Pico A		Pico B	
	Inicial	35°C	35°C	450°C	450°C	750°C
AA0C_0H	9,17		24,661		8,61	
MK	0		1,04		0,95	
Sílica Ativa	0		0,33		0,39	
Cinza	0		2,3		27,09	
AA0C_0H Corrigido	9,17		23,09		2,42	

Fonte: A autora.

5.2.3.1 Avaliação do tempo de descanso da solução ativadora

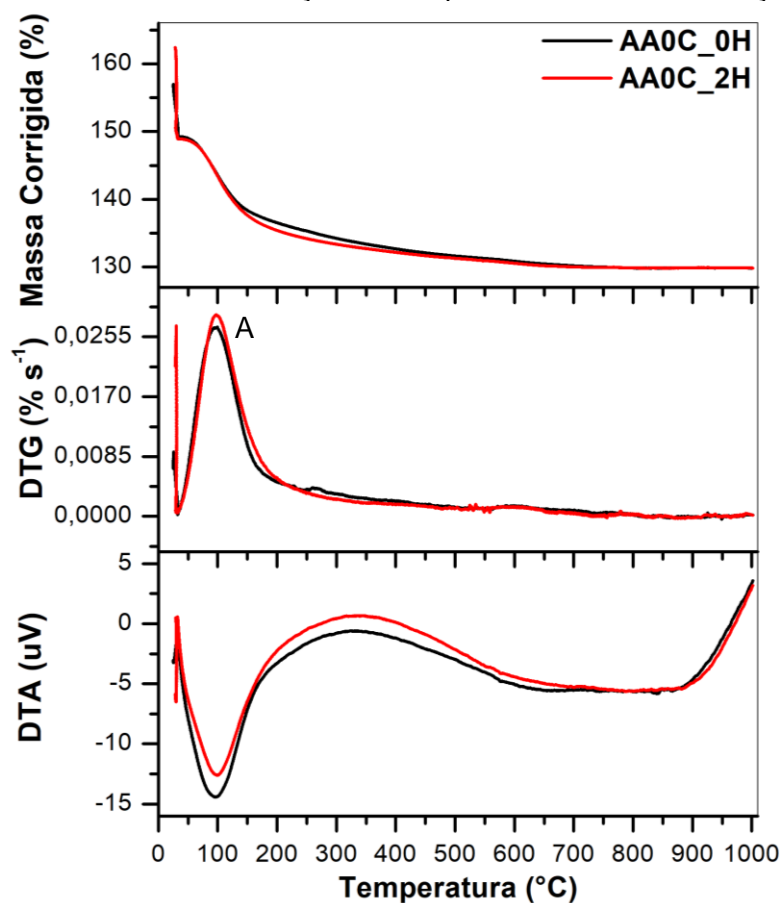
A Figura 45 traz os resultados dos ensaios de TG/DTG e DTA dos aglomerantes álcali-ativados produzidos com diferentes tempos de preparo do silicato de sódio, o AAC0_0H e o AAC0_2H.

Da análise da Figura 45 pode-se notar que a variação do tempo de preparo dos aglomerantes álcali-ativados não refletiu em alteração das fases formadas nos aglomerantes na idade analisada. Ambos materiais, apesar de ter tempo de dissolução de sílica diferentes apresentaram as mesmas fases na idade analisada, indicando que as mesmas reações aconteceram.

Nota-se que o aglomerante com maior tempo apresentou um pico A ligeiramente maior o que indica que o tempo a mais de dissolução da sílica ativa pode ter ajudado na formação de uma maior quantidade da fase (35°C- 450°C).

De acordo com a literatura a faixa de 35°C a 450°C corresponde a faixa de decomposição do gel N-A-S-H (LONGHI, 2015). 105°C- 180°C decomposição gradual dos produtos de reação principalmente géis de tipo C-A-S-H- a perda de água de ligação química a partir de 180°C.

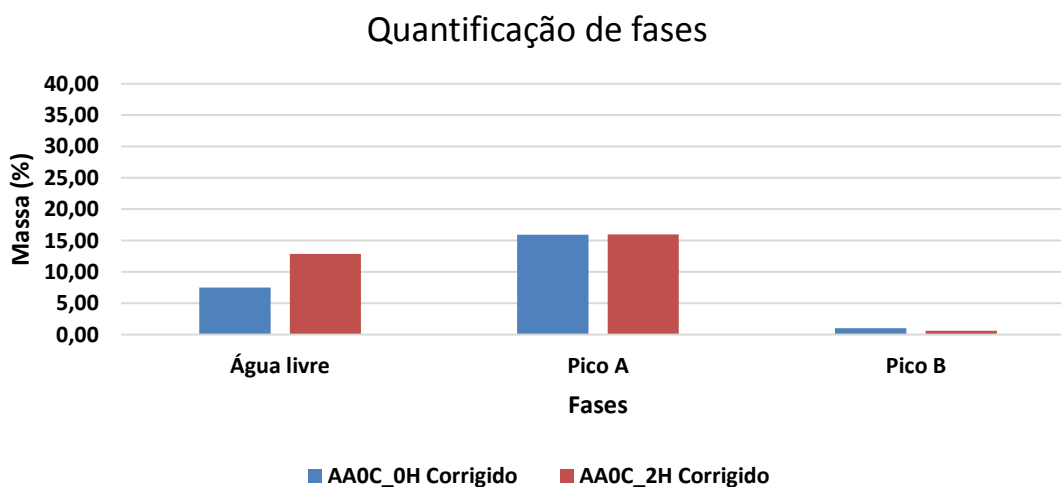
Figura 45- TG/DTG/DTA- Avaliação do tempo de descanso da solução ativadora.



Fonte: A autora.

A Figura 46 traz a quantificação das fases presentes nos aglomerantes AA0H_0H e AA0H_2H.

Figura 46- Quantificação das fases presentes nos aglomerantes AA0H_0H e AA0H_2H.



Fonte: A autora.

Desta forma, nota-se que o tempo de mistura influencia na fase de água livre da pasta, na literatura esta água livre está relacionada a presença de uma fase gel

amorfa, uma vez que ela fica adsorvida nessa fase. Sendo a mistura com maior água livre uma matriz mais compacta e com maior resistência (ISMAIL E PROVIS, 2014; PROVIS e van DEVENTER, 2009).

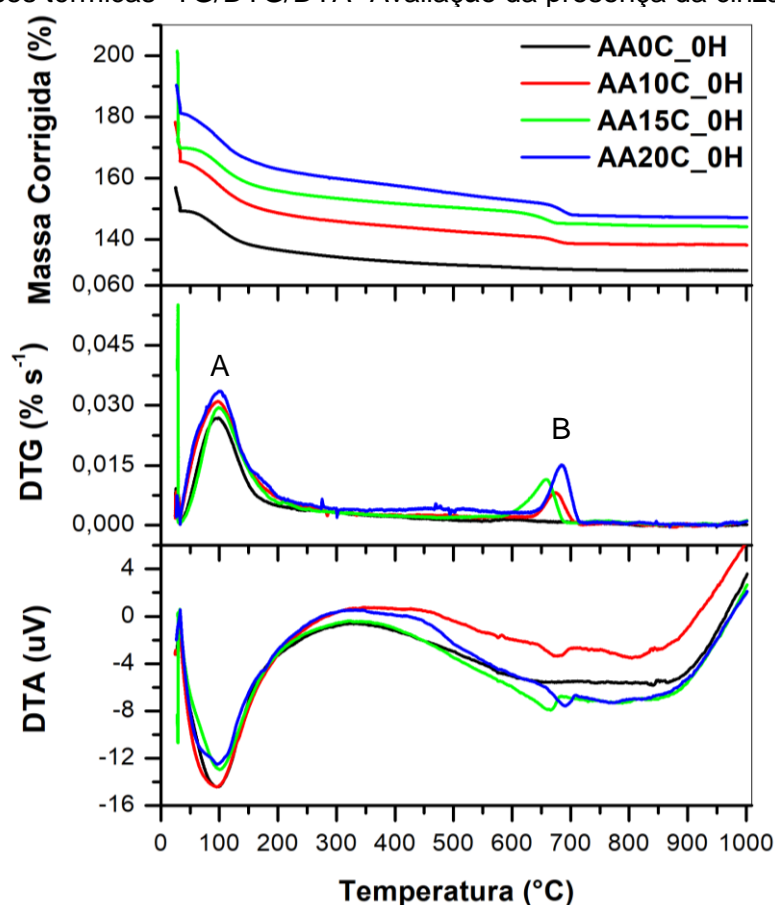
Por outro lado, nota-se que a variação do método de preparo do aglomerante não influenciou nas perdas de massa nas faixas do pico A e pico B.

5.2.3.2 Avaliação dos efeitos da presença da cinza na matriz

A Figura 47 traz a análise termogravimétrica dos aglomerantes produzidos adicionando o metacaulim no mesmo instante da sílica, variando apenas o teor de cinza adicionado.

Da análise da Figura 47 percebe-se que a presença da cinza na matriz na relação molar $\text{Si}_2\text{O}/\text{CaO}=0,2$ aumentou a fase no material representada pelo pico B (450°C- 750°C) faixa de decomposição dos carbonatos e de acordo com Zhang (2016) é a fase endotérmica desidroxilação de geopolímero.

Figura 47- Análises térmicas- TG/DTG/DTA- Avaliação da presença da cinza.

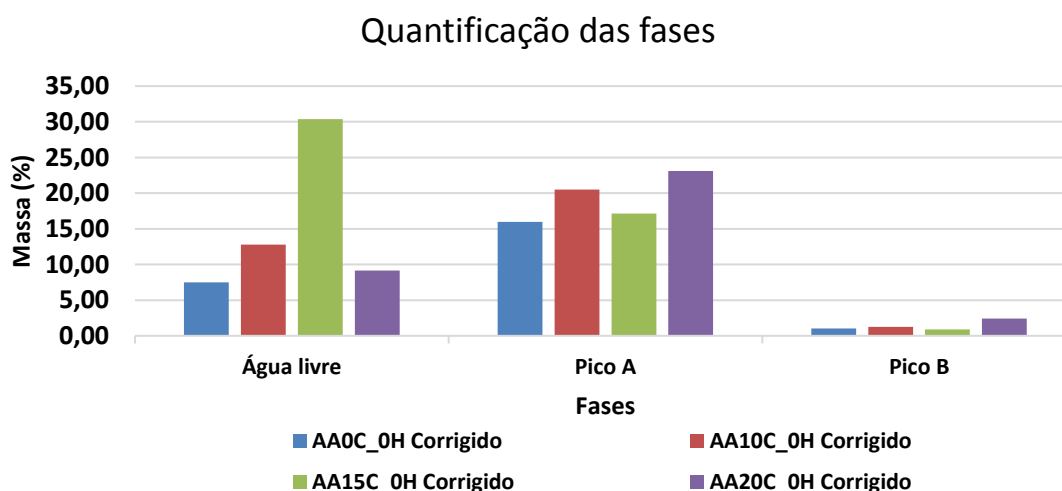


Fonte: A autora.

Um pico bastante acentuado (450°C e 750°C) nessa faixa também foi identificado na termogravimetria da cinza agroindustrial adicionada, com o desconto

os percentuais de perdas de massas das matérias primas nas mesmas faixas de temperaturas, tem-se a quantificação de fases formadas pelas reações de alcali-ativação Figura 48.

Figura 48- Quantificação das fases dos aglomerantes com cinza.



Fonte: A autora.

A quantidade maior de água livre no aglomerante AA15C_0H pode estar relacionada a um erro experimental devido a uma falha no condicionamento da amostra o que permitiu que a mesma adsorvesse a água do ambiente, justificando a quantidade maior de água livre encontrada na amostra.

Tabela 26-Resumo das fases presentes nos aglomerantes.

Amostra	Água livre		Pico A		Pico B	
	Inicial	35°C	35°C	450°C	450°C	750°C
AA0C_0H Corrigido	7,51		15,95		1,03	
AA10C_0H Corrigido	12,76		20,50		1,24	
AA15C_0H Corrigido	30,37		17,12		0,91	
AA20C_0H Corrigido	9,17		23,09		2,42	
AA0C_2H Corrigido	12,87		15,99		0,64	

Fonte: A autora.

Figura 48 e a Tabela 26 evidenciam que a amostra com maior teor de cinza AA20C_0H foi a que apresentou as maiores perdas de massa na região do pico A e do pico B, faixa de decomposição do gel N-A-S-H, de desidroxilação e do carbonato, respectivamente.

5.3 Considerações finais do capítulo

A análise de calor na solução ativadora de silicato de sódio revela que todo o processo de dissolução da sílica e produção do silicato de sódio ocorre nas primeiras seis horas de reação.

A presença da cinza reduz o pico I referente ao estágio de dissolução dos aluminatos e silicatos (D- A+S) presentes no metacaulim e na sílica ativa. Além disso, a cinza retarda e reduz a intensidade do pico II de polimerização dos monômeros formados na etapa anterior.

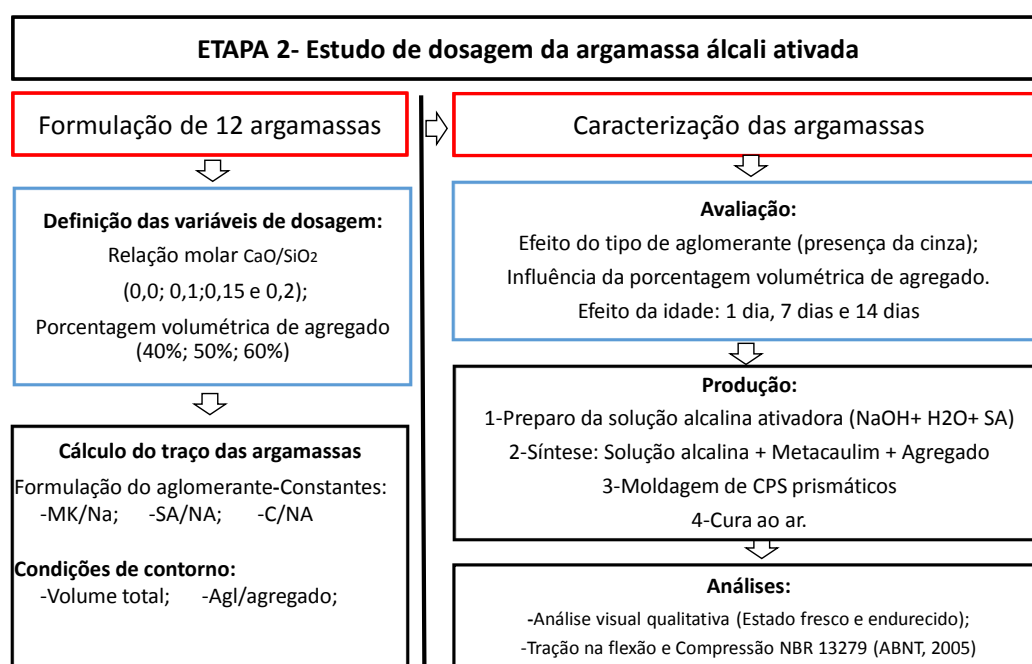
Da análise da influência da variação do método de preparo da pasta, por meio da termogravimetria percebeu-se que produzir o silicato de sódio esperar duas horas e colocar o metacaulim, ou colocar o metacaulim e sílica ativa logo após o preparo da solução de hidróxido de sódio não interfere nas fases formadas, apesar de influenciar na trabalhabilidade e na água adsorvida.

A presença de cinza na matriz interfere na formação do pico B que está relacionado ao efeito combinado da degradação da fase gel N-A-S-H e a degradação do carbonato de cálcio presente na cinza.

6 ETAPA 2- ESTUDO EXPLORATÓRIO DE DOSAGEM DA ARGAMASSA ÁLCALI ATIVADA

Esta etapa do trabalho tem como objetivo principal investigar a influência da relação volumétrica aglomerante/agregado e da razão molar CaO/SiO_2 nas propriedades mecânicas da argamassa e selecionar a argamassa mais adequada para utilização como material de reparo (Figura 49). Para isso, foi estabelecida a dosagem de 12 argamassas e as mesmas foram avaliadas quanto a resistência mecânica.

Figura 49- Esquema do método da ETAPA 1.



Fonte: A autora.

6.1 Método

6.1.1 Definição das Relações molares

Partindo da composição química e de relações molares escolhidas com base em estudos anteriores, na ETAPA 1 foi estabelecido o traço unitário dos quatro tipos de aglomerantes álcali-ativados estudados. Com estes aglomerantes, foram dosadas doze argamassas variando a porcentagem volumétrica do agregado (40%, 50% e 60%).

As relações molares finais das argamassas produzidas estão apresentadas na Tabela 27. Onde é possível notar que as razões molares “sólidos do aglomerante/

água” e “água/sólidos” variaram em função da variável de estudo CaO/SiO_2 , que por sua vez está relacionada à quantidade de cinza adicionada à matriz.

Tabela 27. Relações molares das argamassas produzidas.

Variáveis de estudo		Relações Molares							Mol $NaOH_{(Aq)}$ *	Mol $NaOH_{(Aq)}$ *
A% (vol)	CaO/SiO_2	Sól.agl /H ₂ O	H ₂ O/ precursor	H ₂ O/ sólidos	SiO_2/Al_2O_3	Na_2O/SiO_2	Na_2O/Al_2O_3	H_2O/Na_2O	*	*
40 %	0	0,571	2,50	1,75	3,60	0,25	0,90	12,00	12,00	9,44
	0,1	0,604	2,50	1,66	3,60	0,25	0,90	12,00	12,00	9,44
	0,15	0,621	2,50	1,61	3,60	0,25	0,90	12,00	12,00	9,44
	0,2	0,637	2,50	1,57	3,60	0,25	0,90	12,00	12,00	9,44
50 %	0	0,571	2,50	1,75	3,60	0,25	0,90	12,00	12,00	9,44
	0,1	0,604	2,50	1,66	3,60	0,25	0,90	12,00	12,00	9,44
	0,15	0,621	2,50	1,61	3,60	0,25	0,90	12,00	12,00	9,44
	0,2	0,637	2,50	1,57	3,60	0,25	0,90	12,00	12,00	9,44
60 %	0	0,571	2,50	1,75	3,60	0,25	0,90	12,00	12,00	9,44
	0,1	0,604	2,50	1,66	3,60	0,25	0,90	12,00	12,00	9,44
	0,15	0,621	2,50	1,61	3,60	0,25	0,90	12,00	12,00	9,44
	0,2	0,637	2,50	1,57	3,60	0,25	0,90	12,00	12,00	9,44

*molaridade da solução de NaOH, considerando apenas a água da produção da solução alcalina ativadora.

**molaridade considerando a água do preparo da solução alcalina e a água utilizada na mistura da argamassa.

Fonte: A autora.

6.1.2 Cálculo do traço das argamassas

O segundo estágio dessa etapa foi calcular o traço das argamassas. Para isso, utilizou-se os valores de massa específica obtidos na etapa de caracterização e como dado de entrada foram mantidas constantes as proporções entre as matérias primas do aglomerante, a fim de garantir as razões molares, e o volume final de argamassa. E assim, foram definidas as constantes e as variáveis necessárias para atender ao objetivo de produzir argamassas com diferentes porcentagens volumétricas de agregado.

Para a formulação das argamassas foram definidas as constantes e as variáveis e utilizou-se sistema de equações. As constantes utilizadas para fixar as relações molares, foram determinadas fixadas em relação a massa de NaOH.

Tabela 28. Declaração de constantes e variáveis.

Volume		Razões volumétricas			
K1	K2	K3	K4	K5	K6
Volume total	% vol agre.	MK/Na	SA/Na	C/Na	H ₂ O/Na

MK: Metacaulim; SA: sílica ativa; Na: Hidróxido de sódio; C: cinza.

Fonte: A autora

O procedimento de cálculo das formulações das argamassas, partiu-se de duas premissas o volume total dos materiais utilizados para produzir as argamassas terá que ser igual a uma constante K1 e a porcentagem volumétrica do agregado presente no material será igual a uma constante K2. Essas premissas foram escritas, respectivamente, na forma das equações Eq. 10 e Eq. 11:

Dado que,

V_{Mk} = Volume do metacaulim;

V_{SA} = Volume da sílica ativa;

V_C = Volume da cinza;

V_{Na} = Volume do hidróxido de sódio (NaOH);

V_A = Volume do agregado;

V_{H20} = Volume de água

Temos as equações Eq. 10 e Eq. 11:

$$V_{Mk} + V_{SA} + V_C + V_{Na} + V_{H20} + V_A = K1 \quad \text{Eq. 10}$$

$$V_A / (V_{Mk} + V_{SA} + V_C + V_{Na} + V_A + V_{H20}) = K2 \quad \text{Eq. 11}$$

Reescrevendo em função das constantes K_j, considerando que K_j é a razão volumétrica entre os materiais, onde:

$$V_{Mk} = V_{Na} \times K3$$

$$V_{SA} = V_{Na} \times K4$$

$$V_C = V_{Na} \times K5$$

$$V_{H20} = V_{Na} \times K6$$

Tem-se,

$$K1 = V_{Na} \times K3 + V_{Na} \times K4 + V_{Na} \times K5 + V_{Na} + V_{Na} \times K6 + V_A \quad \text{Eq. 10}$$

$$K2 = V_A / (V_{Na} \times K3 + V_{Na} \times K4 + V_{Na} \times K5 + V_{Na} + V_{Na} \times K6 + V_A) \quad \text{Eq. 11}$$

Isolando V_{Na} , tem-se:

$$V_{Na} (1 + K3 + K4 + K5 + K6) + V_A = K1 \quad \text{Eq. 10}$$

$$KV_A / [V_{Na} (1 + K3 + K4 + K5 + K6) + V_A] = K2 \quad \text{Eq. 11}$$

Chamando $(1 + K3 + K4 + K5 + K6)$ de K_c e isolando V_A , tem-se:

$$V_A = K1 - Kc \times V_{Na} \quad \text{Eq. 10}$$

$$V_A = K2 (V_{Na} \times Kc + V_A) \quad \text{Eq. 11}$$

Das equações Eq. 10 e Eq. 11, tem-se que:

$$V_A = K1 - KC * V_{Na} \quad \text{Eq. 10}$$

$$V_{Na} = (K1 - K2 * K1) / KC \quad \text{Eq. 11}$$

Reescrevendo as equações Eq. 10 e Eq. 11, tem-se:

$$V_A = K1 - (1 + k3 + K4 + K5 + K6) * V_{Na} \quad \text{Eq. 10}$$

$$V_{Na} = (K1 - K2 * K1) / (1 + k3 + K4 + K5 + K6) \quad \text{Eq. 11}$$

Com isso, tem-se a equação para determinar o volume de hidróxido de sódio Eq. 11 em função de constantes que estão relacionadas às relações molares previamente fixadas e a equação para determinar o volume de agregado Eq. 10, determinando com isso as formulações das argamassas.

Com estas equações e o uso da ferramenta Excel®, para realizar os cálculos, estabeleceu-se o seguinte procedimento de dosagem:

Inicialmente é fornecido como dado de entrada as relações molares desejadas e as massas específicas dos materiais, obtidas na etapa de caracterização, como mostra a Tabela 29.

Tabela 29. Dados de entrada para a formulação das argamassas.

DADOS DE ENTRADA	Valores fornecidos					
	Relações molares desejadas					
	<i>Na₂O</i> / <i>SiO₂</i>	<i>Na₂O</i> / <i>Al₂O₃</i>	<i>H₂O</i> / <i>Na₂O</i>	<i>CaO</i> / <i>SiO₂*</i>	K1- Vol Tot.	K2- %Vol Agr**
	0,25	0,90	12,00	0,10	1,2	0,50
Massas específicas						
dMk (g/l)	dsa (g/l)	dNa(g/l)	dH ₂ O(g/l)	dC(g/l)	dA(g/l)	
2520	2243,6	2130	1000	2547,9	2620	

*Razões molares estudadas: 0,00; 0,10; 0,15; 0,20

**Porcentagens estudadas: 0,40; 0,50; 0,60.

Fonte: A autora.

Em seguida, com base nas relações molares fornecidas e nas massas específicas e nos cálculos estequiométricos, são calculadas as constantes K3, K4, K5 e K6 necessárias para fixar as relações molares e que serão utilizadas para os cálculos de dosagem. Além das constantes volumétricas, necessárias para resolver as equações (I) e (II) foram calculadas também as constantes mássicas e a razão entre as densidades. Todas as razões calculadas nesta etapa são em função do NaOH (Na).

Tabela 30. Dados de saída do procedimento de formulação das argamassas.

SAÍDA PARTE A	Razão entre as densidades Ex: (dNa/dMk)			
	dNa/dMk	dNa/dSA	dNa/dH_2O	dNa/dC
	0,85	0,95	2,13	0,84
	Razão entre as massas Ex: (Mk/NA)			
	$k3'-Mk$	$k4'-SA$	$k6'-H_2O$	$k5'-C$
3,77	1,16	2,65	0,56	
Razão entre os Volumes EX: $(dNa *Mk)/(dMk *Na)=VMk/VNa$				
$k3-Mk$	$k4-SA$	$k6-H_2O$	$k5-C$	
3,19	1,10	5,64	0,47	

Fonte: A autora.

A partir dos dados de saída apresentados na Tabela 30 e das equações (I) e (II), foi possível calcular as dosagens volumétricas e mássicas das argamassas, como mostra o exemplo da Tabela 31.

Tabela 31. Dados finais de saída do procedimento de formulação. Exemplo de dosagem em massa e em volume.

SAÍDA FINAL	Traço em volume (l)					
	MK	SA	Na	H₂O	Cinza	Agregado
	0,168	0,058	0,052628	0,297	0,025	0,600
Traço em massa (g)						
MK	SA	Na	H₂O	Cinza	Agregado	
422,89	130,27	112,10	296,88	62,72	1572,00	

Fonte: A autora.

Com isso, desenvolveu-se 12 traços de argamassas, agrupados de acordo com a porcentagem volumétrica de agregado (40%, 50% e 60%) e cada um desses grupos foi formado por quatro tipos de argamassa, cuja única variável era a relação CaO/SiO_2 (0; 1,0; 1,5; 2,0) que é função da quantidade de cinza agroindustrial incorporada. Dessa forma, todas as 12 argamassas possuíam as mesmas relações molares principais e o mesmo volume final o que possibilita a comparação entre elas e a consequente análise da influência do teor de agregado e da relação CaO/SiO_2 , decorrente da adição da cinza, no comportamento mecânico das argamassas álcali-ativadas.

As tabelas Tabela 32 e Tabela 33 trazem as dosagens mássicas e volumétricas das argamassas, respectivamente.

Tabela 32. Dosagem mássica das 12 argamassas.

