



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

**PALOMA BRITO DE CASTRO**

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO E DA  
DURABILIDADE DE ARGAMASSAS ÁLCALI-ATIVADAS PARA USO  
COMO MATERIAL DE REPARO**

Salvador

2019

**PALOMA BRITO DE CASTRO**

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO E DA  
DURABILIDADE DE ARGAMASSAS ÁLCALI-ATIVADAS PARA USO  
COMO MATERIAL DE REPARO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Gabriel Santos Silva

Agência Financiadora: Capes

Salvador

2019

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

Castro, Paloma Brito de  
AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO E DA  
DURABILIDADE DE ARGAMASSAS ÁLCALI-ATIVADAS PARA USO  
COMO MATERIAL DE REPARO / Paloma Brito de Castro. --  
Salvador, 2019.  
240 f. : il

Orientador: Francisco Gabriel Santos Silva.  
Coorientador: Jardel Pereira Gonçalves.  
Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Civil - PPEC) -- Universidade Federal da  
Bahia, Escola Politécnica, 2019.

1. Ativação Alcalina. 2. Durabilidade. 3. Material  
de Reparo. I. Silva, Francisco Gabriel Santos. II.  
Gonçalves, Jardel Pereira. III. Título.

## **FORMAÇÃO DO CANDIDATO**

Bacharel em Ciências Exatas e Tecnológicas, formada pela  
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, UFRB (2014)

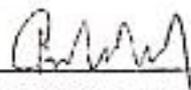
Engenheira Civil, formada pela Universidade Federal do Recôncavo da  
Bahia, UFRB (2017).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

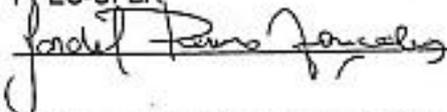
\_\_\_\_\_ PALOMA BRITO DE CASTRO \_\_\_\_\_

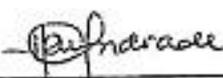
APRESENTADA AO MESTRADO EM ENGENHARIA CIVIL, DA UNIVERSIDADE FEDERAL  
DA BAHIA, EM 13 DE MAIO DE 2019.

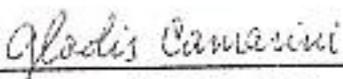
**BANCA EXAMINADORA**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Drº Francisco Gabriel Santos Silva  
Orientador

PPEC-UFBA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Drº Jardel Pereira Gonçalves  
Coorientador  
PPEC - UFBA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Drº Heloysa Martins Carvalho Andrade  
PPGQ- UFBA

  
\_\_\_\_\_  
Prof.(a) Dr.(a) Prof. Drº Gladis Camarini  
PPG-UNICAMP

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à 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.

Ao meu coorientador, professor Jardel, que contribuiu de maneira fundamental para este trabalho.

A minha família, em especial meus pais, e meu marido pelo amor incondicional e apoio, vocês são minha maior motivação. Sobretudo a minha mãe Jecilene, por ser meu porto seguro e me acolher nos momentos mais difíceis de angústias e desespero, me fortalecer e tornar o caminho mais leve. A minha cunhada, Maria, pelo apoio, parceria e por todos os momentos juntos compartilhados. Sem eles eu jamais conseguiria.

As amigas construídas e fortalecidas ao longo desses dois anos, em especial a Daniele e Samile pelo apoio mútuo.

Agradeço a todos do TIMOSHENKO, em especial ao técnico Maia pela amizade e apoio na realização dos ensaios.

Ao IC Rafael, que contribuiu de maneira fundamental na realização dos ensaios desta pesquisa.

Jaciara, Rodrigo, Lucas, que em momentos diferentes contribuíram de forma significativa e fundamental com essa conquista.

A professora Mônica e a Mirela, por disponibilizarem os equipamentos do LABOTEC/UEFS para realização de alguns ensaios.

A professora Heloysa, pela colaboração com a infraestrutura necessária para realização dos ensaios de caracterização físico-química e mineralógica dos materiais e das amostras estudadas, em especial Raimundo, por realizar todas essas análises.

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.

A todos, muito obrigada!

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

**(Arthur Schopenhauer)**

## RESUMO

A durabilidade das edificações