Variáveis de estudo		Dosagem mássica dos materiais (g)								Massa total	
A% (vol)	CaO/SiO ₂	MK	SA	NaOH	H ₂ O total	H ₂ O 1	H ₂ O 2	Agr.	C	Agl (g)	Massa Total (g)
40%	0	529,18	163,01	140,27	371,50	79,25	292,25	1257,60	0	1203,96	2461,56
	0,1	507,47	156,32	134,52	356,26	75,99	280,26	1257,60	75,26	1229,82	2487,42
	0,15	497,27	153,18	131,81	349,10	74,47	274,63	1257,60	110,62	1241,98	2499,58
	0,2	487,47	150,16	129,22	342,22	73,00	269,22	1257,60	144,59	1253,65	2511,25
50%	0	440,98	135,84	116,89	309,58	66,04	243,54	1572,00	0,00	1003,30	2575,30
	0,1	422,89	130,27	112,10	296,88	63,33	233,55	1572,00	62,72	1024,85	2596,85
	0,15	414,39	127,65	109,84	290,91	62,06	228,86	1572,00	92,18	1034,98	2606,98
	0,2	406,23	125,13	107,68	285,18	60,83	224,35	1572,00	120,49	1044,71	2616,71
60%	0	352,79	108,67	93,51	247,67	52,83	194,84	1886,40	0,00	802,64	2689,04
	0,1	338,31	104,21	89,68	237,51	50,66	186,84	1886,40	50,17	819,88	2706,28
	0,15	331,51	102,12	87,88	232,73	49,64	183,09	1886,40	73,75	827,99	2714,39
	0,2	324,98	100,11	86,14	228,15	48,67	179,48	1886,40	96,39	835,77	2722,17

Agl: Aglomerante

Agr: Agregado

A%(vol): Porcentagem volumétrica de agregado

Sol: Sólidos

MK: Metacaulim

SA: Sílica ativa

C: Cinza

Fonte: A autora.

Das tabelas Tabela 32 e Tabela 33 nota-se que a massa total das argamassas varia uma vez foram adicionadas diferentes quantidades de cinzas para atingir, mas o volume final foi mantido constante e o volume do aglomerante se manteve constante para cada porcentagem de agregado.

Tabela 33. Dosagem volumétrica das 12 argamassas.

Variáveis de estudo		Dosagem volumétrica dos materiais (l)								Volume total	
A% (vol)	CaO/SiO ₂	MK	SA	NaOH	H ₂ O total	H ₂ O 1	H ₂ O 2	Agr.	C	Agl (l)	Vol Total (l)
40%	0	0,21	0,07	0,07	0,37	0,08	0,29	0,48	0,00	0,72	1,20
	0,1	0,20	0,07	0,06	0,36	0,08	0,28	0,48	0,03	0,72	1,20
	0,15	0,20	0,07	0,06	0,35	0,07	0,27	0,48	0,04	0,72	1,20
	0,2	0,19	0,07	0,06	0,34	0,07	0,27	0,48	0,06	0,72	1,20
50%	0	0,17	0,06	0,05	0,31	0,07	0,24	0,60	0,00	0,60	1,20
	0,1	0,17	0,06	0,05	0,30	0,06	0,23	0,60	0,02	0,60	1,20
	0,15	0,16	0,06	0,05	0,29	0,06	0,23	0,60	0,04	0,60	1,20
	0,2	0,16	0,06	0,05	0,29	0,06	0,22	0,60	0,05	0,60	1,20
60%	0	0,14	0,05	0,04	0,25	0,05	0,19	0,72	0,00	0,48	1,20
	0,1	0,13	0,05	0,04	0,24	0,05	0,19	0,72	0,02	0,48	1,20
	0,15	0,13	0,05	0,04	0,23	0,05	0,18	0,72	0,03	0,48	1,20
	0,2	0,13	0,04	0,04	0,23	0,05	0,18	0,72	0,04	0,48	1,20

Agl: Aglomerante

Agr: Agregado

A%(vol): Porcentagem volumétrica de agregado

Sol: Sólidos

MK: Metacaulim

SA: Sílica ativa

C: Cinza

Fonte: A autora.

A partir dessas dosagens, foram calculadas as razões volumétricas e mássicas entre os materiais, que são apresentadas nas tabelas Tabela 34 e Tabela 35, respectivamente.

Tabela 34. Razões mássicas entre os materiais das 12 argamassas.

Variáveis de estudo		Razões Mássicas									
A% (vol)	CaO/SiO ₂	Ag/H ₂ O	H ₂ O/precursor	H ₂ O / sól	Ag/Agr	Silicato/Mk	%Agr	Mk/Na	SA/Na	H ₂ O / Na	C/Na
40%	0	5,63	0,54	0,18	0,96	1,13	51%	3,77	1,16	2,65	0,00
	0,1	5,98	0,54	0,17	0,98	1,13	51%	3,77	1,16	2,65	0,56
	0,15	6,16	0,54	0,16	0,99	1,13	50%	3,77	1,16	2,65	0,84
	0,2	6,34	0,54	0,16	1,00	1,13	50%	3,77	1,16	2,65	1,12
50%	0	7,32	0,54	0,14	0,64	1,13	61%	3,77	1,16	2,65	0,00
	0,1	7,75	0,54	0,13	0,65	1,13	61%	3,77	1,16	2,65	0,56
	0,15	7,96	0,54	0,13	0,66	1,13	60%	3,77	1,16	2,65	0,84
	0,2	8,18	0,54	0,12	0,66	1,13	60%	3,77	1,16	2,65	1,12
60%	0	9,86	0,54	0,10	0,43	1,13	70%	3,77	1,16	2,65	0,00
	0,1	10,39	0,54	0,10	0,43	1,13	70%	3,77	1,16	2,65	0,56
	0,15	10,66	0,54	0,09	0,44	1,13	69%	3,77	1,16	2,65	0,84
	0,2	10,93	0,54	0,09	0,44	1,13	69%	3,77	1,16	2,65	1,12

Ag: Aglomerante

Agr: Agregado

A%(vol): Porcentagem volumétrica de agregado

Sol: Sólidos

Na: Hidróxido de sódio

C: Cinza

Mk: Metacaulim

Fonte: A autora.

Tabela 35. Razões volumétricas entre os materiais das 12 argamassas.

Variáveis de estudo		Razões Volumétricas									
A% (vol)	CaO/SiO ₂	Ag/H ₂ O	H ₂ O/precursor	H ₂ O / sól	Ag/ Agr	Silicat o/ Mk	%Agr	Mk/Na	SA/Na	H ₂ O / Na	C/ Na
40%	0	0,938	1,77	0,45	1,50	2,05	40%	3,19	1,10	5,64	0,00
	0,1	1,021	1,77	0,42	1,50	2,05	40%	3,19	1,10	5,64	0,47
	0,15	1,062	1,77	0,41	1,50	2,05	40%	3,19	1,10	5,64	0,70
	0,2	1,104	1,77	0,40	1,50	2,05	40%	3,19	1,10	5,64	0,94
50%	0	0,938	1,77	0,35	1,00	2,05	50%	3,19	1,10	5,64	0,00
	0,1	1,021	1,77	0,33	1,00	2,05	50%	3,19	1,10	5,64	0,47
	0,15	1,062	1,77	0,32	1,00	2,05	50%	3,19	1,10	5,64	0,70
	0,2	1,104	1,77	0,31	1,00	2,05	50%	3,19	1,10	5,64	0,94
60%	0	0,938	1,77	0,26	0,67	2,05	60%	3,19	1,10	5,64	0,00
	0,1	1,021	1,77	0,25	0,67	2,05	60%	3,19	1,10	5,64	0,47
	0,15	1,062	1,77	0,24	0,67	2,05	60%	3,19	1,10	5,64	0,70
	0,2	1,104	1,77	0,23	0,67	2,05	60%	3,19	1,10	5,64	0,94

Ag: Aglomerante

Agr: Agregado

A%(vol): Porcentagem volumétrica de agregado

Sol: Sólidos

Na: Hidróxido de sódio

C: Cinza

Mk: Metacaulim

Fonte: A autora.

Das tabelas Tabela 34 e Tabela 35, nota-se que a maioria das razões mássicas e volumétricas foram mantidas constantes em todas as argamassas.

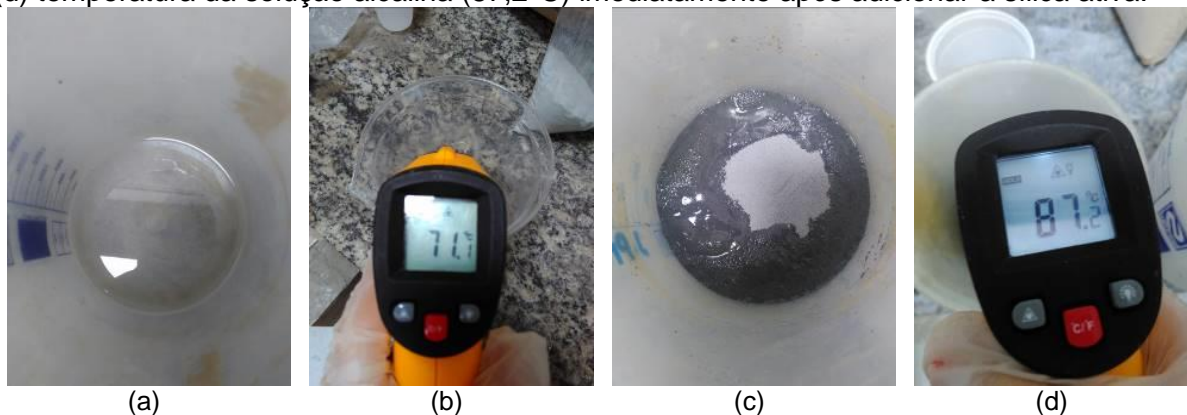
6.1.3 Produção das argamassas álcali-ativadas

Após ter estabelecido as dosagens das argamassas, deu-se início a etapa de produção que envolveu a síntese das 12 argamassas álcali-ativadas. O procedimento adotado para a produção das argamassas visou o menor gasto energético, dessa forma, assim como Geraldo (2016), optou-se por produzir um silicato de sódio alternativo ao comercial e utilizá-lo como solução alcalina ativadora. No entanto, diferente de Geraldo (2016) que fez uso de um agitador termo magnético para produzir o silicato de sódio, neste trabalho foi utilizado o próprio calor liberado durante a solubilização do hidróxido de sódio para contribuir com a dissolução da sílica ativa.

6.1.3.1 Produção do silicato de sódio

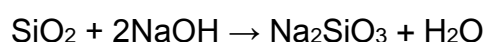
Para a produção das argamassas, preparou-se a solução de hidróxido de sódio em um béquer de polipropileno com capacidade de 1 litro (Figura 50.a). Em seguida, foi adicionada a sílica ativa aproveitando o calor liberado da reação (Figura 50.b) para fazer a dissolução do Si e produzir um silicato de sódio (Na_2SiO_3) alternativo ao comercial, sem a necessidade de empregar uma fonte de calor externa para viabilizar a reação.

Figura 50. Produção do silicato: (a) solução de hidróxido de sódio (b) temperatura da solução alcalina ($71,1^\circ\text{C}$) imediatamente após adicionar a sílica ativa; (c) produção do silicato de sódio; (d) temperatura da solução alcalina ($87,2^\circ\text{C}$) imediatamente após adicionar a sílica ativa.



Fonte: A autora.

A conversão da sílica ativa (dióxido de silício) em silicato de sódio se dá conforme a reação:

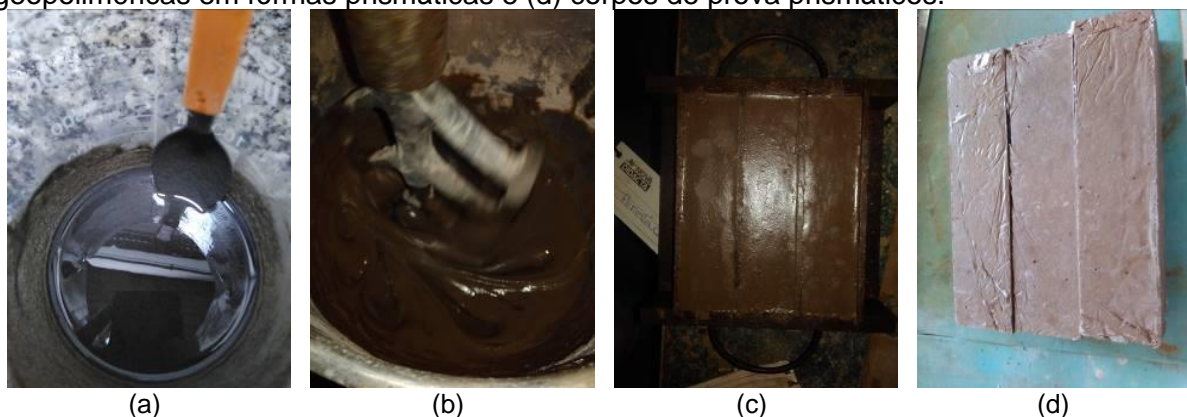


Inicialmente foi preparada a solução de hidróxido de sódio utilizando um béquer e a água destinada a solução, numa proporção capaz de manter a solução com 12mols/l.

Após o início da do preparo da solução de NaOH do hidróxido de sódio em água, para a formação deste silicato, aguardou-se 10 minutos e com a temperatura da solução em torno de 70°C (Figura 50c), adicionou-se a sílica ativa. A adição da sílica na solução de NaOH_(aq) foi feita de forma gradual, parceladamente, a fim de evitar a perda significativa de água da solução com o aumento brusco da temperatura, além de ter a máxima conversão dos reagentes no produto desejado. Após adicionar toda a sílica ativa, o recipiente foi vedado com plástico de polietileno a fim de impedir maiores perdas de água por evaporação. Durante a dissolução da sílica ativa na solução alcalina, a temperatura média verificada foi de 72°C, chegando a um pico de 87°C (Figura 50d).

Após o preparo do silicato de sódio (Figura 51a), a solução ficou em repouso por 120 min para então iniciar o preparo da argamassa geopolimérica. Em seguida, deu-se início a preparação do aglomerante álcali-ativado.

Figura 51. (a) silicato de sódio produzido 10 minutos após a dissolução do NaOH; (b) preparo da argamassa geopoliméricas em argamassadeira; (c) moldagem das argamassas geopoliméricas em fôrmas prismáticas e (d) corpos de prova prismáticos.



Fonte: A autora.

O aglomerante e a argamassa foram produzidos no mesmo misturador mecânico (Figura 51b), uma argamassadeira com capacidade de 5 litros, modelo (Contenco, I-3020). Inicialmente foi adicionado o silicato de sódio e deixado em agitação durante 1 minuto. Em sequência, verteu-se todo o metacaulim com o misturador desligado. Para o caso das amostras AAC10, AAC15 e AAC20, foi também adicionado neste momento as quantidades de cinzas definidas pela relação CaO/SiO₂.

Estes materiais permaneceram em agitação por 1 minuto, foram homogeneizados manualmente e foram agitados por mais 1 minuto na argamassadeira, formando o aglomerante.

Em seguida, foram adicionados o agregado e a água da mistura (H₂O1, conforme Tabela 32), de forma gradual e, o conjunto permaneceu em agitação por

mais 1 minuto. Na sequência, a mistura foi interrompida e com o auxílio de uma colher, foi homogeneizada de forma manual. Por fim, o conjunto permaneceu em agitação por mais 1 minuto, tempo suficiente para ter uma argamassa homogênea. Totalizando 5 minutos de agitação em argamassadeira, do início da produção do aglomerante até a finalização da argamassa.

Para a avaliação do comportamento mecânico nas primeiras idades (2, 8 e 14 dias) das argamassas produzidas, foi feito o ensaio de avaliação de resistência à tração na flexão e à compressão. Para isso, foram moldados 3 corpos de prova prismáticos (40x40x160mm), como mostra a figura (Figura 51c), de acordo com a NBR 13279 (ABNT, 2005). Estes corpos de prova foram desmoldados e mantidos em cura (Figura 51d).

6.1.3.2 Cura

Todos os corpos de prova foram submetidos à cura ao ar em temperatura ambiente (temperatura média de 27 °C e umidade relativa de 80%). O material ficou armazenado em embalagens plásticas até o dia dos ensaios (Figura 52).

Figura 52. Cura das argamassas.



Fonte: A autora.

6.1.4 *Avaliação das propriedades mecânicas*

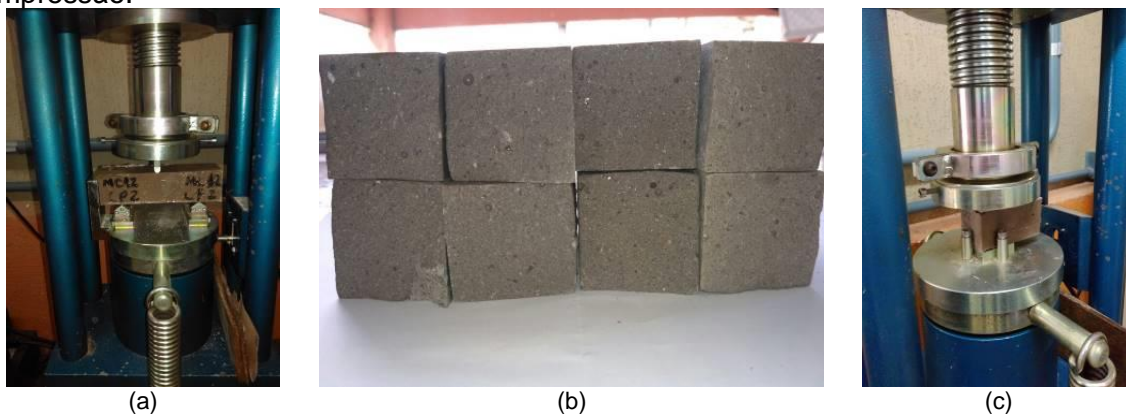
Após a produção da solução alcalina de silicato de sódio, ocorreu a produção do aglomerante e da argamassa álcali-ativada. Seguida da moldagem de corpos de prova prismáticos para avaliação da resistência mecânica nas primeiras idades, 1, 7 e 14 dias a fim de contemplar dois objetivos dessa pesquisa que é a avaliação da

influência do teor volumétrico de agregado e da relação CaO/SiO_2 , decorrente da adição da cinza, no comportamento mecânico das argamassas álcali-ativadas.

Ao fim dessa etapa de estudo exploratório das argamassas a partir da análise do comportamento mecânico, foi possível identificar dentre as 12 argamassas estudadas, se as variáveis de estudo se relacionam com o comportamento mecânico das argamassas nas idades analisadas e se algum dos fatores tem efeito preponderante ao longo das idades. Com isso, identificou-se qual argamassa apresenta o comportamento mecânico mais adequado para o uso como material de reparo de estruturas de concreto armado.

Os ensaios de Resistência à Tração na flexão NBR 13279 (ABNT, 2005) e de Resistência à compressão NBR 13279 (ABNT, 2005), nas idades de 1, 7 e 14 dias foram realizados utilizando a máquina de testes Contenco HD-20T (Figura 53).

Figura 53. Ensaio de tração na flexão e compressão, máquina de testes Contenco HD-20T. (a) ensaio de resistência tração na flexão. (b) corpos de prova rompidos (c) ensaio de compressão.



Fonte: A autora.

6.1.4.1 Análise estatística

Com o auxílio do software Minitab® 8.1, foi utilizado o método de análise de variância ANOVA para analisar estatisticamente os resultados dos ensaios de resistência à tração na flexão e à compressão. O Minitab usa os quadrados médios ajustados para calcular os valores-p na tabela ANOVA.

Para isso, foi feita a análise fatorial com iterações de 2 e 3 fatores e gerada a tabela de variância que traz, o grau de liberdade (GL), a soma dos quadrados (SQ), o valor-F e o valor-p para cada teste realizado.

Foi feita a análise a partir do valor-p adotando um nível de significância de $\alpha=0,05$, ou seja, uma confiança de 95% e analisando os valores-p para cada teste na tabela ANOVA, é possível saber se a hipótese nula (H_0) deve ser aceita ou rejeitada.

O valor- p é uma probabilidade que mede a evidência contra a hipótese nula, sendo que probabilidades menores fornecem evidências mais fortes contra a hipótese nula. A hipótese nula (H_0) de cada teste executado é que a variável ou a combinação delas não provoca nenhuma variação na resistência a compressão.

Se o valor p for menor ou igual ao nível de significância (valor-p $\leq 0,05$), você conclui que o modelo explica a variação na propriedade estudada (resistência a compressão) e a hipótese nula é rejeitada. Se o valor p for maior ou igual ao nível de significância (Valor-p $> 0,05$), não é possível concluir que o modelo explica a variação na resposta, não sendo possível afirmar matematicamente que a variável tem alguma influência sobre a propriedade analisada.

Além disso, foi gerado o gráfico de Pareto para analisar os efeitos das variáveis estudadas nas propriedades mecânicas dos materiais. Como o gráfico Pareto exibe o valor absoluto dos efeitos, é possível determinar quais efeitos são mais significativos, mas não é possível determinar quais efeitos aumentam ou diminuem a resposta a resposta analisada.

6.2 Resultados e discussões

A seguir são apresentados os resultados relacionados a análise do aspecto visual e do comportamento mecânico das 12 argamassas estudadas.

6.2.1 Aspecto visual

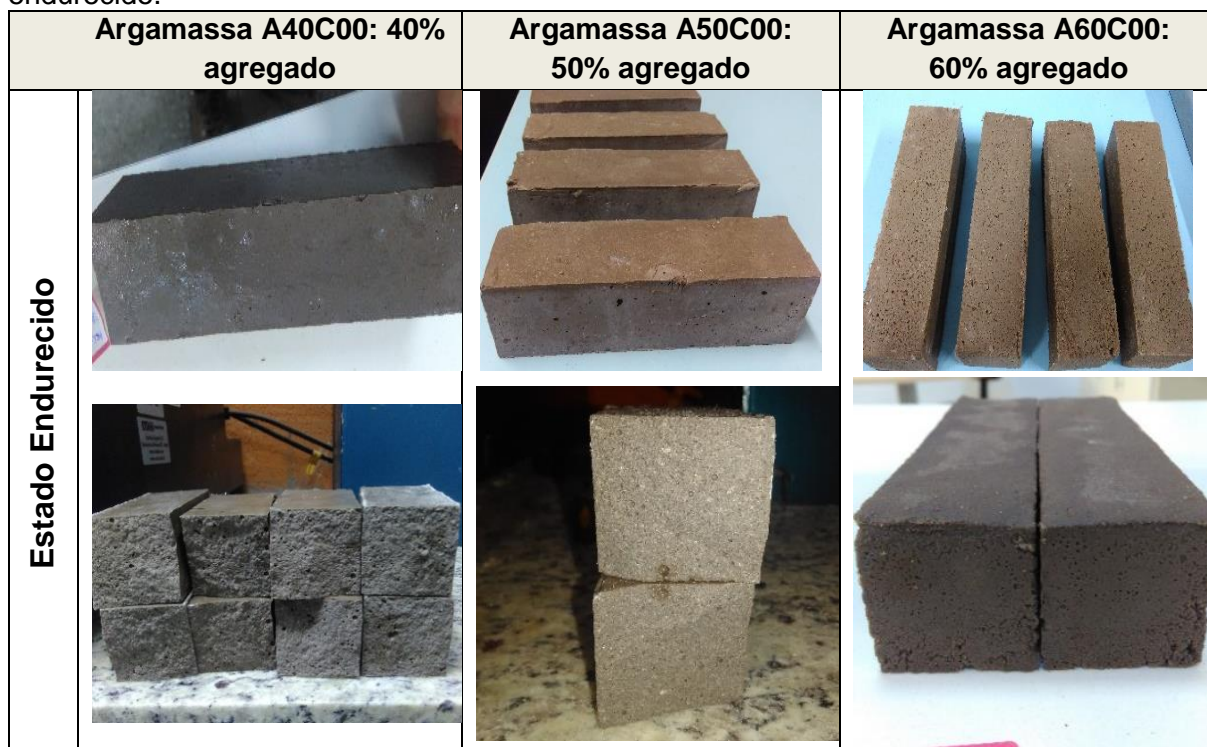
A Figura 54 e a Figura 55 ilustram o comportamento no estado fresco e o aspecto no estado endurecido de das argamassas sem adição de cinza, com diferentes teores de agregado (40%, 50%, 60%).

Figura 54. Aspecto visual das argamassas com diferentes teores de agregado-estado fresco



Fonte: A autora.

Figura 55- Aspecto visual das argamassas com diferentes teores de agregado- estado endurecido.



Fonte: A autora.

Da análise do comportamento no estado fresco das argamassas, observou-se que as argamassas com 40% de agregado tiveram um comportamento próximo do tixotrópico, além disso observou-se a presença de bolhas durante a moldagem. Já as argamassas com 50% de agregado apresentaram boa trabalhabilidade, mas com menor fluidez. Por fim, a argamassa com 60% de agregado apresentou pouca coesão o que dificultou a moldagem e o adensamento dos corpos de prova.

Quanto ao estado endurecido, observa-se que a argamassa com 40% de agregado apresentou um excelente acabamento superficial, mas após a ruptura notou-se presença de mais poros quando comparado com as argamassas com 50% de agregado. Por fim, a argamassa com 60% apresentou muitos poros e notou-se que a quantidade de aglomerante não foi suficiente para cobrir todo o material inerte.

Mas, no geral a porcentagem volumétrica de 40% de agregado foi que melhor se adequa aos requisitos de uma argamassa de reparo, por conta das características que refletem a sua boa trabalhabilidade, como fluidez, brilho e acabamento superficial.

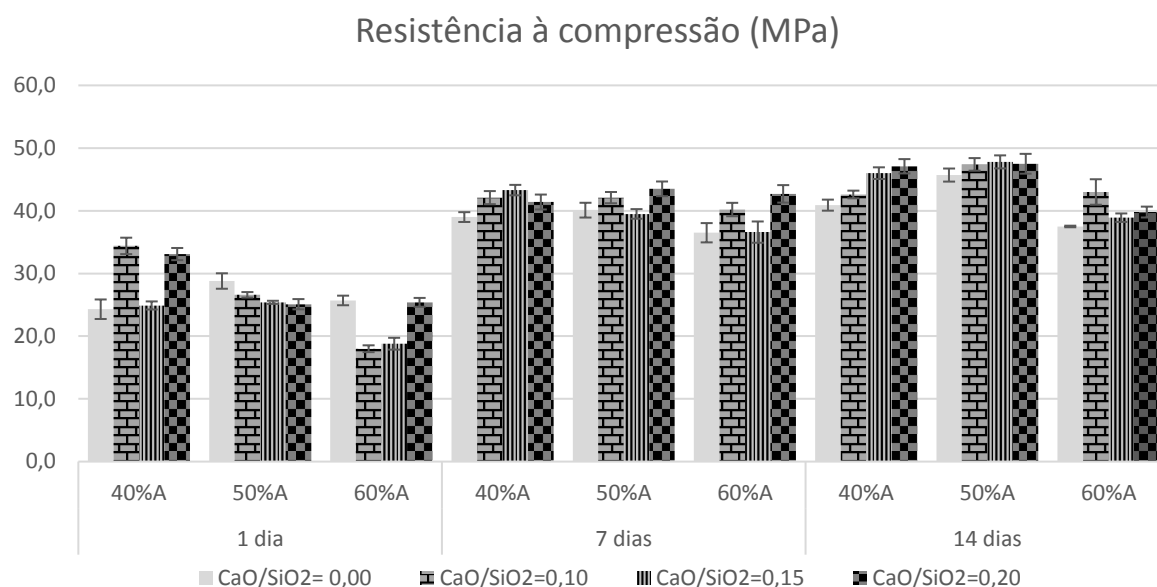
6.2.2 *Avaliação das propriedades mecânicas*

A seguir são mostrados os resultados dos ensaios de resistência à compressão e a tração na flexão nos 12 tipos de argamassas. A partir da análise do comportamento mecânico foi possível identificar se há relação entre teor de agregado e o comportamento mecânico e qual é a influência da relação molar CaO/SiO_2 na resistência da argamassa.

6.2.2.1 Resistência à compressão

O gráfico na Figura 56 possibilita uma análise ampla da resistência à compressão das 12 argamassas estudadas ao longo das idades. Desse gráfico é possível observar que na idade de 1 dia o grupo de argamassas com menor volume de agregado (40%) apresentou, de um modo geral, resistências superiores às observadas nas argamassas que possuíam maior volume de agregado e, portanto, menor volume de aglomerante. Já na idade de 7 dias, esta tendência de quanto menor o volume de agregado mais resistente não foi tão evidente. Por fim, na idade de 14 dias, o grupo com maior teor de agregado, 60%, apresentou resistências menores que as dos demais (40% e 50%). Entretanto, de uma forma geral, na idade em questão, o grupo de argamassas com um teor intermediário de agregado, 50%, apresentou valores ligeiramente superiores aos observados no grupo de 40%.

Figura 56. Resistência à compressão- Dados tratados.



Fonte: A autora.

A Tabela 36 traz as médias das resistências à compressão que foram utilizados para analisar os resultados.

Tabela 36- Dados de resistência a compressão- Dados tratados.

Idade ->		1 dia			7 dias			14 dias		
CaO/SiO ₂	PVA->	40%	50%	60%	40%	50%	60%	40%	50%	60%
0,00	Média	24,3	28,8	25,7	39,0	40,1	36,5	40,9	45,7	37,5
	Referência	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
	Desv	1,56	1,2	0,8	0,8	1,2	1,5	0,9	1,0	0,1
	CV	6%	4%	3%	2%	3%	4%	2%	2%	0%
0,10	Média	34,4	26,6	18,0	42,1	42,1	40,2	42,6	47,4	43,0
	Incremento*	53%	-8%	-30%	8%	5%	10%	4%	4%	15%
	Desv	1,3	0,4	0,5	1,0	0,9	1,1	0,6	1,0	2,0
	CV	4%	2%	3%	2%	2%	3%	1%	2%	5%
0,15	Média	24,9	25,4	18,8	43,3	39,5	36,6	46,0	47,8	38,9
	Incremento	11%	-22%	-27%	11%	-1%	0%	12%	5%	4%
	Desv	0,6	0,2	0,9	0,8	0,8	1,7	0,9	1,0	0,7
	CV	3%	1%	5%	2%	2%	5%	2%	2%	2%
0,20	Média	33,1	25,1	25,4	41,4	43,5	42,7	47,1	47,5	39,8
	Incremento	47,1%	-13%	-1%	6%	8%	17%	15%	4%	6%
	Desv	1,0	0,8	0,7	1,2	1,2	1,4	1,1	1,6	0,9
	CV	3%	3%	3%	3%	3%	3%	2%	3%	2%

*Incremento em relação à média das argamassas sem cinza (referência- $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 0,00$) de mesma idade.

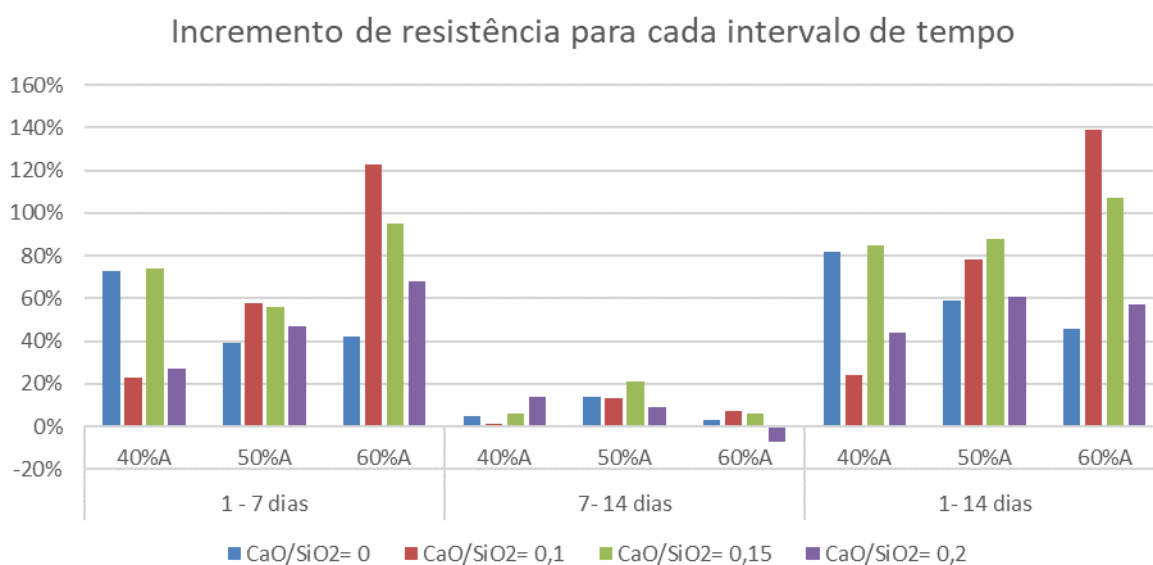
Fonte: A autora.

As argamassas que apresentaram as maiores resistências à compressão na idade de 1 dia foram A40C10 ($34,4 \pm 1,3$ MPa) e A40C20 ($33,1 \pm 1,0$ MPa), as duas

possuem 40% de agregado em sua composição. O que sugere que são materiais adequados para aplicações em sistemas que exigem altas resistências já nas primeiras idades. Na idade de 14 dias, essas argamassas do grupo A40 alcançaram resistências médias acima de 40 MPa (A40C10 42,6; A40C15 46,0 e A40C20 47,1), enquanto que a argamassa sem adição de cinza, A40C00, alcançou 40,9 MPa.

Do ensaio de resistência à compressão foi possível notar que todas as doze argamassas produzidas apresentaram resistências médias que variaram de 18 e 34 MPa já nas primeiras 24 horas, de 36,5 MPa à 43,5 MPa no 7º dia e na idade de 14 dias apresentaram resistências entre 37,5 a 47,8 MPa, como mostra a Tabela 36. Dessa forma, em todas as argamassas, nota-se um ganho de resistência à compressão mais expressivo nos primeiros 7 dias com variação de até 123% da resistência (A60C15). Já entre o 7º e o 14º dia, o maior valor observado foi de 21% (Figura 57).

Figura 57- Variação percentual da resistência a compressão das argamassas.



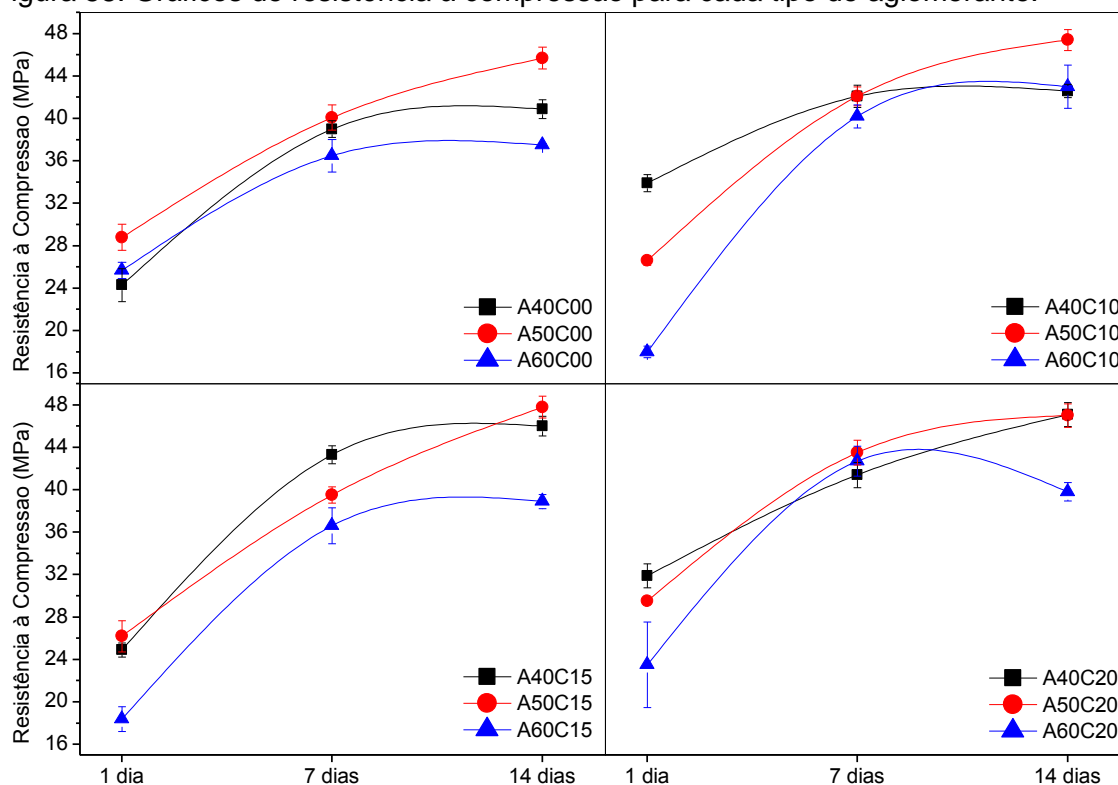
Fonte: A autora.

Esse comportamento mecânico observado nas argamassas estudadas já era esperado, pois confirma o que já foi apresentado em estudos anteriores (DUAN *et al.*, 2016; DAVIDOVITS, 2015; PROVIS *et al.*, 2009) de que os aglomerantes álcalis ativados apresentam altas resistências mecânicas nas idades iniciais e que o incremento mais significativo na resistência se dá nas primeiras idades. De acordo Provis *et al.* (2009) e Davidovits (2015), isto ocorre por conta das ligações covalentes fortes e estáveis que são estabelecidas já nas primeiras horas (PROVIS *et al.*, 2009; DAVIDOVITS, 2015).

a) Análise pelo teor de agregado.

Os dados foram agrupados em quatro gráficos de acordo com a relação molar CaO/SiO_2 , ou seja, com o tipo de aglomerante, a fim de observar se há relação da porcentagem volumétrica de agregado com a resistência à compressão. Estes gráficos são apresentados na Figura 58.

Figura 58. Gráficos de resistência à compressão para cada tipo de aglomerante.



Fonte: A autora.

Da análise da análise individual de cada gráfico da Figura 58 é possível observar que independente do tipo de aglomerante, na idade de 14 dias as argamassas com 40% de agregado (A40) e com 60% (A60) apresentaram maiores resistências.

No grupo de argamassas que o aglomerante não teve adição de cinza (C00), portanto com relação $CaO/SiO_2 = 0$, em todas as idades analisadas a argamassa com 50% de agregado apresentou maiores valores de resistência (Figura 58).

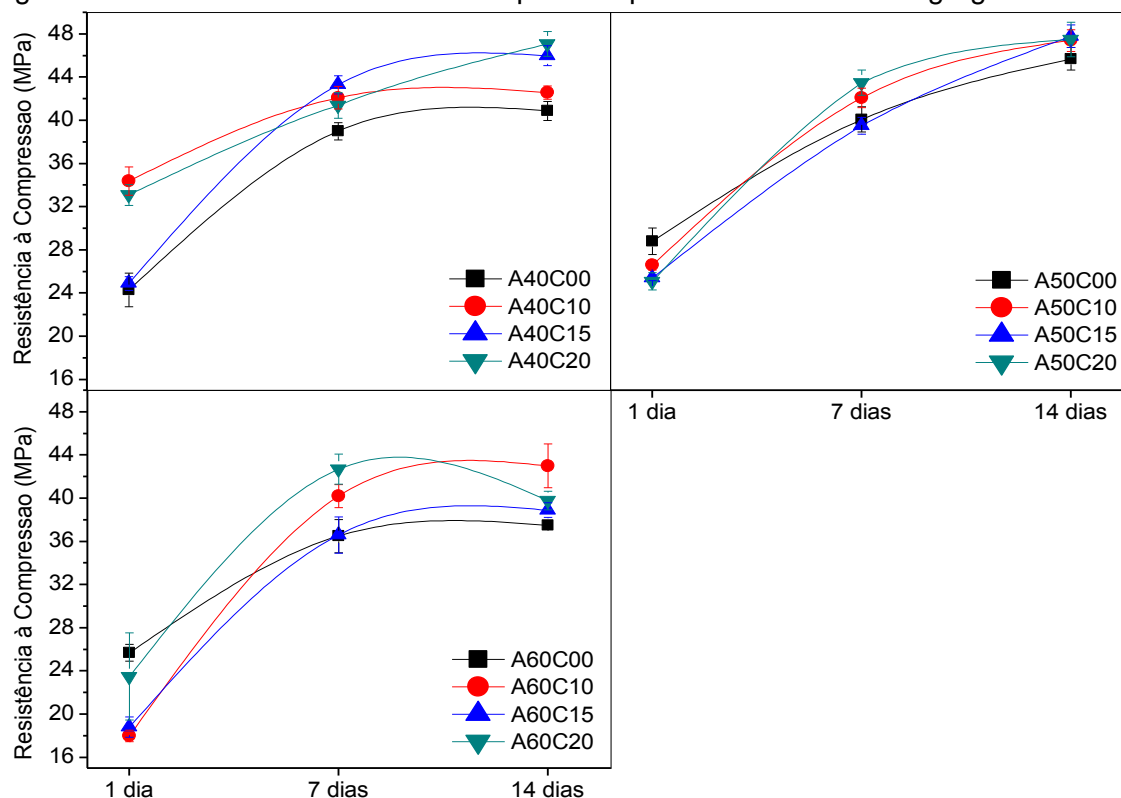
As argamassas que atingiram maiores resistências foram dos grupos A50 ($agl/agre_{massa}$: 0,64 a 0,66), A40 ($agl/agre_{massa}$: 0,96 a 1,00) e A60 ($agl/agre_{massa}$: 0,43 a 0,44), respectivamente. Observa-se que o teor intermediário, mostra-se como um teor ótimo de agregado.

Wazien *et al.* (2016b) observou que as argamassas estudadas apresentam incremento na resistência com o aumento da areia até uma razão máxima aglomerante/agregado igual a 0,5, a partir deste valor foi observado uma redução dos valores da resistência. Porém, diferente do estudo do Wazien *et al.* (2016b), na idade de 14 dias, o presente estudo indicou que mesmo ultrapassando a razão mássica $agl/agr_{massa}:0,5$, foi possível notar incrementos na resistência.

b) Análise pelo tipo de aglomerante

Esta análise tem como objetivo observar se, nas condições de estudo, há relação da razão molar CaO/SiO_2 com a resistência à compressão. Estes gráficos são apresentados na Figura 59.

Figura 59. Gráficos de resistência à compressão para cada volume de agregado.



Fonte: A autora.

Os dados foram organizados em três gráficos de acordo com o teor de agregado, de modo que a única variável em cada gráfico seja a relação molar CaO/SiO_2 , ou seja, o tipo de aglomerante.

Nas argamassas cujo aglomerante teve adição de cinza foi notório que o ganho de resistência no primeiro dia foi maior para as argamassas com menor porcentagem de agregado (Figura 59).

Da análise dos gráficos (Figura 59) e da Tabela 36, foi possível observar, para a idade de 1 dia, que as argamassas dos grupos A50 e A60 com adição de cinza apresentaram resistências médias menores do que as observadas nas argamassas sem cinza. O mesmo não foi observado no grupo de argamassas com maior teor de aglomerante a A40, uma vez que as argamassas com maior resistência inicial foram A40C10 com $34,4 \pm 1,3$ MPa e A40C20 com $33,1 \pm 1,0$ MPa.

Além disso, observa-se que as quatro argamassas do grupo intermediário A50, apresentaram uma tendência linear de ganho de resistência até os 14 dias e esta tendência de comportamento se manteve independente da quantidade de cinza adicionada. Fora do grupo A50, a única argamassa estudada que apresentou um comportamento semelhante foi a argamassa com 40% de agregado e razão molar CaO/SiO_2 igual a 0,2 (A40C20), sendo esta, a que apresentou a tendência mais linear de ganho de resistência com o tempo.

No caso da argamassa A40C20, este ganho linear de resistência pode ser explicado pelo fato de ser a argamassa que possui o maior teor de aglomerante alcali-ativado, 60% do volume, e por possuir a maior relação CaO/SiO_2 , uma vez que, a presença do cálcio na matriz geopolimérica está associada a formação de uma fase gel secundária que confere ganho de resistência nas primeiras idades (ALCAMAND *et al.*, 2016).

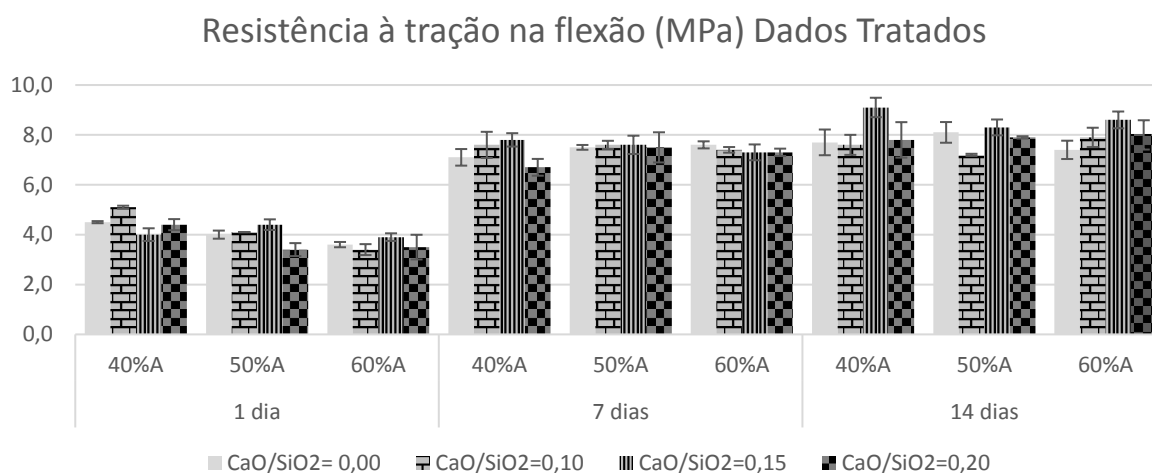
Na idade de 1 dia não foi possível notar nenhuma relação entre a razão molar CaO/SiO_2 , decorrente da adição da cinza, e a resistência à compressão. Já aos 7 dias, observa-se que as argamassas sem cinza apresentaram os menores valores de resistência, isso para os três conjuntos de argamassa (40%, 50%, 60%). Este comportamento se confirma na idade de 14 dias, o que indica que a presença da cinza na matriz provoca um incremento na resistência à compressão da argamassa, assim como, nos aglomerantes estudados pelo Dombrowski *et al.* (2007) que a adição de uma pequena quantidade de cálcio nos aglomerantes álcali ativados de cinzas volantes aumentaram a resistência à compressão nas primeiras idades.

6.2.2.2 Resistência à tração na flexão

O gráfico na Figura 60 possibilita uma análise ampla da resistência à tração na flexão das 12 argamassas estudadas ao longo das idades. Desse gráfico é possível observar que na idade de 1 dia o grupo de argamassas com menor volume de agregado (40%) apresentou, de um modo geral, resistências superiores às

observadas nas argamassas que possuíam maior volume de agregado e, portanto, menor volume de aglomerante. Já na idade de 7 dias, esta tendência de quanto menor o volume de agregado mais resistente não foi tão evidente.

Figura 60- Resistência à tração na flexão.



Fonte: A autora.

A Tabela 37 traz as médias e os desvios que foram utilizados para analisar os resultados de resistência à compressão das 12 argamassas.

Tabela 37. Resultados de resistência à tração na flexão.

CaO/SiO_2	Idade -> PVA->	1 dia			7 dias			14 dias		
		40%	50%	60%	40%	50%	60%	40%	50%	60%
0,00	Média	4,5	4,0	3,6	7,1	7,5	7,6	7,7	8,1	7,4
	Referência	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
	Desv	0,04	0,16	0,11	0,33	0,10	0,14	0,51	0,41	0,37
	CV	1%	4%	3%	5%	1%	2%	7%	5%	5%
0,10	Média	5,1	4,1	3,4	7,6	7,6	7,4	7,6	7,2	7,9
	Incremento*	13%	2%	-6%	7%	1%	-3%	-1%	-11%	7%
	Desv	0,06	0,00	0,22	0,52	0,16	0,11	0,40	0,04	0,39
	CV	1%	0%	6%	7%	2%	2%	5%	1%	5%
0,15	Média	4,0	4,4	3,9	7,8	7,6	7,3	9,1	8,3	8,6
	Incremento	-11%	10%	8%	10%	1%	-4%	18%	2%	16%
	Desv	0,25	0,21	0,15	0,27	0,37	0,32	0,39	0,32	0,34
	CV	6%	5%	4%	3%	5%	4%	4%	4%	4%
0,20	Média	4,40	3,40	3,50	6,90	7,50	7,30	7,50	7,90	8,40
	Incremento	-2%	-15%	-3%	-3%	0%	-4%	-3%	-2%	14%
	Desv	0,22	0,26	0,49	0,12	0,60	0,15	0,08	0,05	0,28
	CV	5%	8%	14%	2%	8%	2%	1%	1%	3%

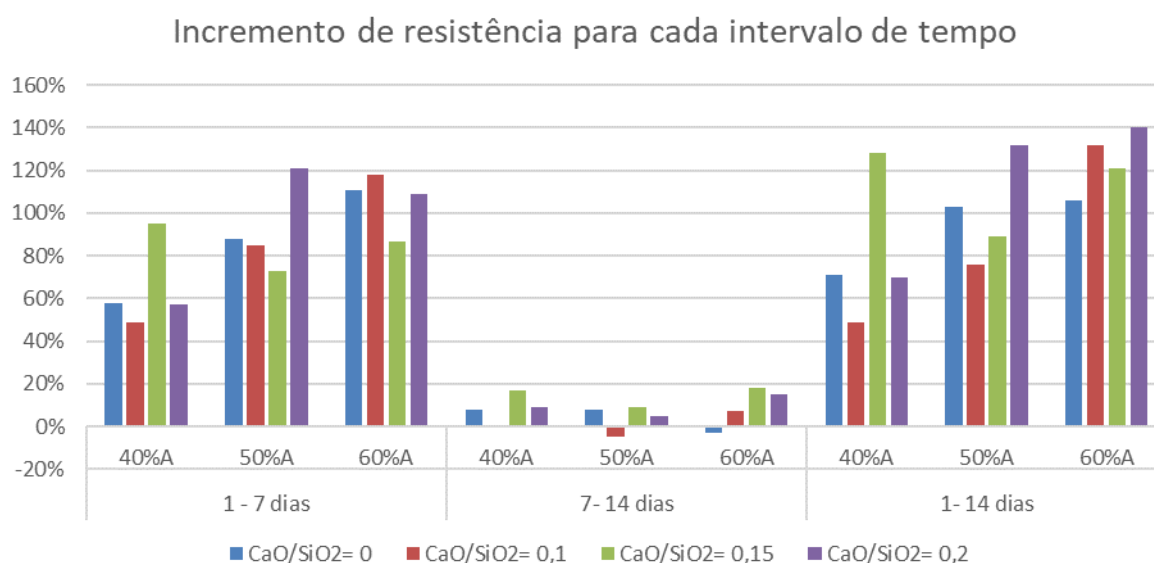
*Incremento em relação à média das argamassas sem cinza (referência- $CaO/SiO_2 = 0,00$) de mesma idade.

Fonte: A autora.

Do ensaio de resistência à tração na flexão foi possível notar que todas as doze argamassas produzidas apresentaram resistências médias que variaram de 3,4 e 5,1 MPa já nas primeiras 24 horas, de 6,9 MPa à 7,8 MPa no 7º dia e na idade de 14 dias apresentaram resistências entre 7,2 a 9,1 MPa, como mostra a Tabela 37.

A Figura 61 traz a variação percentual da resistência à tração entre as idades estudadas.

Figura 61- Variação percentual da resistência à tração na flexão das argamassas.



Fonte: A autora.

Em todas as argamassas se nota um ganho de resistência à tração mais expressivo nos primeiros 7 dias com variação de até 121% da resistência. Já entre o 7º e o 14º dia, o maior valor observado foi de 18% (Figura 61). Este maior ganho de resistência à tração nas primeiras idades é justificado da mesma forma que o ganho de resistência a compressão, pelo fato dos aglomerantes álcalis ativados apresentarem altas resistências mecânicas nas idades iniciais.

Comparando a Figura 61 com a Figura 57 de compressão, percebe-se que de um modo geral as argamassas apresentaram maiores incrementos de resistência à tração na flexão do que à compressão, entre as idades estudadas, isto fica bastante evidente quando comparamos as variações percentuais de resistência das argamassas com menor teor de aglomerante, como é o caso das argamassas A50 e A60.

Este resultado de resistência a tração nas argamassas de menor relação aglomerante/agregado é bastante representativo e auxilia na compreensão do

comportamento mecânico principalmente do aglomerante. Isto porque, diferente da resistência à compressão em que toda a matriz, aglomerante e agregado, contribui de forma significativa para a resistência da argamassa, a resistência à tração na flexão é uma propriedade que está relacionada sobretudo à resistência do aglomerante presente na matriz. Sendo assim, este ensaio serve para avaliar principalmente o comportamento mecânico do aglomerante.

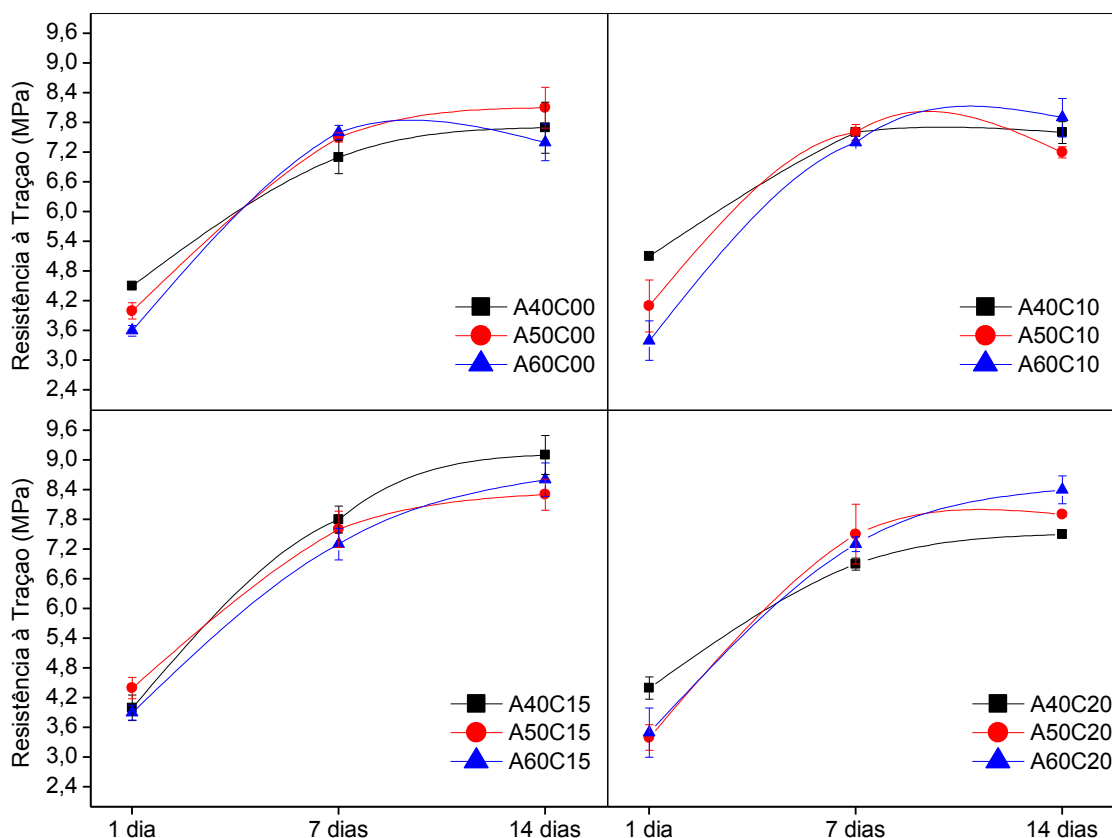
Da análise da Figura 61 ainda é possível notar que no período de 1 a 14 dias o grupo de argamassas com menor relação aglomerante/agregado, portanto o que o aglomerante é mais solicitado, foi o que apresentou os maiores ganhos relativos de resistência (C00=106%, C10=132%, C15=121%, C20=140%). Sendo que esta variação positiva de resistência foi maior nas argamassas com relações molares CaO/Si diferentes de zero, decorrente da adição da cinza.

Analisando as argamassas com adição de cinza na idade de 14 dias, nota-se uma tendência de ganho de resistência com a adição da cinza até alcançar a relação molar $CaO/SiO_2 = 0,15$, seguida de uma redução da resistência ao alcançar a relação $CaO/SiO_2 = 0,20$. O que sugere que a relação $CaO/SiO_2 = 0,15$ é uma relação ideal.

a) Análise pelo teor de agregado.

A Figura 62 apresenta os gráficos de resistência à tração na flexão agrupados para cada tipo de aglomerante, de modo que as únicas variáveis são idade e tipo de aglomerante.

Figura 62. Gráficos de resistência à tração na flexão para cada tipo de aglomerante.



Fonte: A autora.

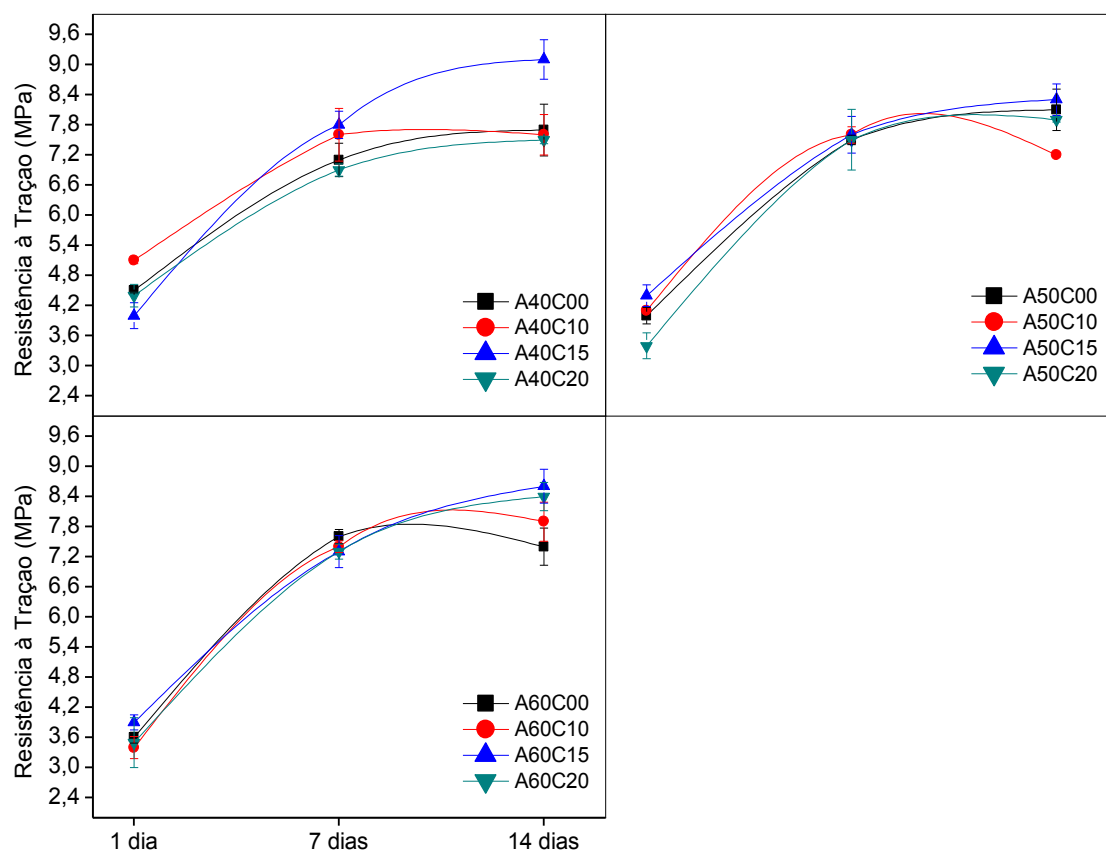
No primeiro dia, as argamassas com menor relação aglomerante/agregado (A60), independente do tipo de aglomerante, foram as que tiveram as menores resistências à tração (Figura 62). Na idade de 7 dias as argamassas apresentaram aproximadamente as mesmas resistências, independente da relação CaO/SiO_2 e do teor de agregado na matriz.

Para a resistência a tração na flexão, as argamassas que atingiram as maiores resistências foram dos grupos A40 ($agl/agre_{massa}$: 0,64 a 0,66), A60 ($agl/agre_{massa}$: 0,96 a 1,00) e A50 ($agl/agre_{massa}$: 0,43 a 0,44), respectivamente. Observa-se que o teor intermediário, mostra-se como um teor ótimo de agregado.

b) Análise pelo tipo de aglomerante

A Figura 63 traz as curvas de resistência a tração na flexão agrupadas pela porcentagem volumétrica de agregado, de modo que as variáveis de estudo sejam o tipo de aglomerante e a idade.

Figura 63. Gráficos de resistência à tração na flexão para cada teor de agregado.



Fonte: A autora.

Para as três configurações de argamassa, nota-se que as argamassa com relação molar CaO/SiO_2 igual a 0,15 (C15) foram as que alcançaram as maiores resistências a tração na flexão (Figura 63).

6.2.2.3 Tratamento estatístico

A Tabela 38 traz a análise de variância dos dados obtidos no ensaio de resistência a compressão. Neste caso, para os resultados obtidos do ensaio de resistência a compressão, nota-se que em todos os testes realizados os valores-p foram menores que a significância ($\text{valor-p} \leq 0,05$) sendo assim, matematicamente tanto as variáveis isoladas (idade, porcentagem volumétrica de agregado e a relação molar CaO/SiO_2) quanto as combinações delas possuem influência na resistência à compressão.

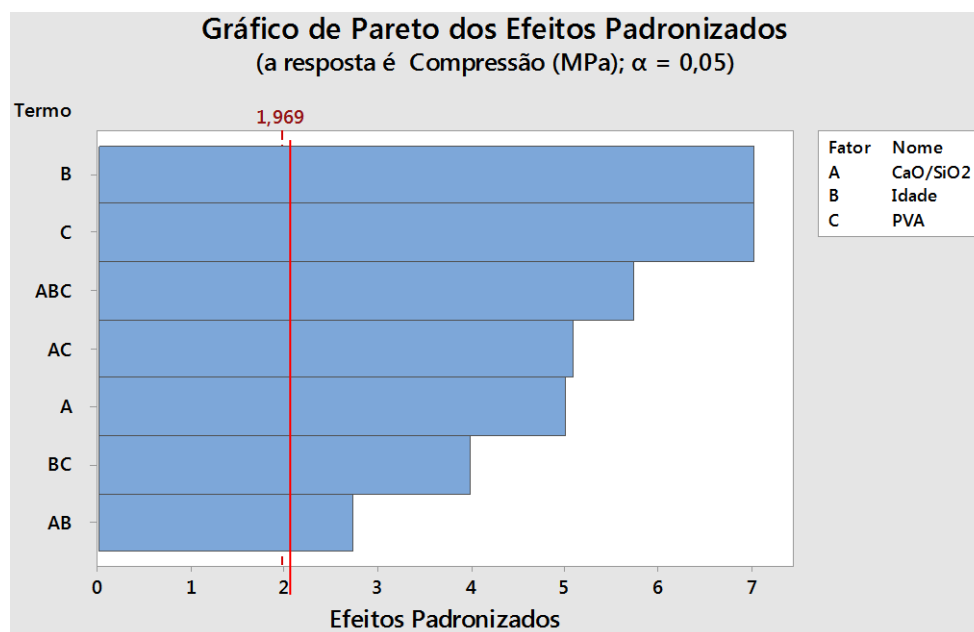
Tabela 38- Análise de variância- Resistencia a compressão, CaO/SiO_2 , idade, porcentagem de agregado (PVA).

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	35	20046,8	572,77	40,34	0,000
Linear	7	17911,6	2558,79	180,21	0,000
• CaO/SiO₂	3	461,7	153,89	10,84	0,000
• Idade	2	15882,4	7941,20	559,29	0,000
• PVA*	2	1567,5	783,74	55,20	0,000
Interações de 2 fatores	16	1204,1	75,26	5,30	0,000
• CaO/SiO₂*Idade	6	258,7	43,12	3,04	0,007
• CaO/SiO₂*PVA	6	594,0	98,99	6,97	0,000
• Idade*PVA	4	351,4	87,86	6,19	0,000
Interações de 3 fatores	12	931,1	77,59	5,46	0,000
• CaO/SiO₂*Idade*PVA	12	931,1	77,59	5,46	0,000
Erro	252	3578,0	14,20		
Total	287	23624,8			

Fonte: A autora.

A seguir é mostrado o gráfico de Pareto (Figura 64), utilizado para determinar a magnitude e a importância dos efeitos.

Figura 64- Gráfico de Pareto gerado pelo Minitab®- Resistência à compressão.



Fonte: A autora.

No gráfico de Pareto, as barras que se cruzam a linha de referência são estatisticamente significativas. Neste gráfico as todas as barras que representam os fatores A, B, C e suas combinações cruzam a linha de referência que está em 1,969.

Estes fatores são estatisticamente significativos ao nível 0,05 com os termos do modelo atual. Também é possível afirmar, matematicamente, que a idade e a porcentagem volumétrica de agregado são os fatores que possuem maiores efeitos sobre a propriedade analisada, no caso, resistência à compressão.

A Tabela 39 apresenta a tabela de variância gerada a partir dos resultados de resistência a tração na flexão.

Tabela 39- Análise de variância- Resistência à tração na flexão, CaO/SiO_2 , idade, porcentagem de agregado(PVA).

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	35	513,291	14,665	25,54	0,000
Linear	7	469,392	67,056	116,79	0,000
• CaO/SiO_2	3	3,808	1,269	2,21	0,091
• Idade	2	463,738	231,869	403,84	0,000
• PVA*	2	1,846	0,923	1,61	0,205
Interações de 2 fatores	16	21,674	1,355	2,36	0,005
• CaO/SiO_2 *Idade	6	7,848	1,308	2,28	0,041
• CaO/SiO_2 *PVA	6	6,666	1,111	1,94	0,082
• Idade*PVA	4	7,159	1,790	3,12	0,018
Interações de 3 fatores	12	22,225	1,852	3,23	0,001
• CaO/SiO_2 *Idade*PVA	12	22,225	1,852	3,23	0,001
Erro	108	62,010	0,574		
Total	143	575,301			

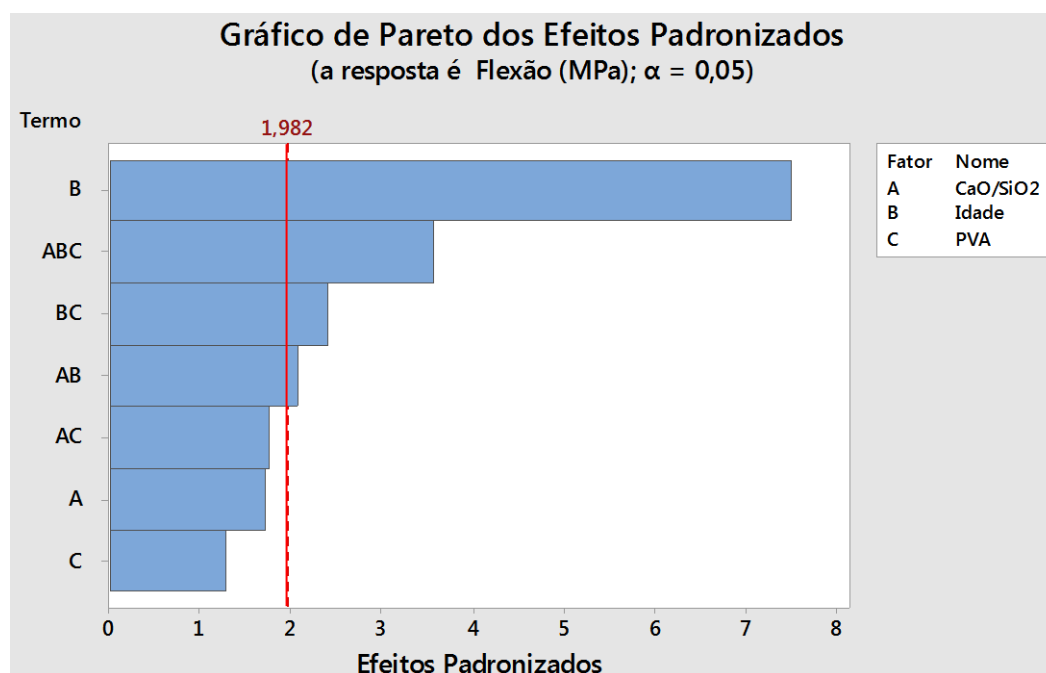
Fonte: A autora.

Diferente da resistência à compressão, os valores-p da Tabela 39 revelam que se tratando de resistência a tração na flexão o único fator que está matematicamente relacionado a esta propriedade é a idade. A propriedade de resistência à tração na flexão não possui, necessariamente, relação direta com a propriedade de resistência à compressão, pois sofre interferência dos defeitos presentes no elemento como zona de transição aglomerante agregado, poros, entre outros.

Na iteração de dois fatores, a combinação idade*PVA (valor-p=0,018< 0,05) e idade* CaO/SiO_2 , (valor-p=0,041<0,05) são significativas. Por fim, o efeito combinado dos três fatores também se mostrou significativa (valor-p=0,001 <0,05).

O gráfico de Pareto confirma que para a propriedade de resistência à tração na flexão o fator que é mais significativo é a idade, seguido do efeito combinado dos 3 fatores e do efeito da idade com a porcentagem volumétrica de agregado (PVA) (Figura 65).

Figura 65- Gráfico de Pareto gerado pelo Minitab®- Resistência à tração na flexão.



Fonte: A autora.

6.3 Considerações finais do capítulo

Da análise visual, observa-se que as argamassas com 40% de agregado foram as que apresentaram melhor trabalhabilidade, característica importante para argamassas com finalidade de reparo.

Já das propriedades mecânicas das 12 argamassas estudadas é possível concluir que a adição das cinzas agroindustriais está associada ao ganho de resistência à compressão e isto fica mais nítido na idade de 14 dias. Este ganho pode estar relacionado a uma melhora do empacotamento das partículas decorrente da adição da cinza e ainda ao surgimento de uma nova fase gel na matriz devido a presença do cálcio que é um elemento constituinte da cinza.

Nas argamassas estudadas apresentaram maior ganho de resistência à compressão e à tração na flexão nos primeiros 7 dias.

Quanto a resistência à tração na flexão, as resistências máximas alcançadas foram de argamassas que possuíam razão molar CaO/SiO_2 igual a 0,15 (C15), independente do teor de agregado na matriz.

No grupo de argamassas A40 foi possível notar, principalmente com 14 dias, que a adição da cinza proporcionou um incremento na resistência à compressão.

Para as argamassas com aglomerante C00, sem adição de cinza, das porcentagens volumétricas de agregado estudadas, o teor de 50% foi o que

apresentou maiores resistências à compressão em todas as idades e maior resistência à tração na flexão na idade de 14 dias.

Nota-se que na idade de 14 dias, para A40 a resistência à compressão variou com a quantidade de cinza adicionada a matriz, sendo que a argamassa com mais cinza ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,2$) atinge resistência próxima a das argamassas com 50%.

Portanto, percebe-se que a adição da cinza está relacionada a um incremento na resistência à compressão das argamassas, sendo as razões molares 0,15 e 0,2 as que mais conferem resistência.

Além disso, nota-se que as porcentagens volumétricas de 40% de agregado e 50% são as que apresentaram maiores valores de resistência.

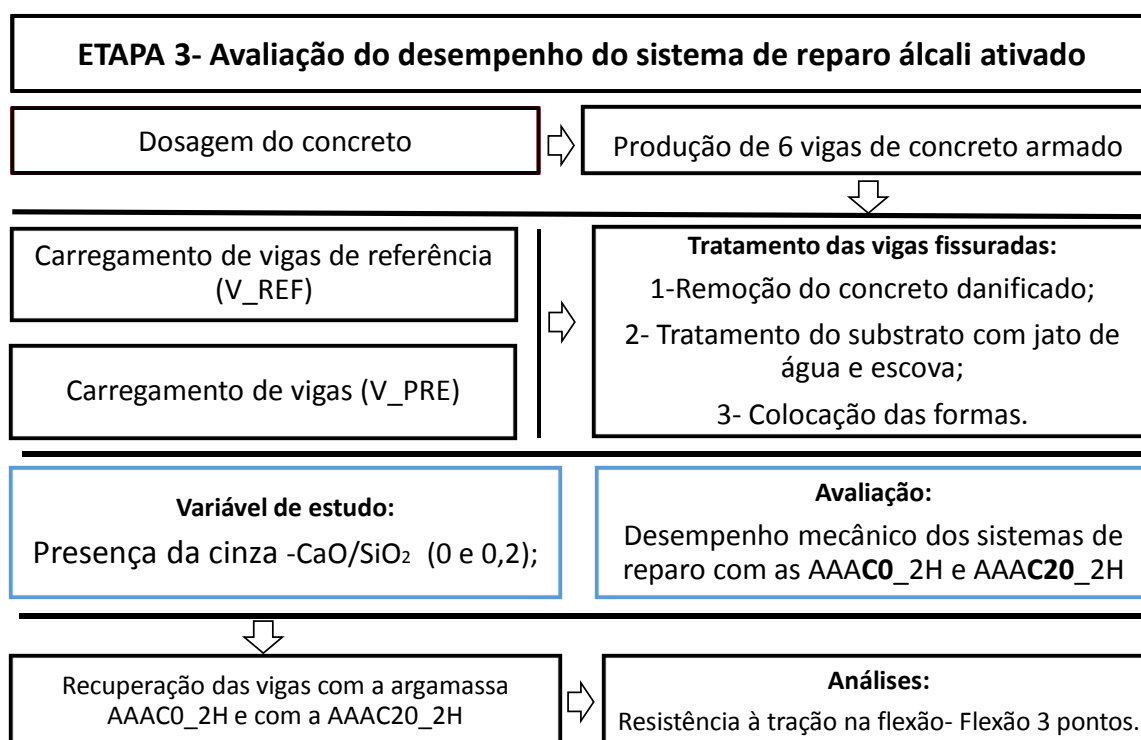
Por fim, da análise qualitativa através aspecto visual das argamassas e do comportamento mecânico pode-se notar que a argamassa A40C20 apresenta boas propriedades para reparo já que possui boa trabalhabilidade e altas resistências.

Matematicamente a idade, a porcentagem volumétrica de agregado e a relação molar CaO/SiO_2 , respectivamente são os fatores que mais influenciam na resistência à compressão. Já na resistência à tração na flexão a idade é o único fator que interfere significativamente nessa propriedade.

7 ETAPA 3- AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO SISTEMA DE REPARO ÁLCALI-ATIVADO

Esta etapa tem o objetivo de estudar o desempenho mecânico dos materiais de reparo de base álcali-ativada quando utilizados na reconstituição de seções de vigas de concreto armado (Figura 66).

Figura 66- Fluxograma da metodologia da etapa 3.



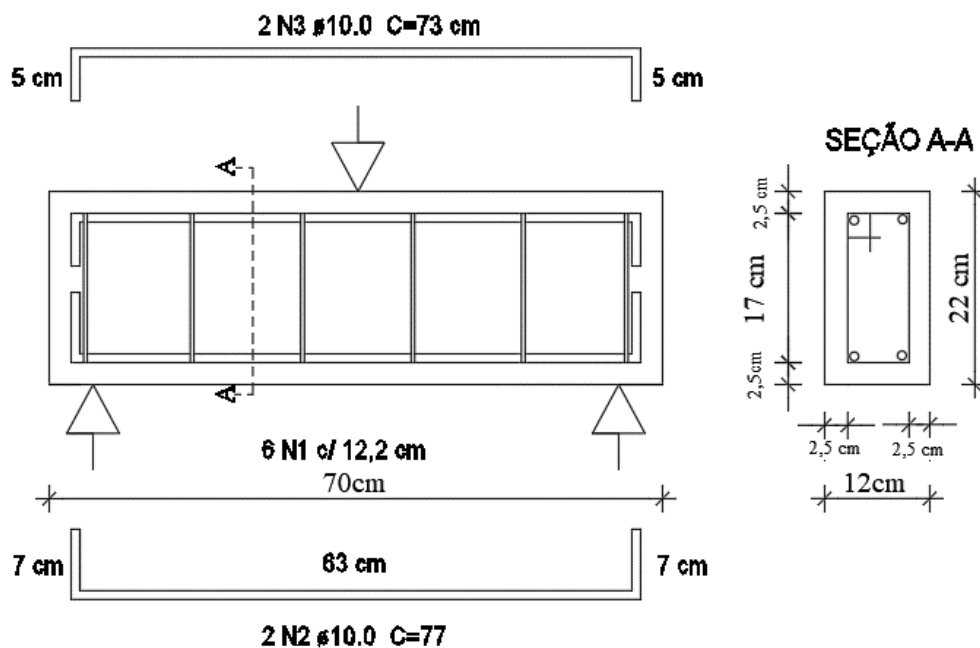
Fonte: A autora.

Para esta etapa foram selecionadas duas das doze argamassas álcali-ativadas produzidas e avaliadas na ETAPA 2, ambas com porcentagem volumétrica de agregado igual a 40% (A40), pois foi o teor de melhor trabalhabilidade. Sendo que uma foi feita com o aglomerante de referência AAA0C ($CaO/SiO_2 = 0,0$), sem adição de cinza, e a outra com adição AAA20C ($CaO/SiO_2 = 0,2$).

7.1 Produção das vigas de concreto armado

Foram confeccionadas 6 vigas de concreto armado, dimensionadas atendendo aos requisitos da NBR 18 (ABNT, 2014). Vigas com 70 cm de comprimento e seção de 12 cm de largura e 22 cm de altura, com ferros de 10 mm de diâmetro na armadura principal e de 5 mm de diâmetro nos estribos, conforme a Figura 67.

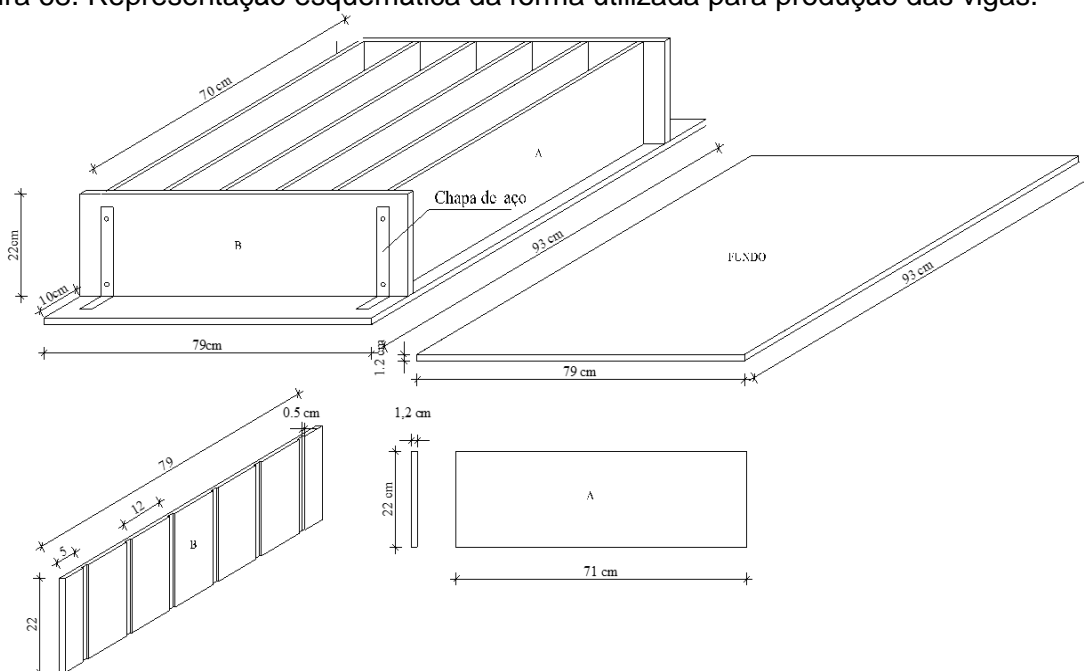
Figura 67- Detalhamento da armação da viga de concreto armado.



Fonte: Autora

Para moldar as vigas foi necessário projetar um jogo de formas em madeira com acabamento impermeabilizante, de modo que todas as vigas possuem, as seguintes dimensões 12 x 22 x 70 cm³.conforme ilustram as figuras Figura 68 e Figura 69.

Figura 68. Representação esquemática da forma utilizada para produção das vigas.



Fonte: Autora

Figura 69. Fôrma confeccionada para produção das vigas.



Fonte: Autora

A dosagem foi calculada a partir dos resultados de caracterização dos agregados para um F_{ck} de 30 MPa e abatimento de tronco de cone fixado em 70 ± 10 mm. A dosagem do concreto foi realizada de acordo o método ACI 211.1 de 1994 e o traço unitário apresentado na Tabela 40.

Tabela 40. Traço unitário e em massa do concreto.

Traço em massa (Cimento: areia: brita: água)	Cimento	Areia	Brita	Água
1: 1,23: 2,63: 0,45	456 kg/m ³	562 kg/m ³	1200 kg/m ³	205 kg/m ³

Fonte: A autora.

O concreto foi produzido em betoneira. A cura foi feita durante 66 dias em ambiente com temperatura média de 25,2°C e 82% de umidade.

Após a moldagem, as vigas foram empregadas permaneceram em cura ao ar Temperatura ambiente, condições de temperatura média de 29°C e umidade relativa do ar média de 98%. As vigas permaneceram em cura de março a dezembro de 2017.

7.2 Ensaio de flexão de três pontos em vigas

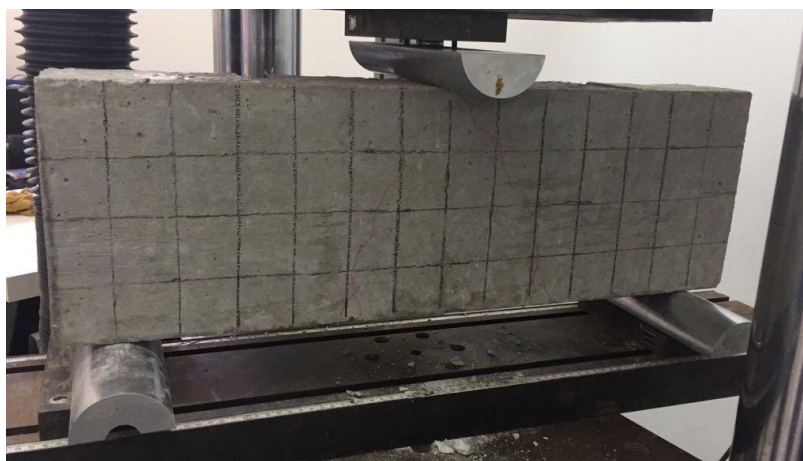
Para esta etapa foram escolhidas as argamassas álcali-ativadas com relação molar CaO/SiO_2 0 e 0,2, ambas com 40% de agregado, que foi a porcentagem volumétrica que conferiu melhor trabalhabilidade a mistura.

Com o intuito conhecer o desempenho das argamassas álcali-ativadas selecionadas com resultados mais próximos da condição real, o reparo será aplicado em vigas danificadas por um por um carregamento prévio. Estas vigas de concreto foram ensaiadas sob esforços de flexão de três pontos, seguindo os procedimentos da NBR 12142 (ABNT, 2010).

7.2.1 Ensaio em vigas de referência

O ensaio de resistência à tração na flexão com 3 pontos foi feito de acordo a NBR 12142 (ABNT, 2010), com velocidade de carregamento de 1 MPa/s. A Figura 3 mostra como o ensaio será realizado com o auxílio da prensa Instron® HDX 1000.

Figura 70. Ensaio de flexão de 3 pontos utilizando a prensa Instron® HDX 1000.



Fonte A autora

A tensão de tração máxima será calculada de acordo a equação Eq. 12:

$$\sigma_{tf} = \frac{3F_t \cdot L}{2bd^2} \quad \text{Eq. 12}$$

Onde:

σ_{tf} : Resistência à tração na flexão (Mpa)

F_r : Carga de ruptura (N)

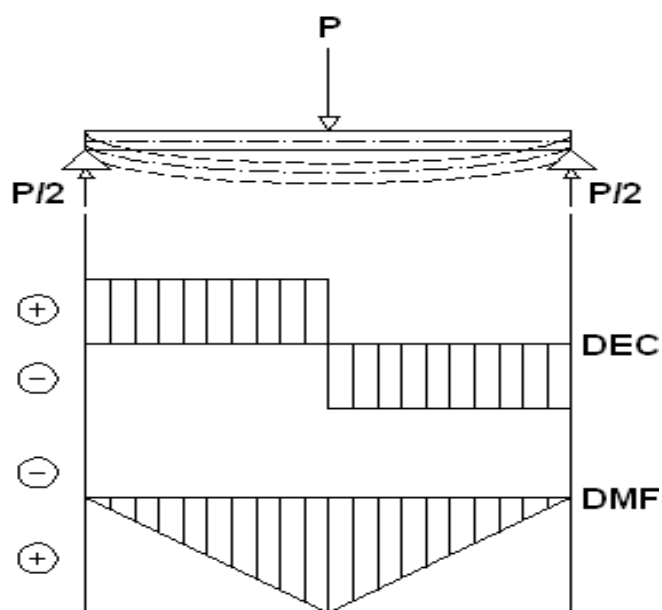
L: Dimensão do vão entre apoios (mm)

b_{cp} : Largura do corpo de prova na seção (mm)

h: Altura do corpo de prova na seção (mm)

A Figura 71 traz o diagrama de esforço cortante (DEC) e de momento fletor (DMF) correspondente ao carregamento das vigas.

Figura 71- Diagrama de esforço cortante e de momento fletor das vigas.



Fonte: A autora.

7.2.2 Tratamento da viga

Após o carregamento das vigas no ensaio de flexão de 3 pontos e mapeamento das fissuras que surgiram, foi possível identificar a região que é mais solicitada pelo momento fletor. Com o intuito de remover a porção de concreto que é mais solicitada pelo momento fletor e para reconstituir com a argamassa álcali-ativada. Toda a porção danificada pelo esforço cortante foi removido com o auxílio de um martelo demolidor (Figura 72).

Figura 72- Remoção da região de maior solicitação da viga.



Fonte A autora.

Este procedimento foi feito com cuidado para não deteriorar o aço e não provocar novos danos ao concreto.

Após remover a região danificada, foi feito o tratamento do substrato para receber o reparo, que consistiu na limpeza do substrato e remoção dos materiais particulados e desagregados, para evitar a ação deletéria dos mesmos na aderência da argamassa de reparo ao substrato. Isto foi feito com o auxílio de uma escova de aço e jato de água.

7.2.2.1 Execução do Reparo

Após o tratamento da superfície as vigas foram posicionadas nas mesmas formas da moldagem que serviram de molde para a reconstituição das mesmas com as argamassas álcali-ativadas, conforme Figura 73.

Figura 73- Reconstituição das vigas de concreto armado com argamassa álcali-ativada.



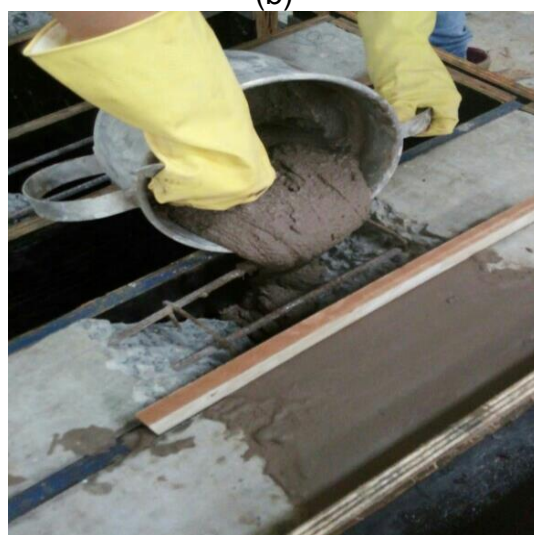
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte A autora.

Após a realização do reparo, as vigas permaneceram por 14 dias em cura à temperatura ambiente, até que foram ensaiadas até a ruptura por meio dos procedimentos previstos na NBR 12142(ABNT, 2010).

Dessa forma foi possível avaliar o desempenho dos sistemas de reparo alcali-ativados, através dos parâmetros de resistência à tração na flexão, deslocamento, módulo de elasticidade experimental e propagação e quantidade das fissuras. Sendo que o módulo de elasticidade experimental é calculado partir da razão entre a tensão de tração na flexão no limite de proporcionalidade (ponto em que o gráfico muda o sentido) e o deslocamento da prensa correspondente a esta tensão. Este não é o módulo de elasticidade real do elemento estrutural, mas vai ser utilizado como parâmetro para analisar a rigidez do elemento. Sendo que, quanto maior é o módulo mais rígido é o elemento, ou seja, maior é a tensão necessária para atingir o mesmo grau de deformação.

7.3 Resultados e discussões

7.3.1 Caracterização do concreto

7.3.1.1 Resistência mecânica

O concreto utilizado para moldar as vigas tem resistência à compressão axial aos 28 dias de 41,0 MPa e à tração por compressão diametral de 4,14 MPa, conforme Tabela 41 Tabela 42. Estas resistências foram inferiores às das argamassas AAC0 e AAC20, na idade de 14 dias, como mostra a etapa 1.

Tabela 41. Resistência à compressão axial do concreto

Resistência à compressão axial (MPa)	Coeficiente de variação	Idade (Dias)
26,75	0,02	3
31,19	0,05	7
34,89	0,04	14
41,00	0,01	28

Fonte: A autora.

Tabela 42. Resistência à tração por compressão diametral do concreto.

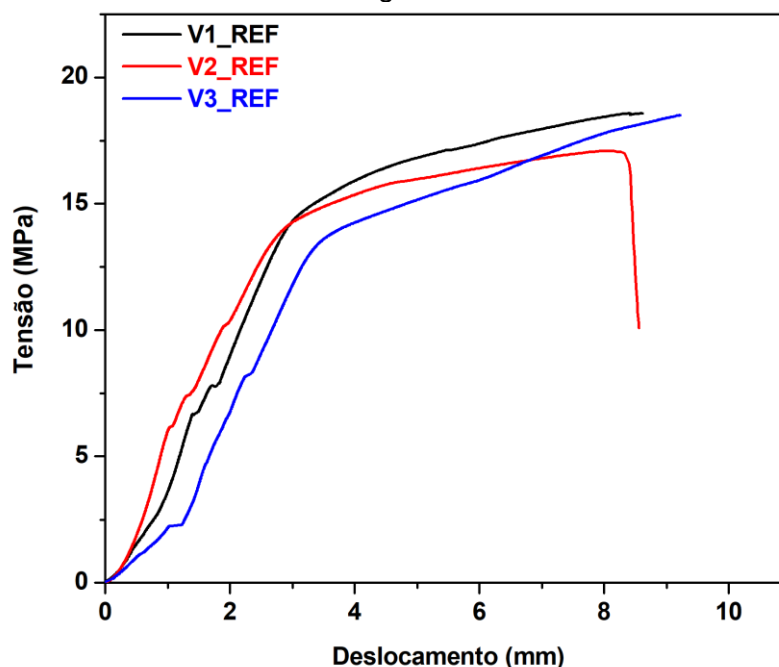
Resistência à tração por compressão diametral (MPa)	Coeficiente de variação	Idade (Dias)
3,09	0,06	3
3,28	0,04	7
3,90	0,07	14
4,14	0,04	28

Fonte: A autora.

7.3.2 Ensaio de flexão de três pontos

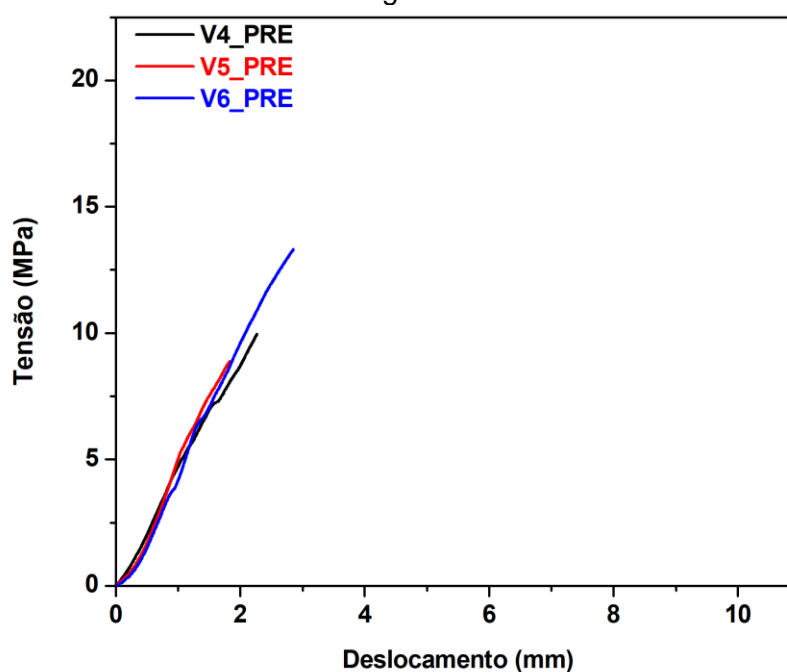
A Figura 74 e a Figura 75 apresentam as curvas de resistência a tração na flexão por deslocamento da presa das vigas de concreto armado sem reparo.

Figura 74- Curvas do ensaio de flexão nas vigas de referência.



Fonte: A autora.

Figura 75- Curvas do ensaio de flexão nas vigas fissuras.



Fonte: A autora.

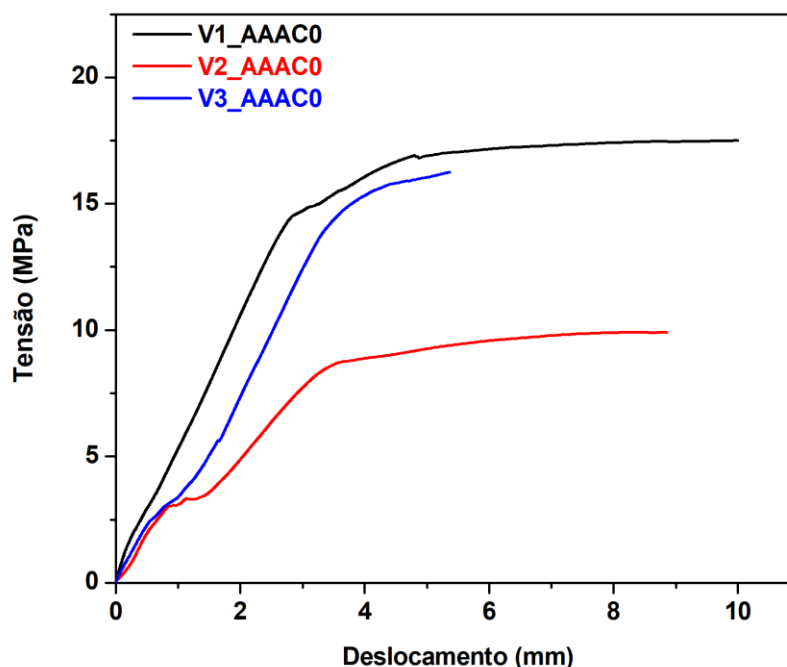
Sendo que Figura 74 traz as curvas das vigas utilizadas como referência pois foram ensaiadas além do limite de proporcionalidade das vigas.

Já a Figura 75 traz as curvas de tensão, função das cargas aplicadas nas vigas apenas para gerar as fissuras iniciais e delimitar a porção de concreto a ser removido com o martelo demolidor. Nota-se que até o ponto analisado as curvas apresentaram o mesmo comportamento (Figura 75).

A Figura 76 e a Figura 77 correspondem respectivamente às curvas das vigas reparadas com argamassa álcali-ativadas sem adição de cinza (AAAC0) e com adição do maior teor de cinza (AAAC20).

Da Figura 76 pode-se observar que as vigas apresentaram comportamentos distintos, sendo que a viga V2_AAAC0 foi a que apresentou menor rigidez.

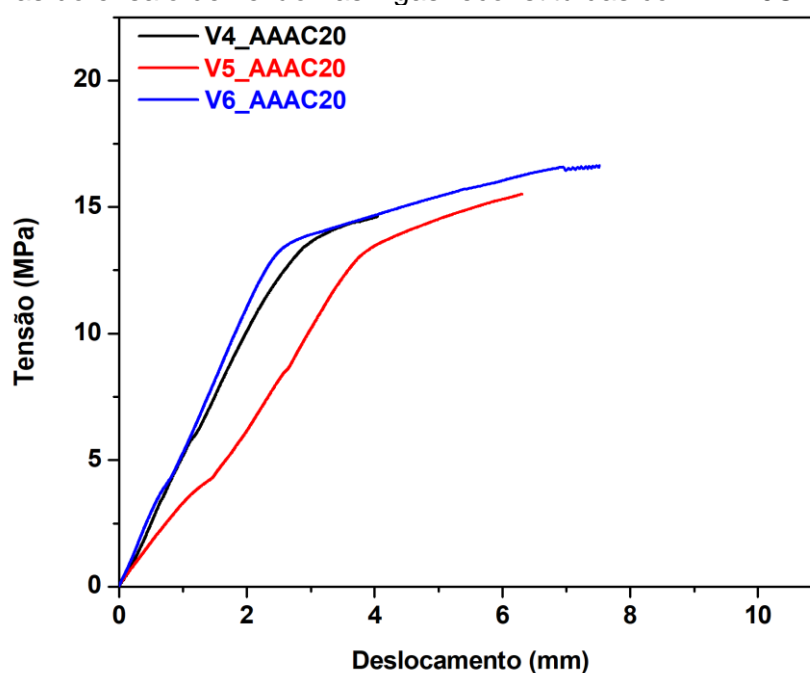
Figura 76- Curvas do ensaio de flexão nas vigas reconstituídas com AA0C.



Fonte: A autora.

Por fim, da Figura 77 nota-se que as vigas V4_AAAC20 e V6_AAAC20 apresentaram comportamentos parecidos o que reflete a padronização do processo de execução do reparo.

Figura 77- Curvas do ensaio de flexão nas vigas reconstituídas com AA20C.

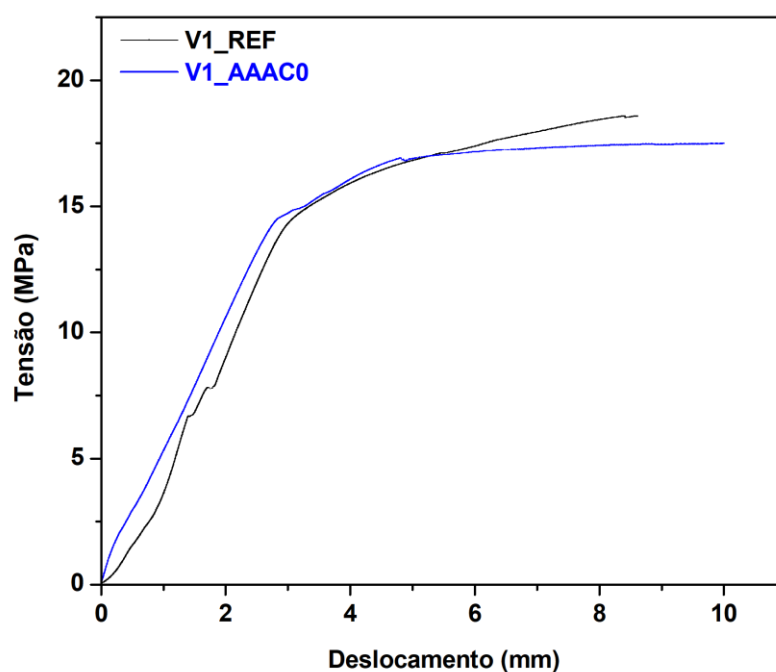


Fonte: A autora

Em um mesmo gráfico foram traçadas as curvas de cada viga antes e depois do reparo a fim de identificar se o reparo interferiu na rigidez do elemento.

A Figura 78 mostra que a viga 1 ficou mais rígida após ser reparada com a argamassa álcali-ativada AAAC0.

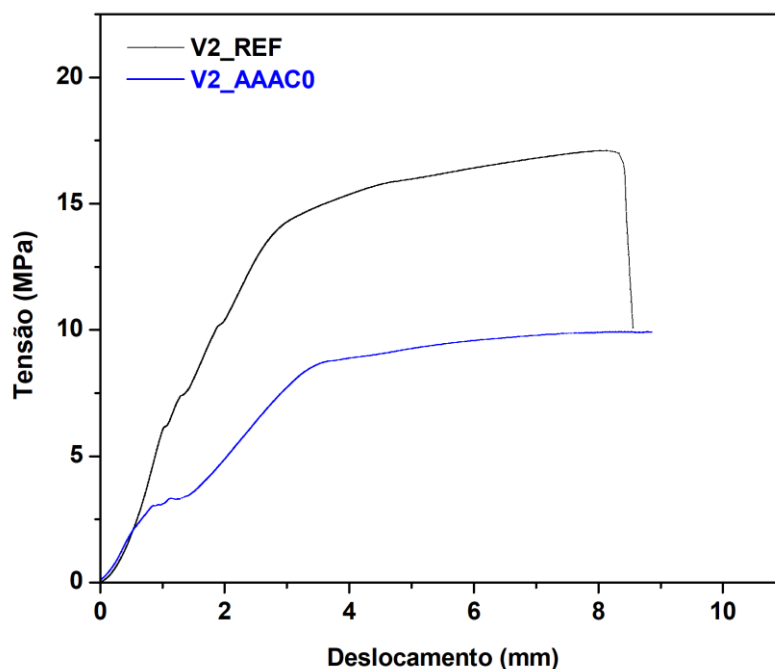
Figura 78- Curva de tensão/deslocamento-Viga 1, antes e depois do reparo.



Fonte: A autora

A Figura 79 mostra que o reparo com a argamassa AAA_C0 na viga 2 não foi capaz de recuperar a rigidez da viga, ou seja, a viga atingiu um mesmo grau de deformação com uma tensão menor do que a de antes do reparo. Isto pode ser explicado pelo fato desta viga ter ido até o colapso o que pode ter comprometido o desempenho mecânico do elemento que mesmo após a realização do reparo ainda apresentou uma flecha provocada pela deformação plástica da viga e do procedimento de execução do reparo não ter sido eficiente.

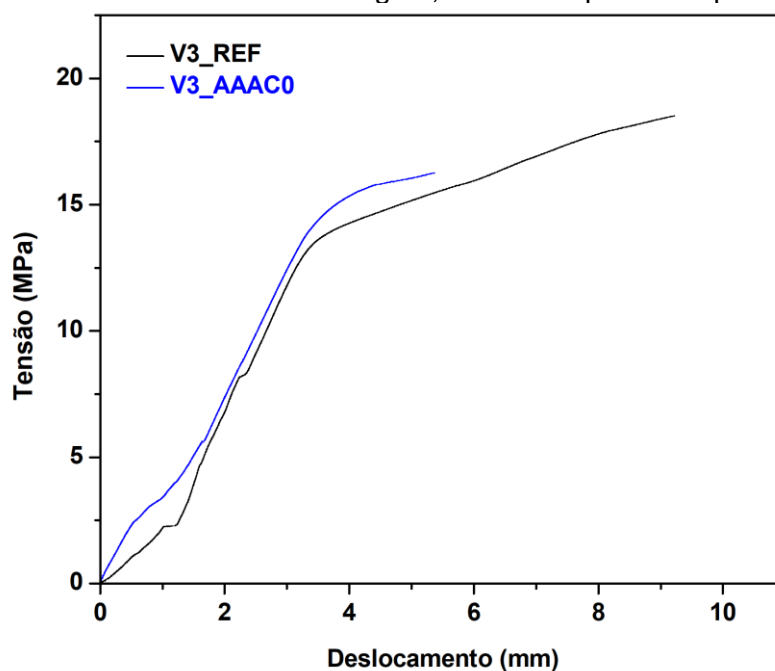
Figura 79- Curva de tensão/deslocamento-Viga 2, antes e depois do reparo.



Fonte: A autora

A última viga a reparada com a argamassa AAA_C0 também apresentou um aumento da rigidez com a aplicação do reparo. Ou seja, a viga reparada precisou de uma tensão maior para atingir um mesmo estágio de deformação que a viga íntegra em concreto armado. Isto pode ser observado traçando uma reta perpendicular a qualquer ponto do eixo do deslocamento e observando a tensão correspondente em cada curva, como pode ser observado na Figura 80.

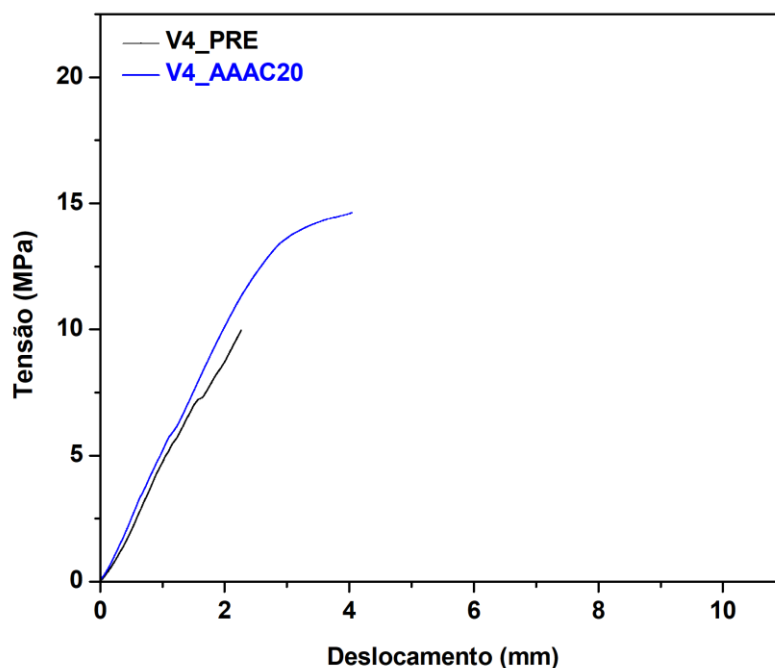
Figura 80- Curva de tensão/deslocamento-Viga 3, antes e depois do reparo.



Fonte: A autora.

A Figura 81 apresenta as curvas tensão deslocamento da viga 4 antes e depois de realizar o reparo. A viga 4 é a primeira do grupo que foi reparada com a AAAC20. Até onde foi possível realizar o ensaio de tração na flexão foi possível observar que a viga reparada com a argamassa AAAC20 apresentou maior rigidez que a viga íntegra de concreto armado V4_PRE.

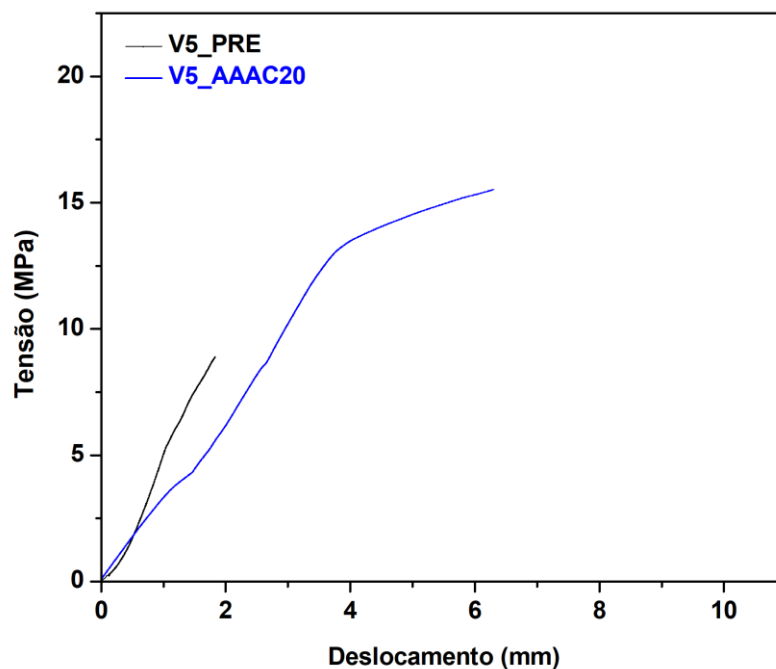
Figura 81- Curva de tensão/deslocamento-Viga 4, antes e depois do reparo.



Fonte: A autora

Já a viga 5 que também foi reparada com a argamassa AAC20 apresentou uma redução na rigidez após o reparo, como mostra a Figura 82.

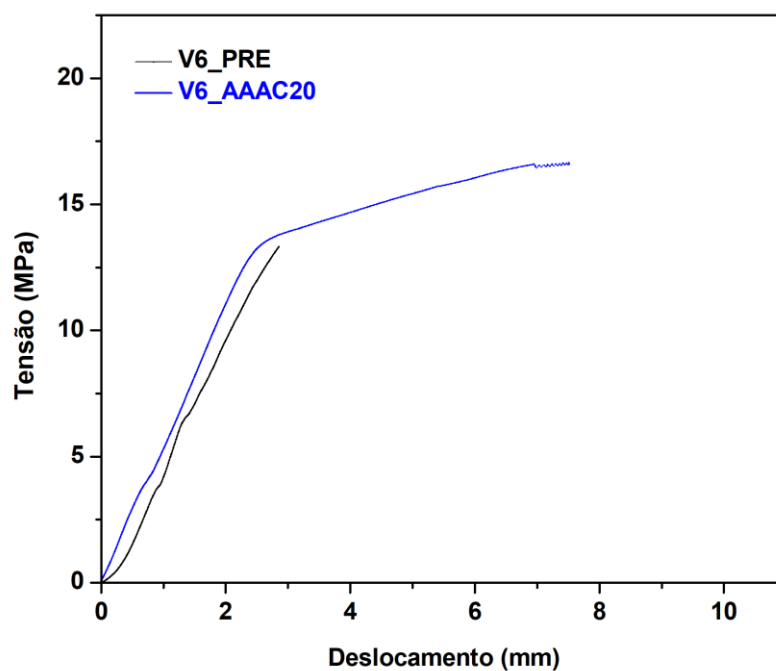
Figura 82- Curva de tensão/deslocamento-Viga 5, antes e depois do reparo.



Fonte: A autora.

A última viga desse grupo (V6_AAAC20), também apresentou maior rigidez quando reparada com argamassa AAC20 (Figura 83).

Figura 83- Curva de tensão/deslocamento-Viga 6, antes e depois do reparo.



Fonte: A autora

A tensão do fim do regime elástico (tensão limite de proporcionalidade) e o deslocamento correspondente das vigas de referência e do grupo de vigas com reparo estão representados na Tabela 43. A partir destes valores foi calculado um módulo de elasticidade experimental apenas para estimar a rigidez das vigas. Este módulo foi calculado pela razão entre o a tensão no limite de proporcionalidade e o deslocamento correspondente.

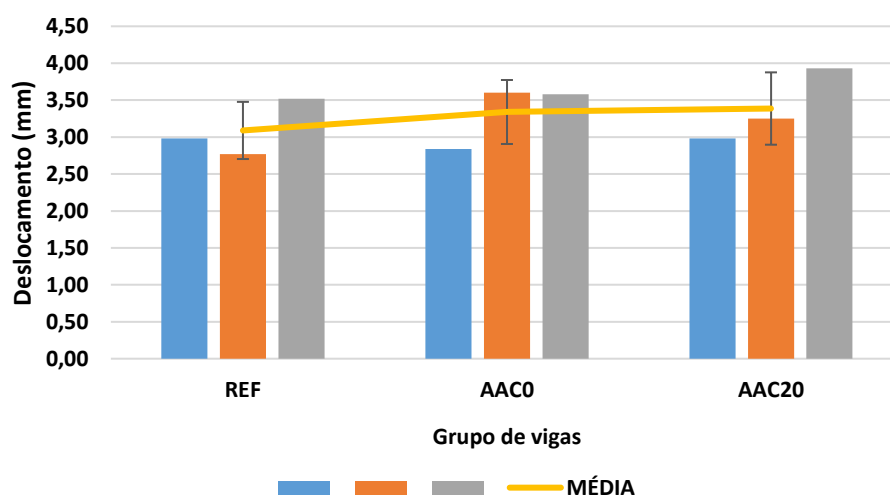
Tabela 43- Deslocamento, tensão e módulo elástico experimental-Ensaio de flexão 3 pontos.

	Deslocamento (mm)			Resistência à tração na flexão (MPa)			Módulo de elasticidade Experimental (GPa)		
	REF	AAC0	AAC20	REF	AAC0	AAC20	REF	AAC0	AAC20
Dados	2,98	2,84	2,98	14,31	14,52	13,58	4,80	5,11	4,56
	2,77	3,60	3,25	13,78	8,71	13,37	4,97	2,42	4,11
	3,52	3,58	3,93	13,64	14,89	13,50	3,88	4,16	3,44
MÉDIA	3,09	3,34	3,39	13,91	12,71	13,48	4,55	3,90	4,04
DP	0,39	0,43	0,49	0,35	3,47	0,11	0,59	1,37	0,57
CV	13%	13%	14%	3%	27%	1%	13%	35%	14%

Fonte: A autora.

O deslocamento correspondente a tensão limite de proporcionalidade das vigas reparadas com a argamassa AAC0 foi 3,34mm, valor 8,09% maior do que a média das vigas de referência (3,09mm). Já o grupo de vigas reparadas com a argamassa AAC20 teve um deslocamento médio igual a 3,39mm, 9,71% superior ao deslocamento médio das vigas de referência (Tabela 43). Logo, todas as vigas reparadas apresentaram deslocamento médio superior ao das vigas de referência (Figura 84).

Figura 84- Deslocamento correspondente a tensão limite de proporcionalidade das vigas.

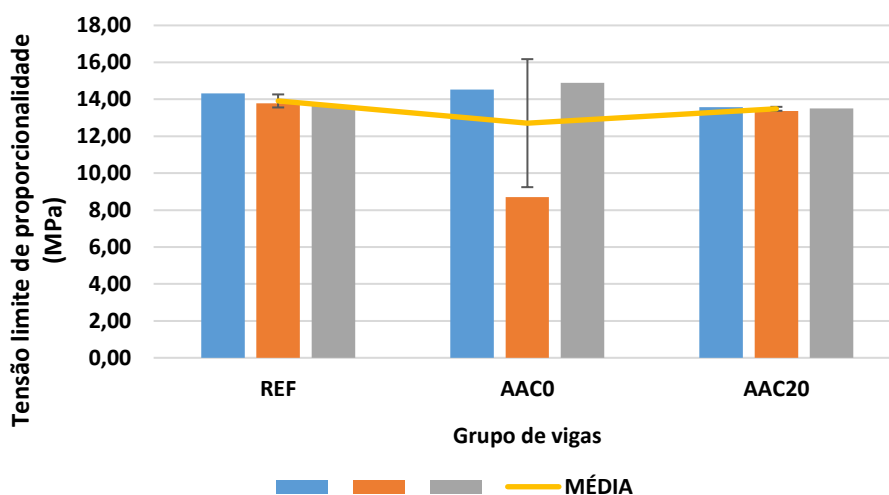


Fonte: A autora.

O grupo de vigas reparadas com a argamassa AAC0 teve resistência à tração na flexão média igual a 12,71MPa, que equivale a 91,37% da resistência das vigas de referência (13,91MPa), como mostra a Tabela 43. Mas, analisando os resultados individuais, as vigas V1_ AAC0 (14,52 MPa) e V3_ AAC0 (14,89 MPa), reconstituídas com a argamassa AAC0, nota-se que elas apresentaram um aumento na resistência de 1,46% e 9,16%, respectivamente, em relação a das vigas íntegras que eram 14,31MPa e 13,64MPa. Além disso, da Figura 85 fica evidente que a tensão limite de proporcionalidade da viga V2_ AAC0 é discrepante da média, isto pode ter acontecido por uma ineficiência no procedimento de tratamento do substrato e reparo desta viga.

Já o grupo de vigas reconstituídas com a argamassa AAC20 apresentou tensão limite de proporcionalidade média igual a 13,48MPa que corresponde a 96,91% da média das vigas de referência (Tabela 43). Este grupo de vigas apresentou valores individuais bem próximos a média (Figura 85).

Figura 85- Tensão limite de proporcionalidade das vigas de referência, vigas reparadas com AAC0 e com AAC20.



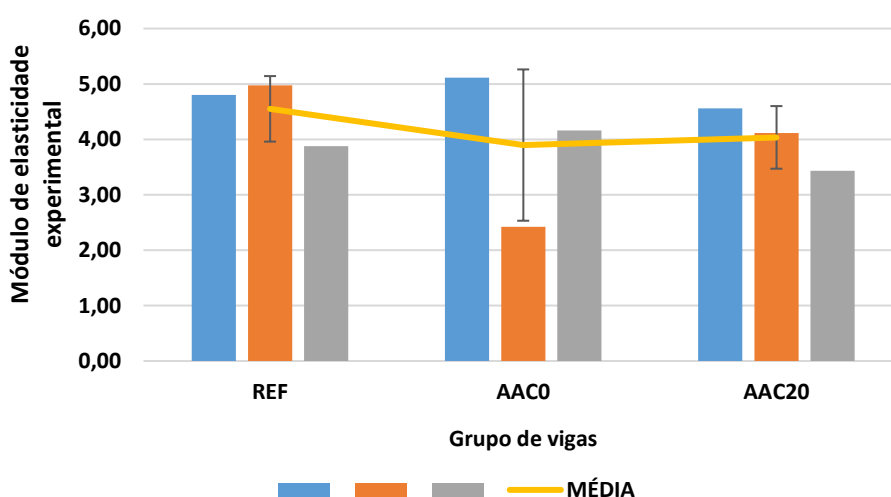
Fonte: A autora.

Quanto ao módulo de elasticidade experimental, as vigas que foram reparadas com a argamassa AAC0 tiveram módulo médio igual a 3,90GPa, este valor é 14,28% menor do que a média das vigas de referência (4,55 GPa). Já o grupo de vigas reparadas com a argamassa AAC20 teve o módulo médio igual a 4,04GPa, 11,20% menor que a média das vigas de referência (Tabela 43). Logo, a média dos módulos de elasticidade experimental das vigas reparadas com AAC0 foi menor que o média das vigas reparadas com AAC20, que por sua vez foi inferior ao das vigas de referência (Figura 86). Sendo que, quanto menor é o módulo menos rígido é o

elemento, ou seja, menor é a tensão necessária para atingir o mesmo grau de deformação.

Mas, analisando os resultados individuais, as vigas V1_AAC0 (5,11GPa) e V3_AAC0 (4,16 MPa), reconstituídas com a argamassa AAC0, nota-se que elas apresentaram um aumento de 6,46% e 7,22%, respectivamente, em relação a das vigas íntegras que eram 4,80MPa e 3,88MPa (Tabela 43). A Figura 86, assim como a Figura 85, deixam claro que o comportamento da viga V2_AAC0 diverge da média, uma vez que os valores de deslocamento e consequentemente do módulo calculado foi discrepante. Isto também pode ser visto na curva do ensaio desta viga (Figura 79).

Figura 86- Módulo de elasticidade experimental das vigas de referência, vigas reparadas com AAC0 e com AAC20.



Fonte: A autora.

Analisando apenas as médias, as vigas reparadas com a argamassa AAC0 tiveram um desempenho mecânico inferior ao das vigas reparadas com a argamassa AAC20 e ambas tiveram valores inferiores ao das vigas de referência.

Mas, dos valores individuais do ensaio de flexão de três pontos, principalmente das vigas V1_AAC0 e V3_AAC0, foi possível notar um aumento na rigidez após a remoção do concreto e execução do reparo com a argamassa AAC0. Isto pode ser explicado uma vez que a resistência à tração dessa argamassa é superior à do concreto.

7.3.2.1 Avaliação estatística das variáveis de estudo

A seguir são apresentadas as tabelas de análise de variância dos dados de deslocamento, tensão limite de proporcionalidade e módulo de elasticidade (estimado). Esta análise foi feita com o auxílio do *software* Excel®.

A Tabela 44 traz a análise de variância dos dados de deslocamento.

Tabela 44- Tabela de análise de variância- ANOVA-deslocamento.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,15	2	0,08	0,40	0,69	5,14
Dentro dos grupos	1,15	6	0,19			
Total	1,31	8				

Fonte: A autora.

O valor-p dos dados do deslocamento correspondente ao limite de proporcionalidade das vigas é igual a $0,69 > p = 0,05$, logo para um nível de confiança de 95% o tipo de material não influencia de forma significativa na neste parâmetro.

A Tabela 45 traz a análise de variância dos dados de tensão limite de proporcionalidade.

Tabela 45- Tabela de análise de variância- ANOVA-tensão de limite de proporcionalidade.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2,23	2,00	1,12	0,28	0,77	5,14
Dentro dos grupos	24,30	6,00	4,05			
Total	26,53	8,00				

Fonte: A autora.

O valor-p dos dados de tensão limite de proporcionalidade das vigas é igual a $0,77 > p = 0,05$, logo para um nível de confiança de 95% o tipo de material não influencia de forma significativa na neste parâmetro.

A Tabela 46 traz a análise de variância dos dados de módulo de elasticidade experimental estimado.

Tabela 46- Tabela de análise de variância- ANOVA-tensão de limite de proporcionalidade.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,71	2,00	0,36	0,42	0,67	5,14
Dentro dos grupos	5,07	6,00	0,84			
Total	5,78	8,00				

Fonte: A autora.

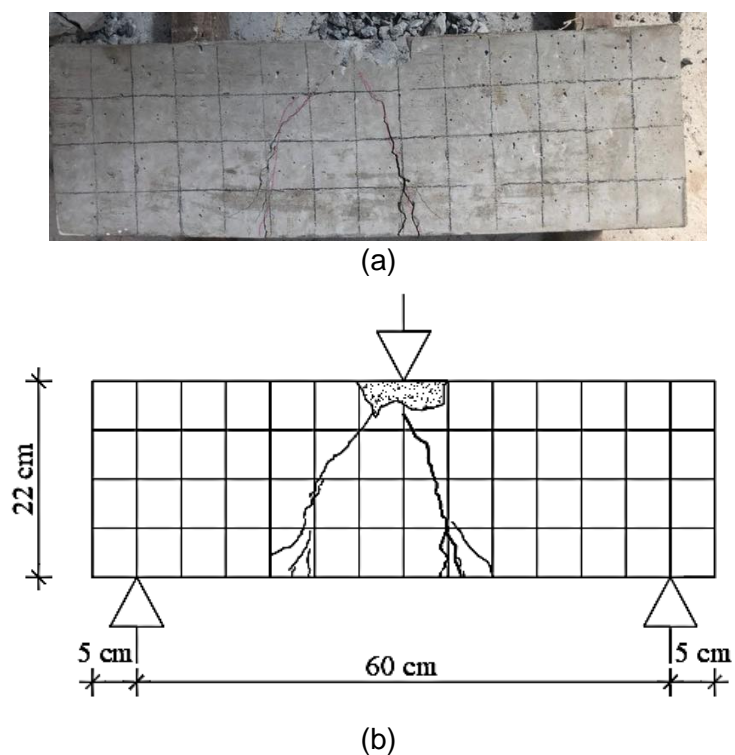
O valor-p dos dados de módulo de elasticidade experimental estimado das vigas é igual a $0,67 > p = 0,05$, logo para um nível de confiança de 95% o tipo de material não influencia de forma significativa na neste parâmetro.

Logo, para um nível de confiança de 95%, o tipo de material utilizado no reparo não influencia matematicamente de forma significativa nos parâmetros avaliados.

7.3.3 *Análise das fissuras*

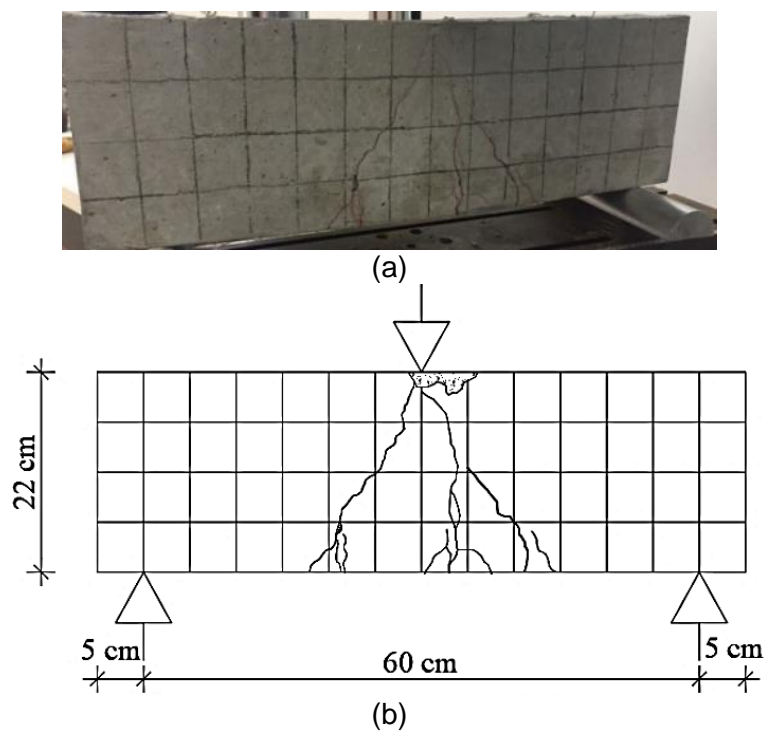
As figuras Figura 87, Figura 88, Figura 89 ilustram as fissuras presentes nas vigas de referência no fim do ensaio de resistência à tração na flexão nas vigas.

Figura 87- Mapeamento de fissuras na viga 1 de referência. (a) foto da viga. (b) esquema das fissuras.



Fonte: A autora.

Figura 88- Mapeamento de fissuras na viga 2 de referência. (a) foto da viga. (b) esquema das fissuras.

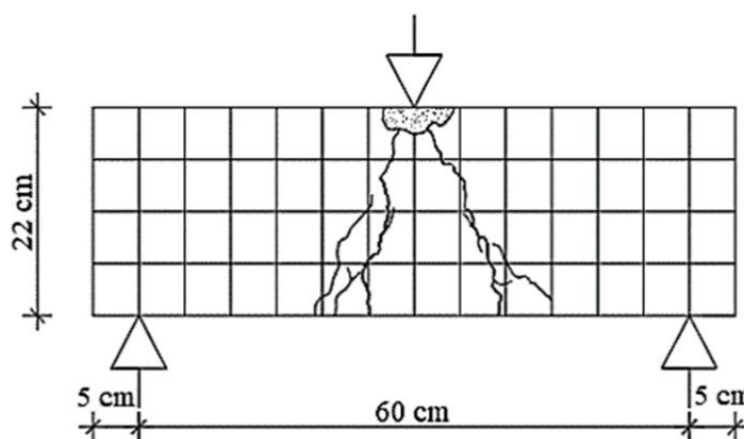


Fonte: A autora.

Figura 89- Mapeamento de fissuras na viga 2 de referência. (a) foto da viga. (b) esquema das fissuras.



(a)



(b)

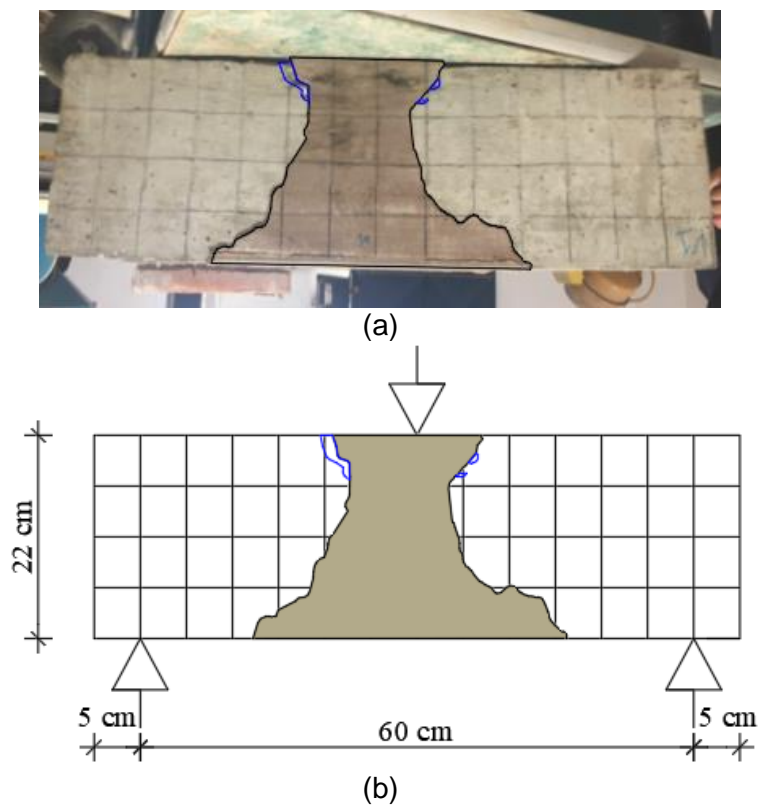
Fonte: A autora.

Da análise das figuras Figura 87, Figura 88, Figura 89, nota-se que todas as vigas de referência apresentaram semelhança na configuração das fissuras. Na região em que a estrutura atômica está sujeita aos esforços de compressão, ponto de aplicação da carga e esforço cortante nulo, todas as vigas sofreram esmagamento. No trecho central, onde os valores do momento fletor são mais altos, elas tiveram surgindo da parte inferior (esforços de tração) e se propagando em direção à zona de compressão (superior), resultando em uma porção de padrão triangular de alívio de tensão, compatível com o comportamento do diagrama de esforço cortante e o momento fletor de vigas bi apoiadas com carga pontual centrada (Figura 71). Todas as vigas de referência apresentaram um número de fissuras igual a 11.

A seguir são apresentados as vigas reconstituídas com as argamassas alcali-ativadas e o mapeamento das suas fissuras após o ensaio de flexão de 3 pontos. As linhas azuis nos diagramas e nas imagens, representam os defeitos preexistentes nas vigas, como fissuras e porções desagregadas, decorrentes do processo de ruptura e reconstituição com as argamassas. Estes defeitos foram destacados para não serem associados ao novo carregamento.

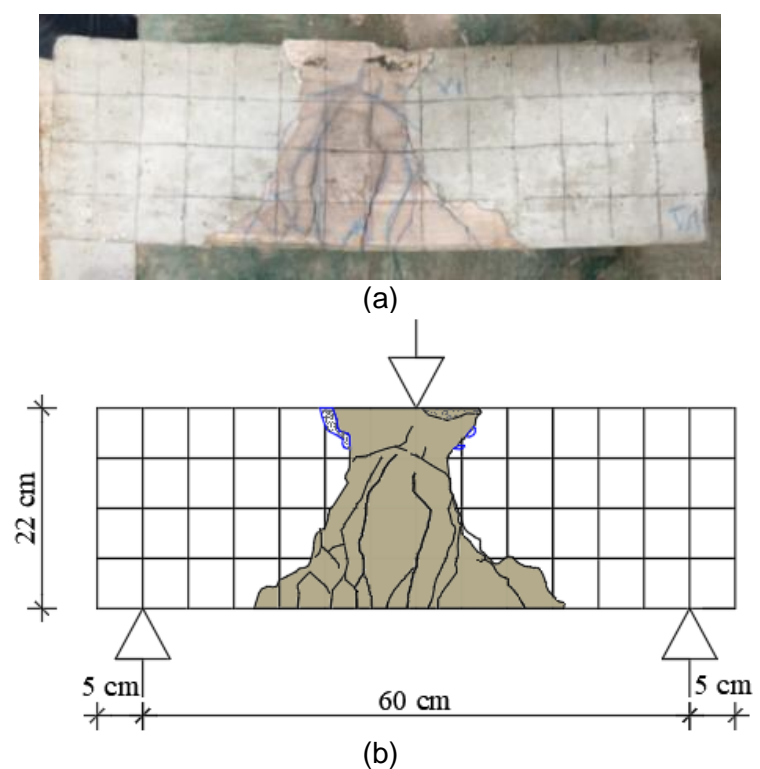
A Figura 90 corresponde a viga 1 após a reconstituição e a Figura 91 ao mapeamento das fissuras após o ensaio de flexão de 3 pontos.

Figura 90- Viga V1- reconstituída com argamassa AAC0.



Fonte: A autora.

Figura 91- Mapeamento de fissuras da viga V1_AACO após a reconstituição.

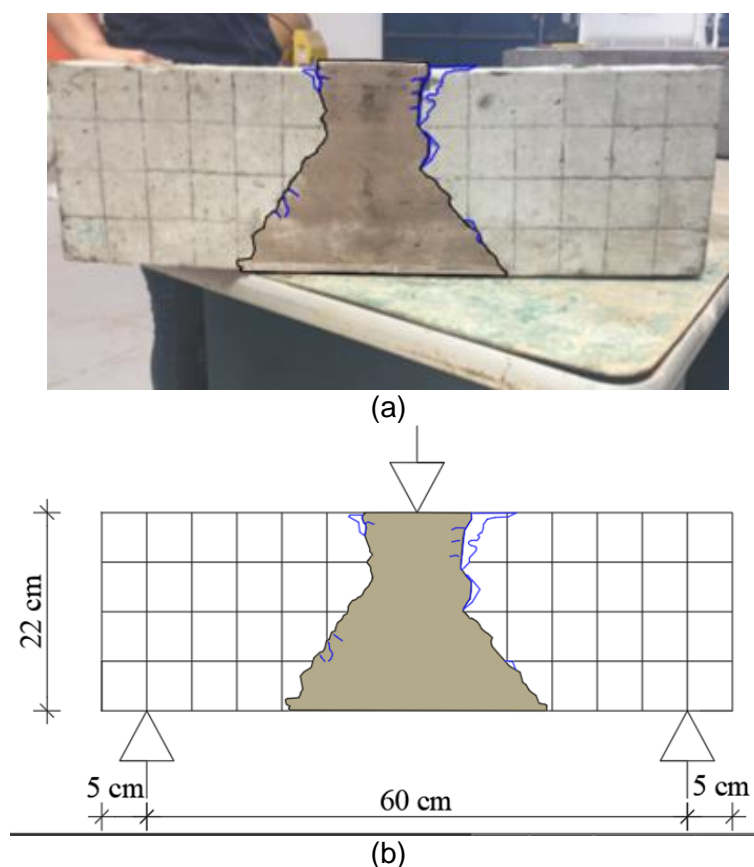


Fonte: A autora.

Após o a reconstituição com argamassa AAC0, a viga 1 apresentou 19 fissuras, 72,72 % a mais do que as vigas de referência. Estas começaram a surgir na região solicitada pelos esforços de tração e se propagaram por toda argamassa. Diferente das de referência estas vigas tiveram fissuras propagadas não só no contorno da região central triangular, mas em toda a argamassa AAC0, como mostram as Figura 91a e Figura 91b. Da Figura 91b é possível notar que uma fissura que surgiu na argamassa se propagou no concreto, essa transmissão de esforços indica a boa aderência entre os materiais.

A Figura 92 apresenta a imagem e o esquema da viga 2 após a reconstituição com a argamassa AAA_0C. As falhas no reparo, decorrentes do carregamento prévio e do processo de reconstituição estão destacadas por linhas azuis para que não sejam confundidas com os danos provocados pelo carregamento no sistema reparado.

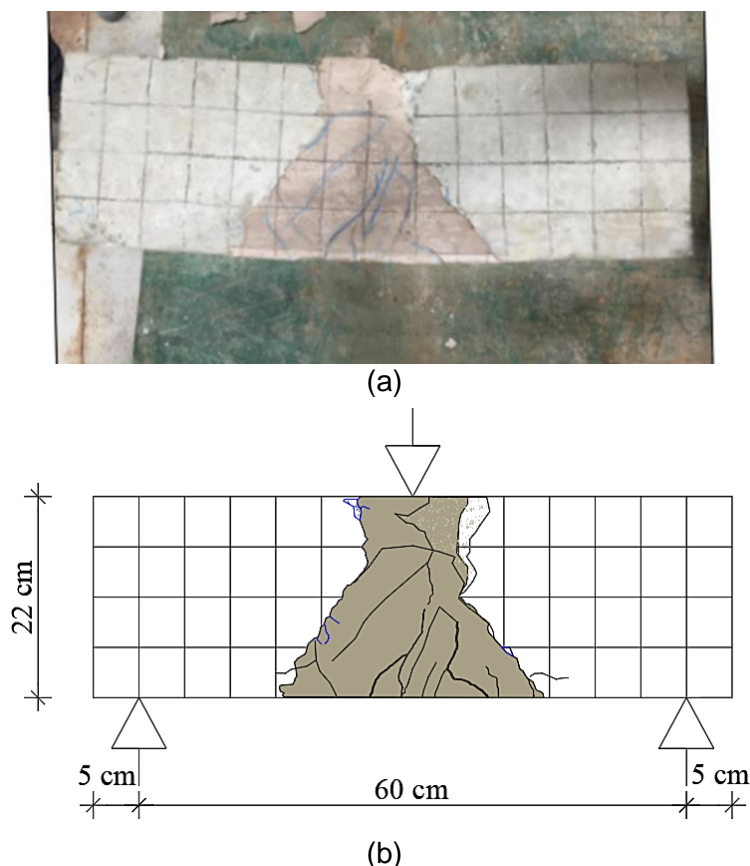
Figura 92- Viga V2- reconstituída com argamassa AAC0.



Fonte: A autora.

Como mostra a Figura 93 a viga 2 reparada apresentou um número de fissuras igual a 15, menor que a viga anterior (V1_AA0C), mas ainda assim 36,36% maior que a média das vigas de referência.

Figura 93- Mapeamento de fissuras da viga V2_AAC0 após a reconstituição.

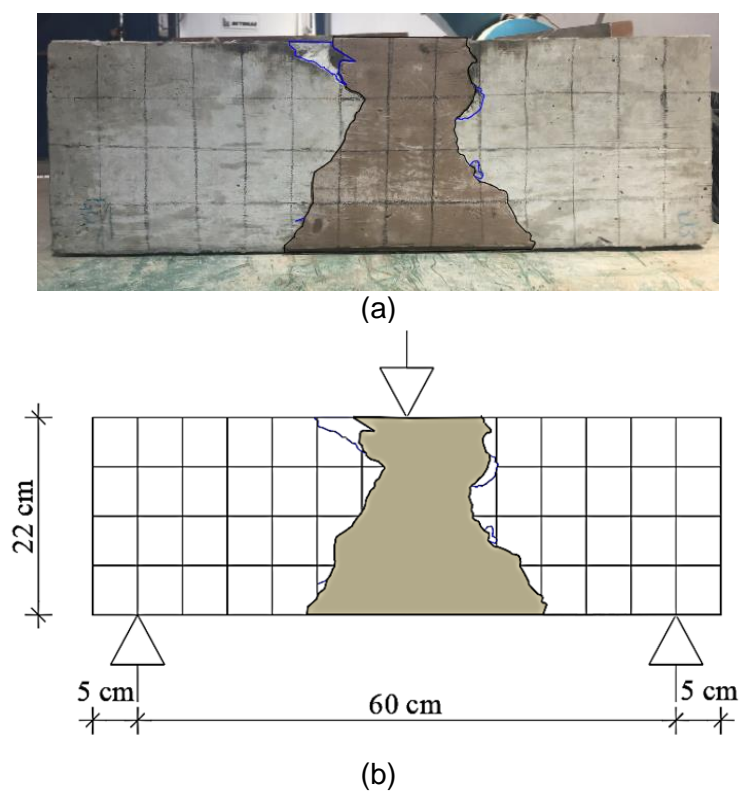


Fonte: A autora.

Assim como a V1_AAC0, as fissuras da V2_AAC0 se propagaram por toda a argamassa. Da Figura 93, nota-se que esta foi a única viga em que a ruptura se deu na zona de transição entre o substrato de concreto e o material de reparo alcali-ativado, sendo que a ruptura se deu do lado direito, onde o reparo não foi capaz de reconstituir toda a seção da viga, podendo ter gerado uma região de fragilidade. Do outro lado, no entanto, uma fissura que atravessou a zona de transição indica a aderência do material ao substrato. Esta também foi a única reparada com a argamassa AAC0 que apresentou esmagamento no ponto de aplicação de carga, como as vigas de referência. Isto pode ser justificado por conta dos defeitos decorrentes da deformação plástica na etapa de carregamento prévio da viga íntegra, acarretando numa menor rigidez do elemento.

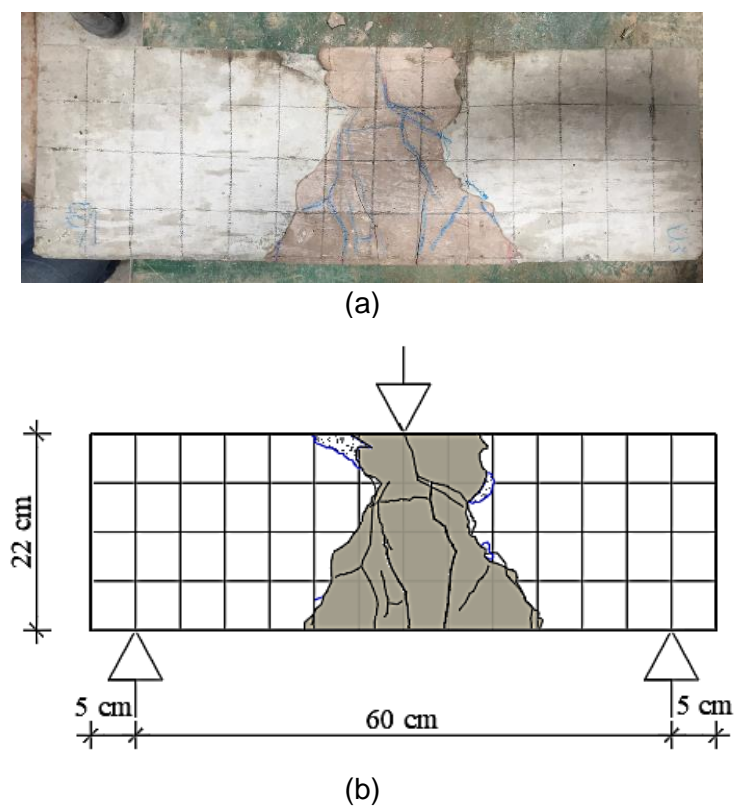
A Figura 94 e a Figura 95 representam a viga 3 logo após o reparo e após o ensaio de tração na flexão, respectivamente. Da análise do mapeamento de fissuras Figura 95, nota-se que essa viga teve um número de fissuras igual a 13, 18,18% a mais que a média das vigas de referência. Esta foi a viga reparada com a argamassa AAC0 que apresentou menos fissuras.

Figura 94- Viga V3- reconstituída com argamassa AAC0.



Fonte: A autora.

Figura 95- Mapeamento de fissuras da viga V3_AACO após a reconstituição.



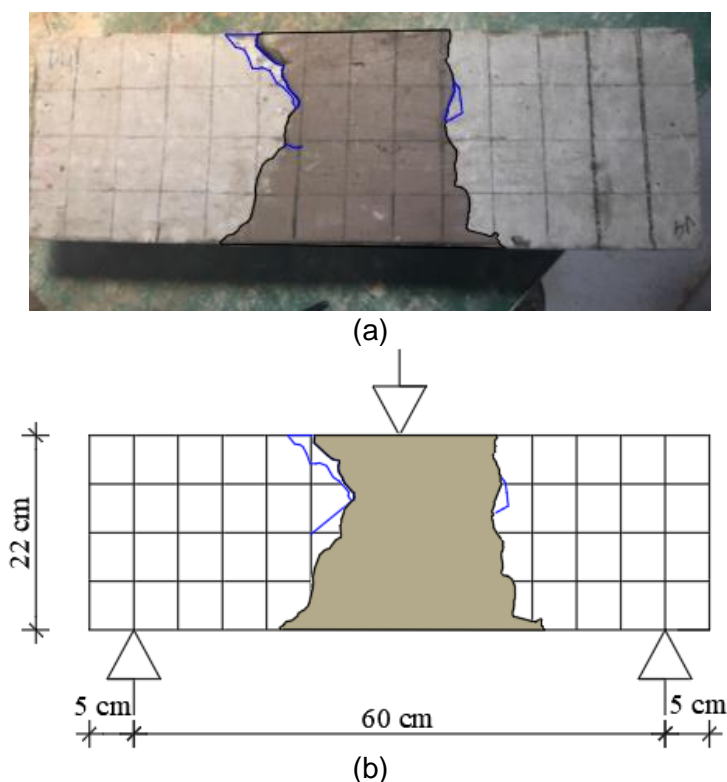
Fonte: A autora.

Assim como nas outras duas vigas reparadas, as fissuras se propagaram em toda a argamassa AAC0, partindo da região onde atuam os esforços de tração.

Diferente das vigas de referência não sofreu esmagamento no ponto de aplicação da carga, zona comprimida. (Figura 95).

A Figura 96 Figura 97 representam a viga 4 logo após o reparo e após o ensaio de tração na flexão, respectivamente.

Figura 96- Viga V4- reconstituída com argamassa AAC20.



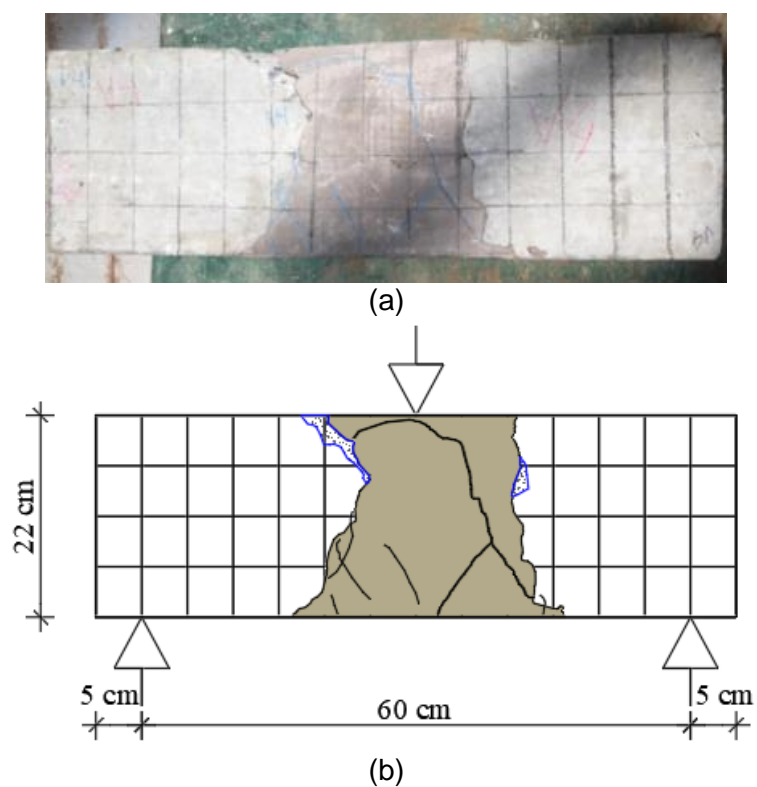
Fonte: A autora.

Após o a reconstituição com argamassa AAC20, a viga 4 apresentou um número de fissuras igual a 8, 27,27 % a menos do que a média das vigas de referência, sendo a viga que apresentou menos fissuras.

Assim como nas demais vigas reparadas, as fissuras surgiram na zona de tração e se propagaram para a parte superior da viga.

Da Figura 97, pode-se notar que esta viga também não sofreu esmagamento na região comprimida e também não rompeu na zona de transição entre o concreto e a argamassa de reparo, o que indica uma boa aderência do material ao substrato.

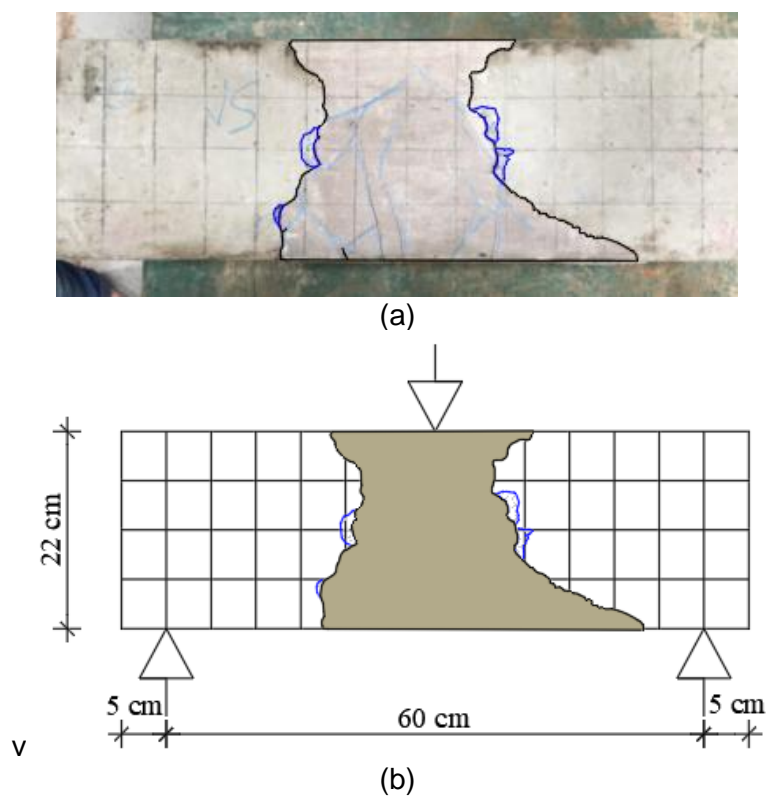
Figura 97- Mapeamento de fissuras da viga V4_AAC20 após a reconstituição.



Fonte: A autora.

A Figura 98 e a Figura 99 representam, respectivamente, a viga 5 logo após o reparo com a argamassa AAC20 e após o ensaio de tração na flexão.

Figura 98- Viga V5- reconstituída com argamassa AAC20.



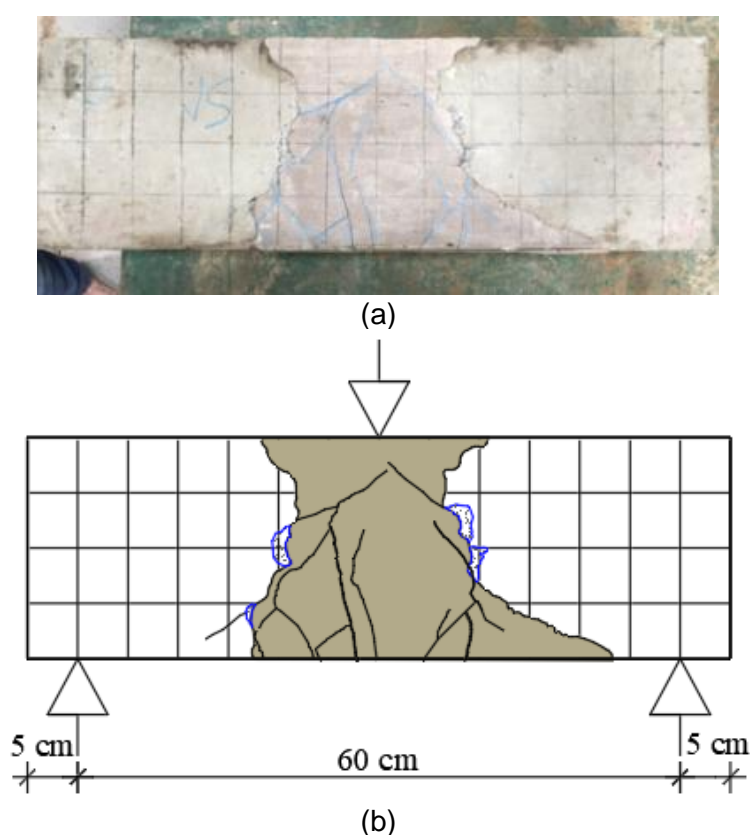
Fonte: A autora.

Após o a reconstituição com argamassa AAC20, a viga 5 apresentou um número de fissuras igual a 14, um número maior do que a viga anterior (V4_AAC20) e 27,27 % a mais do que a média das vigas de referência.

Assim como nas demais vigas reparadas, as fissuras surgiram na zona de tração e se propagaram para a parte superior da viga.

Da Figura 99, pode-se notar que esta viga também não sofreu esmagamento na região comprimida e também não rompeu na zona de transição entre o concreto e a argamassa de reparo, o que indica uma boa aderência do material ao substrato.

Figura 99- Mapeamento de fissuras da viga V5_AAC2O após a reconstituição.



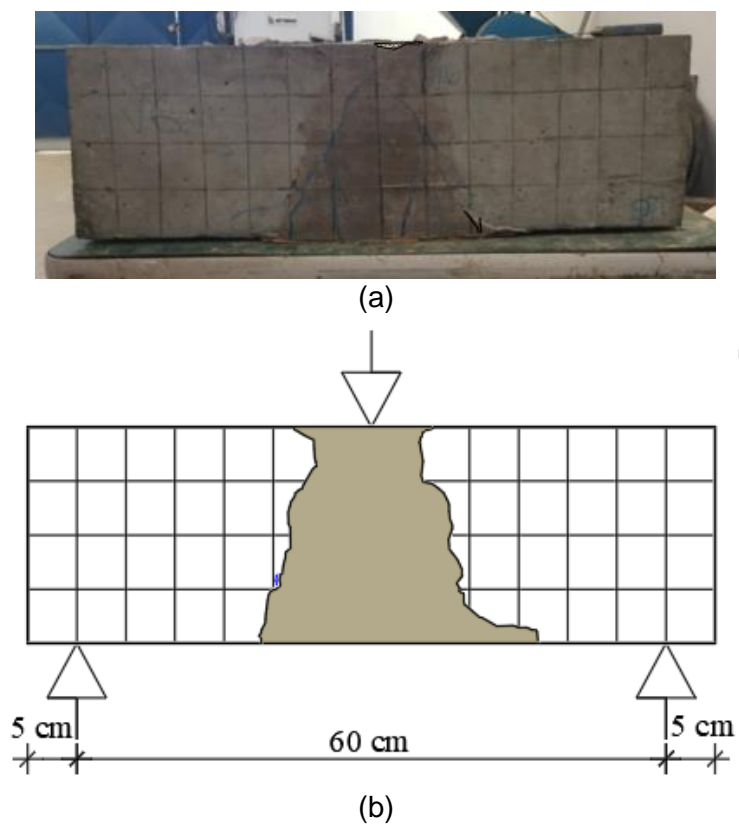
Fonte: A autora.

A Figura 100 e a Figura 101 representam, respectivamente, a viga 6 logo após o reparo com a argamassa AAC20 e após o ensaio de tração na flexão.

Após o a reconstituição com argamassa AAC20, a viga 6 apresentou um número de fissuras igual a 14, igual a viga anterior (V5_AAC20) e 27,27 % a mais do que a média das vigas de referência.

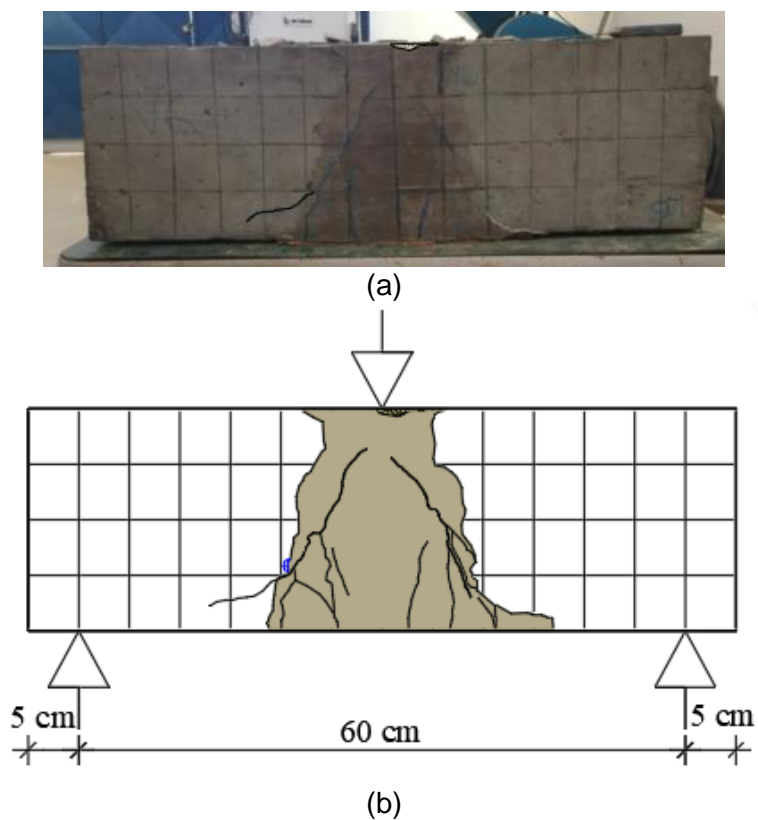
Assim como nas demais vigas reparadas, as fissuras surgiram na zona de tração e se propagaram para a parte superior da viga.

Figura 100- Viga V6- reconstituída com argamassa AAC20.



Fonte: A autora.

Figura 101- Mapeamento de fissuras da viga V5_AAC20 após a reconstituição.



Fonte: A autora.

Da Figura 101, pode-se notar que esta viga também não sofreu esmagamento na região comprimida e não rompeu na zona de transição entre o concreto e a argamassa de reparo, o que indica boa aderência do material de reparo ao substrato.

A análise do mapeamento de fissura das seis vigas revela que as vigas reparadas com as argamassas álcali-ativadas, no geral, não apresentaram esmagamento na zona de compressão, o que é justificado pela boa resistência aos esforços de compressão dos materiais álcali-ativados.

A Tabela 47 mostra que as vigas reconstituídas com a argamassa AAC20 (adição de cinza e relação molar $\text{CaO/SiO}_2 = 0,2$) apresentaram menos fissuras que as vigas reparadas com a argamassa AAC0 (sem adição de cinza e relação molar $\text{CaO/SiO}_2 = 0,0$).

Tabela 47- Análise de fissuras nas vigas.

IDENTIFICAÇÃO			Nº Fissuras	Média do número de fissuras	DP	CV
Integras	REF	V1	11	11,0	0,00	0%
		V2	11			
		V3	11			
Reparadas	AAC0	V1	19	15,7	3,06	20%
		V2	15			
		V3	13			
	AAC20	V4	8	12,0	3,46	29%
		V5	14			
		V6	14			

Fonte: A autora.

Todas as vigas reparadas apresentaram mais fissuras que as vigas de concreto armado. Sendo que as vigas reparadas com AAC0 apresentaram em média 42,7% mais fissuras que a média das vigas de referência. Já as reparadas com a argamassa AAC20 apresentaram em média 9% de fissuras a das vigas de referência.

7.3.3.1 Avaliação estatística

A Tabela 48 traz a análise de variância do número de fissuras nas vigas.

Tabela 48- Análise de variância-Número de fissuras nas vigas. ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	36,22	2	18,111	2,55	0,158	5,143
Dentro dos grupos	42,67	6	7,11			
Total	78,89	8				

Fonte: A autora.

De acordo com o valor-p é igual a 0,158 que é maior que 0,05, logo, matematicamente, para um nível de confiança de 95% não se pode afirmar que o tipo de material utilizado no reparo influencia significativamente no número de fissuras das vigas.

7.4 Considerações finais do capítulo

Durante o ensaio de tração na flexão apenas uma das 6 vigas rompeu na zona de transição do reparo com o substrato de concreto, o que indica que a argamassa álcali-ativada apresentou uma boa aderência ao substrato.

Em média as vigas reparadas com argamassas álcali-ativada AAAC20 apresentaram maior rigidez, menor número de fissuras, maior resistência a tração na flexão e menor deslocamento que as vigas reparadas com a argamassa AAAC00. O que já era de se esperar, uma vez que na idade de 14 dias a argamassa AAAC20 apresentou maior resistência do que a de referência sem cinza.

Todas as vigas de concreto apresentaram esmagamento da região de aplicação da carga, mas o mesmo foi observado em apenas uma das vigas reparadas com as argamassas álcali-ativadas.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

8.1 Conclusões

Para os teores analisados (40%, 50%, 60%), conclui-se que o aumento da porcentagem volumétrica de agregado reduz a trabalhabilidade, sendo 40% a porcentagem mais recomendada para aplicações em sistemas de reparos estruturais. Quanto a razão molar CaO/SiO_2 , nota-se que a relação 0,2 foi a que mais conferiu resistência ao material.

Matematicamente pode-se afirmar que a idade, a porcentagem volumétrica de agregado e a relação molar CaO/SiO_2 interferem na resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas. Sendo a idade e a porcentagem de agregado os fatores que mais influenciam na resistência à compressão.

Da análise da influência da variação do método de preparo da pasta, por meio da termogravimetria percebeu-se que a variação do método de preparo do aglomerante álcali-ativado não interfere nas fases formadas, apesar de influenciar na trabalhabilidade e na água adsorvida.

A análise de calor revela que a presença da cinza reduz o pico I referente ao estágio de dissolução dos aluminatos e silicatos (D- A+S) presentes no metacaulim e na sílica ativa. Além disso, a cinza retarda e reduz a intensidade do pico II de polimerização dos monômeros formados na etapa anterior.

A presença da cinza na matriz interfere na formação das fases, sendo que, quanto maior a quantidade de cinza maiores foram as perdas de massa nas faixas de degradação da fase gel N-A-S-H e a degradação do carbonato de cálcio presente na cinza.

Em média as vigas reparadas com argamassas álcali-ativada com maior relação CaO/SiO_2 apresentaram maior rigidez, menor número de fissuras, maior resistência a tração na flexão e menor deslocamento que as vigas reparadas com a argamassa sem a adição da cinza. O que já era de se esperar, uma vez que na idade de 14 dias a argamassa com maior teor de cinza ($\text{CaO/SiO}_2=0,2$) apresentou maior resistência do que a de referência sem cinza ($\text{CaO/SiO}_2=0,0$).

Mesmo sem utilizar ponte de aderência para propiciar a adesão do material de reparo ao substrato de concreto, após romper as vigas por ensaio de flexão, as argamassas álcali ativadas produzidas, sem adição de cinza ($\text{CaO/SiO}_2=0,0$) e com adição de cinza($\text{CaO/SiO}_2=0,2$) foram capazes de reconstituir 91,37% e 96,91% da

resistência média das vigas, respectivamente. Portanto, as argamassas álcali ativadas desenvolvidas tem potencial para ser empregada como material de reparo estrutural.

8.2 Sugestões para futuros trabalhos

- Avaliar como o tempo de dissolução da sílica no preparo da solução de silicato de sódio pode interferir nas propriedades do aglomerante álcali-ativado.
- Desenvolver um método de dosagem de argamassa álcali-ativada para reparo estrutural.
- Avaliar se a porcentagem volumétrica de agregado interfere na durabilidade e aderência da argamassa.
- Utilizar as técnicas DRX, FTIR e MEV para avaliar as fases presentes nos 4 aglomerantes álcali-ativados utilizados neste trabalho.
- Avaliar os efeitos da presença de matéria orgânica na matriz álcali-ativada.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, H. Kamarudin, M. Bnhussain, I. Khairul Nizar, A. R. Rafiza, and Y. Zarina, “**The Relationship of NaOH Molarity, Na₂SiO₃/NaOH Ratio, Fly Ash/Alkaline Activator Ratio, and Curing Temperature to the Strength of Fly Ash-Based Geopolymer,**” *Advanced Materials Research*, 328–330, 2011 1475–1482.
- ABDULLAH, M. F. Mohd Tahir, K. Hussin, M. Binhussain, and J. J. Ekaputri, “**Effect of Microwave Curing to the Compressive Strength of Fly Ash Based Geopolymer Mortar,**” *Materials Science Forum*, 841 (2016) 193–199.
- ALCAMAND, H. A; Borges, P. H. R.; Silva, F. A.; Trindade, A. C. C. **Desempenho mecânico de compósitos geopoliméricos reforçados com fibras naturais**, 59 IBRACON, Belo Horizonte, 2016.
- ANDRADE, C. **Manual para Diagnóstico de Obras Deterioradas por Corrosão de Armaduras**. Editora Pini. São Paulo, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 23**, Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2001.
- _____. **NBR NM 45**: Determinação da massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro: ABNT, 2006.
- _____. **NBR ISO 6892-1**: Materiais metálicos- Ensaio de Tração Parte 1: Método de ensaio à temperatura ambiente. Versão Corrigida:2015. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.
- _____. **NBR 7211**: Agregados para concreto- Especificação. Rio de Janeiro, 2009.
- _____. **NBR 12142**: Concreto — Determinação da resistência à tração na flexão de corpos de prova prismáticos - Procedimento, 2010. 5 p.
- _____. **NBR 13279**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005.
- _____. **NBR NM 248**: Agregados – Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro:, 2003.
- _____. **NBR NM 46**: Agregados – Determinação do material fino que passa através da peneira 75. Procedimento. Rio de Janeiro, 2003.
- _____. **NBR NM 52**: Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente. Procedimento. Rio de Janeiro, 2009.
- _____. **NBR NM 53**: Agregado graúdo - Determinação de massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Procedimento. Rio de Janeiro, ,2009.

BALAGURU, P; KURTZ, Stephen. Use of inorganic polymer-fiber composites for repair and rehabilitation of infrastructures. In: 1997 INTERNATIONAL SEMINAR ON REPAIR AND REHABILITATION OF REINFORCED CONCRETE STRUCTURES: THE STATE OF THE ART, 1., 1997, Venezuela. **Conference Paper**. United States: Asce, 1998. p. 155 - 168.

BENCARDINO, Francesco; CONDELLO, Antonio. Innovative solution to retrofit RC members: Inhibiting- Repairing-Strengthening (IRS). **Construction And Building Materials**, Italy, v. 117, n. 1, p.171-181, 11 maio 2016.

BERNAL, S. A., RODRIQUEZ, E. D., MEGIA DE GUITERREZ, R., PROVIS, J. L., & DELVASTO, S. **Activation of metakaolin/slag blends using alkaline solutions based on chemically modified silica fume and rice husk ash**. *Waste Biomass Valor*, 3, 99–108. (2012).

BERNAL, Susan A et al. **Management and valorisation of wastes through use in producing alkali-activated cement materials**. *Journal Of Chemical Technology & Biotechnology*,[s.l.], v. 91, n. 9, p.2365-2388, 29 mar. 2016. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.4927>.

BEZERRA, I. M. T. et al. Influência da proporção do ativador alcalino nas propriedades mecânicas de materiais ativados alcalinamente. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 2, n. 8, p.101-105, 06 jul. 2013. ISSN 1809-8797

BIGNO, I. C. **Geopolímeros à base de resíduos agrícolas e agroindustriais**. 2008.208 p. Doutorado (Doutorado em Ciência dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.

BOCA SANTA, R. A. A. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel**. 2012.135p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Florianópolis, 2012.

BORGES, P. H. R. et al. **Estudo comparativo da análise de ciclo de vida de concretos geopoliméricos e de concretos à base de cimento Portland composto (CP gII)**. *Ambiente Construído*, v. 14, n. 2, p. 153-168, 2014.

BORGES, P. H. R; Banthia, N.; Alcamand, H. A.; Vasconcelos, W. L.; Nunes, E. H. **Performance of blended metakaolin/blastfurnace slag alkali-activated mortars**. *Cement and Concrete Composites*, 2016.

CENTEIO, J.C.S. **Propriedades físicas de argamassa geopolimérica de lamas residuais das minas da Panasqueira**. 2011. 177p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade da Beira Interior Covilhã, 2011.

CORREIA, E. A. S. **Compósitos de Matriz Geopolimérica Reforçados com Fibras Vegetais de Abacaxi e de Sisal**. 2011.113p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa (Paraíba), 2011.

CUSSON, D; MAILVAGANAM, N. **Durability of Repair Materials: Overview of material and structural characteristics**. Concret International, p. 34 – 38. March 1996.

DAVIDOVITS, J. **Environmentally Driven Geopolymer Cement Applications**. In: Proceedings Geopolymer 2002 Conference, Melbourne, Australia, October 28-29, 2002.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry and Applications**, Saint-Quentin, France, Institut Géopolymère, 2008.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymers: inorganic polymeric new materials**. Journal of Thermal Analysis 37, 1633, 1991.

DAVIDOVITS, J. Polymers and Geopolymers. In: DAVIDOVITS, Joseph. **Geopolymer Chemistry and Applications**. [S.I.]: Institut Géopolymère, p. 632., 2011.

DAVIDOVITS, J. Polymers and Geopolymers. In: DAVIDOVITS, Joseph. **Geopolymer Chemistry and Applications**.4. ed. France: Institut Géopolymère, Cap. 1. p. 3-16., 2015.

DAVIDOVITS, J. **Properties of geopolymer cements**. 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, KIEV Ukraine, 1994.

DÍAZ. O. B.; Garcia, J. I. E; Rivera, R. X. M. Resistencia a la compresión y evolución microestructural de geopolímeros base metacaolín expuestos a alta temperatura. (2015). **Revista ALCONPAT**, Volume 5, Número 1, Enero - Abril 2015, Páginas 58 – 73.

DOMBROWSKI, K., Buchwald, A. and Weil, M. **The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers**. Journal of Materials Science, 2007. 42: p. 3033–3043

DUAN, P., Yan,C., Luo,W., A novel waterproof fast setting and high early strength repair material derived from metakaolin geopolymer, **Construction and Building Materials**, 124, pp.69-73, 2016.

DUFKA, KOSÍKOVÁ, J; MÉSZÁROSOVÁ, L. The use geopolymers in rehabilitation of reinforced concrete structures. **Advanced Materials Research: 3rd International Conference on Chemical Engineering and Advanced Materials, CEAM 2013**, Brno University Of Tecnology, Czerch Republic, p.224-230, 6 July 2013. Conference paper.

DUFKA; BROZOVSKY; MÉSZÁROSOVÁ. Analysis of possibilite of using geopolymers in rehabilitation of reinforced concrete structures. **Advanced Materials Research: 11th International Conference Binders and Materials 2013, ICBM 2013**, Brno University Of Tecnology, Czerch Republic, p.73-76, 5 dez. 2013. Conference paper.

DUFKA, Amos; MELICHAR, Tomáš. Composites based on inorganic matrices for extreme exposure conditions. **Materiali In Tehnologije**, [s.l.], v. 50, n. 1, p.147-151, 24 jan. 2016. Institute of Metals and Technology.

DUXSON, P., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PROVIS, J.L., LUKEY, G.C., PALOMO, A., VAN DEVENTER, J.S.J., 2007, **Geopolymer technology: the current state of the art**. *Journal of Materials Science* 42, 2917–2933.

DWECK, J. et al. Thermogravimetry on calcined mass basis — hydrated cement phases and pozzolanic activity quantitative analysis. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [s.l.], v. 97, n. 1, p.85-89, 27 abr. 2009. Springer Nature.

DWECK, J.; FERREIRA DA SILVA, P. F.; SILVA ADERNE, R.; BÜCHLER, P. M.; CARTLEDGE, F. K.; Evaluating cement hydration by non-conventional DTA – an application to waste solidification. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Vol. 71, 821-827, 2003.

FAN, XIAOCHUN; ZHANG, MINGZHONG. **Behaviour of inorganic polymer concrete columns reinforced with basalt FRP bars under eccentric compression: An experimental study**. *Composites Part B: Engineering*, [s.l.], v. 104, p.44-56, nov. 2016. Elsevier

FERNANDES, Maiquel Rocha. **DESENVOLVIMENTO DE UMA ARGAMASSA POLIMÉRICA FLEXÍVEL DE ALTO DESEMPENHO PARA O ASSENTAMENTO DE CERÂMICA SOBRE METAL**. 2007. 40 f. - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007. Cap. 2.

GAO, X.; YU, Q.I.; BROUWERS, H.j.h.. Reaction kinetics, gel character and strength of ambient temperature cured alkali activated slag–fly ash blends. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 80, p.105-115, abr. 2015. Elsevier BV.

GERALDO, Rodrigo Henrique. **AGLOMERANTE ÁLCALI-ATIVADO CONTENDO LODO DE ETA E CINZA DE CASCA DE ARROZ**. 2016. 134 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016. Cap. 4.

GOLDONI, A. G. **Resistência à flexão e compressão em geopolímero com incorporação de nanotubos de carbono**. 2014. 85p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Florianópolis, 2014.

HARDJITO, D. & RANGAN, B. V. **Development and properties of low calcium fly ash based geopolymer concrete**. Curtin University Research report GC-1, 2005.

HELENE, P.R, L. **Manual para Reparo, Reforço e proteção de Estruturas de Concreto**. São Paulo: PINI, 1992.

HU, S.; WANG, H.; ZHANG, G.; DING Q., Bonding and abrasion resistance of geopolymeric repair material made with steel slag. **Cement and Concrete Composites**, Volume 30, Issue 3, pp.239-244, 2008.

ISMAIL, I. BERNAL, S., PROVIS, J.L., NICOLAS, R., HAMDAN, S. van DEVENER, J. Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash. **Cement And Concrete Composites**, [s.l.], v. 45, p.125-135, jan. 2014. Elsevier BV <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.006>

KORMANN, Aline Christiane Morales. **ESTUDO DO DESEMPENHO DE QUATRO TIPOS DE MATERIAIS PARA REPARO A SEREM UTILIZADOS EM SUPERFÍCIES ERODIDAS DE CONCRETO DE BARRAGENS**. 2002. 213 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós- Graduação em Construção Civil, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002. Cap. 2.

LI, C.; SUN, H.; LI, L. **A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements**. *Cement and Concrete Research* 40 (2010) 1341–1349.

LIVI, C. N. **Desenvolvimento de Pasta de Geopolímero a Base de Cinza Volante e Hidróxido de Sódio**. 2013. 193 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

LONGHI, Márlon A. et al. Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 115, p.265-272, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.011>.

MACKENZIE, K. J. D. What are these things called geopolymers? A physico-chemical perspective. **Ceramic Transactions**, 153, 175–186, 2003.

MAITLAND, C. F., BUCKLEY, C. E., O'CONNOR, B. H., & HART, R. D. Characterisation of porestructure of metakaolin derived geopolymers by neutron scattering and electron microscopy. **Journal of Applied Crystallography**, 44, 697–707. 2011.

MEDINA, E.A. **Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento portland e hidróxido de cálcio**. 2011.134p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

MIRZA, J; MIRZA, M.s; LAPOINTE, R. Laboratory and field performance of polymer-modified cement-based repair mortars in cold climates. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 16, n. 6, p.365-374, set. 2014. Elsevier BV.

MUSTAFA al bakri A.M., H. KAMARUDIN, I. KHAIRUL NIZAR, A.R. RAFIZA, Y. ZARINA, "Microstructure of different NaOH molarity of fly ash-based green polymeric cement," **J Eng Tech Re**, 3 (2011) 44-49. [http://dx.doi.org/10.1016/s0950-0618\(02\)00027-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0950-0618(02)00027-2).

NASCIMENTO, R.M. **Estudo da aditivação do metacaulim de alta reatividade, produzido por meio do método de calcinação flash em cimento portland**. 2009.88p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciencia dos Materiais), Universidade Federal do Paraná. 2009.

NITA, C. **Utilização de pozolanas em compósitos de cimento reforçados com fibras de celulose e PVA**. 2006, 112p. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

PACHECO-TORGAL, Fernando; CASTRO-GOMES, João; JALALI, Said. Alkali-activated binders: A review. **Construction And Building Materials**, [s.l.], Elsevier BV. v. 22, n. 7, p.1305-1314, jul. 2008.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. **Alkali-activated fly ashes: A cement for the future**. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1323-1329, 1999

PEÑA, M. R. G. **Estudo da Fissuração Associada à Retração em Argamassas para Reparo em Estruturas de Concreto**. 2004, 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil) – Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

PHOO-NGERNKHAM, Tanakorn et al. High calcium fly ash geopolymer mortar containing Portland cement for use as repair material. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 98, p.482-488, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.139>.

PROVIS, John L.. Alkali-activated materials. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], Elsevier BV. p.1-9, mar. 2017.

PROVIS, John L.. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?. **Materials And Structures**, [s.l.], v. 47, n. 1-2, p.11-25, Springer Nature. 5 nov. 2013.

PROVIS, John L.; VAN DEVENTER, Jannie S. J. Geopolymerization Kinetics. 2. Reaction Kinetic modelling. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n.9, p. 2318-2329, maio 2007.

PROVIS, John L.; VAN DEVENTER, Jannie S. J. **Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009. 461 p

PRUD'HOMME, E., MICHAUD, P., JOUSSEIN, E., ROSSIGNOL, S. Influence of raw materials and potassium and silicon concentrations on the formation of a zeolite phase in a geopolymer network during thermal treatment, **J. Non-Cryst. Solids** 358 (16) (2012) 1908–1916.

REES, C. A., PROVIS, J. L., LUKEY, G. C. and Van DEVENTER, J. S. J. **Attenuated total reflectance Fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel ageing**. **Langmuir**, 23, 8170–8179. doi:10.1021/la700713g, 2007.

RIBEIRO, D. B. **Influência da adição de cálcio nas propriedades de pastas geopoliméricas destinadas a cimentação de poços de petróleo**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2012

ROCHA, Rebeca Silva. **AVALIAÇÃO E COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UMA ARGAMASSA PRONTA NÃO CIMENTÍCIA PARA ALVENARIA COM E SEM FUNÇÃO ESTRUTURAL FRENTE ÀS ARGAMASSAS**

CONVENCIONAIS Trabalho. 2012. 87 f. - Curso de Engenharia Civil, Coordenação de Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2012. Cap. 2

ROVNANÍK P, BAYER P, ROVNANÍKOVÁ P. Characterization of alkali activated slag paste after exposure to high temperatures. **Constr Build Mater** 2013;47:1479–87.

ROY, D. **Alkali-activated cements – Opportunities and challenges.** Cement and Concrete Research, 29, 249–254, 1999. doi:10.1016/S0008-8846(98)00093-3.

SHI, C.; KRIVENKO, P. V.; ROY, D. M. **Alkali-Activated Cements and Concretes,** Abingdon, UK, Taylor and Francis, 2006.

SILVA JUNIOR, José Zacarias da; HELENE, Paulo. **Argamassa de Reparo.** 2001. 1 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação, Departamento de Engenharia e Construção Civil Ii, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

SILVA, A.N. **Um estudo das propriedades térmicas e microestrutural dos compósitos de matriz geopolimérica reforçados com liga quasicristalina Al₆₂,2Cu₂₅,5Fe₁₂,3.** 2009.71p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal da Paraíba João Pessoa, 2009.

SILVA, Francisco Gabriel Santos et al. Consumption of calcium hydroxide and formation of C–S–H in cement pastes. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [s.l.], v. 116, n. 1, p.287-293, 8 dez. 2013. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-013-3546-9>.

SILVA, Francisco Gabriel Santos et al. Hydration of the equilibrium catalyst (Ecat) calcium hydroxide system. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [s.l.], v. 120, n. 2, p.1089-1098, 17 fev. 2015. Springer Nature.

SILVA, K.C. G. **Potencial de Ativação Alcalina de Materiais Residuais Aluminosilicosos no Desenvolvimento de Matrizes Cimentícias.**2008,141p. Dissertação (Mestrado Mestre em Engenharia Mecânica). Universidade Federal da Paraíba . João Pessoa,2008.

SILVA, P. de; SAGOE-CRENSTIL, K.; SIRIVIVATNANON, V.. **Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂.** Cement And Concrete Research, [s.l.], v. 37, n. 4, p.512-518, abr. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.003>.

SIQUEIRA, J.S. **Reciclagem de resíduo a partir de cinzas de carvão mineral: produção de argamassas.** 2011. 92p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará. Belém, 2011.

SONGPIRIYAKIJ, T S. PULNGERN, PUNGPREMTRAKUL, P. and Jaturapitakkul, C. **“Anchorage of steel bars in concrete by geopolymer paste,”** Materials and Design, 32 (2011) 3021–3028.

SOUZA, Rafael Sampaio Octaviano de; ALBUQUERQUE, Ulysses Paulino de; MONTEIRO, Júlio Marcelino and AMORIM, Elba Lúcia Cavalcanti de. Jurema-Preta

(*Mimosa tenuiflora* [Willd.] Poir.): a review of its traditional use, phytochemistry and pharmacology. **Braz. arch. biol. technol.** [online]. 2008, vol.51, n.5], pp. 937-947.

SOUZA, S.M.T. **Efeito da ativação alcalina dos aluminossilicatos nas propriedades mecânicas e microestruturais de compósitos argilosos prensados.** 2011.158p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal da Paraíba.Paraíba,2011.

SUBAER. “**Influence of aggregate on the microstructure of geopolymer,**” Dept. of Applied Physics, Curtin University of Technology, (2004).

TEMUJIN, J., van RIESSEN, A., & WILLIAMS, R. **Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes.** *Journal of Hazardous materials*, 167, 82–88, 2009.

TROCHEZ, J.; MEJÍA-DE GUTIÉRREZ, R.; RIVERA, J.; BERNAL, S. **Synthesis of geopolymer from spent FCC: Effect of SiO₂/Al₂O₃ and Na₂O/SiO₂ molar ratios.** *Materiales de Construcción*, 65 (317), e046, 2015.

VAN JAARSVELD, J. G. S., VAN DEVENTER, J. S. J., & LORENZEN, L. **The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications.** *Minerals Engineering*, 10, 659, 1997.

VASSALO. E. A. S. **Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado.** 2013.103p. Dissertação (mestrado em construção civil). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte 2013.

VICKERS, Les; VAN RIESSEN, Arie; RICKARD, William D. A.. **Fire-Resistant Geopolymers: Role of Fibres and Fillers to Enhance Thermal Properties.** **Springerbriefs In Materials**, Austrália, p.5-135, 2015. Springer Singapore. <http://dx.doi.org/10.1007/978-981-287-311-8>.

WAZIEN, A.z. Warid et al. **Review on Potential of Geopolymer for Concrete Repair and Rehabilitation.** *Matec Web Of Conferences*, [s.l.], v. 78, n. 1, p.01-06, 2016a. EDP Sciences. <http://dx.doi.org/10.1051/matecconf/20167801065>.

WAZIEN, A.z. Warid et al. **Strength and Density of Geopolymer Mortar Cured at Ambient Temperature for Use as Repair Material.** *Iop Conference Series: Materials Science and Engineering*, [s.l.], v. 133, p.1-9, jun. 2016b. IOP Publishing.

YAO X., et al. **Thermochimica ACTA Geopolymerization process of álcali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry.** Vol. 493, p 49-54, 2009.

YIP, Ch K.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. **The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation.** **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 9, p. 1688-1697, 2005.

ZHANG, Hai Yan *et al.* **Thermal behavior and mechanical properties of geopolymer mortar after exposure to elevated temperatures.** **Construction and Building Materials**, S. l., n. 109, p.17-24, 2016

ZHANG, Zuhua et al. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 539, p.23-33, jul. 2012. Elsevier BV.

ZHANG, Zuhua et al. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 565, p.163-171, ago. 2013. Elsevier BV.

APÊNDICE A- Caracterização físicoquímica dos materiais

Tabela A.1 - Massa específica das matérias primas dos aglomerantes.

Método	Massa específica (g/cm ³)				
	Metacaulim	Sílica Ativa	Cinza	NaOH*	Água
Picnômetro à gas Hélio	2,6771	2,3097	2,6311	-	-
NBR NM 23(ABNT, 2001)	2,5201	2,2436	2,5479	2,1300	1,0000

*Dado fornecido pelo fabricante.

Tabela A.2-. Composição química dos materiais sem e com correção de perda ao fogo.

Compon entes	Teor (%) sem correção.			Teor (%) com correção		
	Cinza	Metacaulim	Sílica Ativa	Cinza	Metacaulim	Sílica Ativa
CaO	74,91	0,47	1,53	49,12	0,47	1,50
<i>K₂O</i>	11,15	3,07	2,20	7,31	3,03	2,16
<i>MgO</i>	2,46	0,89	0,00	1,61	0,88	0,00
<i>P₂O₅</i>	2,21	0,00	0,00	1,45	0,00	0,00
<i>SO₃</i>	2,18	0,10	0,34	1,43	0,10	0,34
Cl	1,61	0,00	0,00	1,06	0,00	0,00
SiO₂	1,58	51,20	90,79	1,04	50,63	89,01
<i>Fe₂O₃</i>	1,28	4,93	0,58	0,84	4,88	0,56
<i>SrO</i>	1,28	0,00	0,00	0,84	0,00	0,00
<i>TiO₂</i>	0,55	2,83	0,63	0,36	2,80	0,62
<i>MnO</i>	0,45	0,00	0,23	0,30	0,00	0,23
<i>ZnO</i>	0,20	0,07	0,22	0,13	0,07	0,22
<i>CuO</i>	0,10	0,00	0,08	0,07	0,00	0,08
<i>Rb₂O</i>	0,04	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03
Al₂O₃	0,00	36,18	3,37	0,00	35,77	3,30
Outros	0,00	0,24	0,00	0,00	0,24	0,00
P.F.	-	-	-	34,43	1,11	1,96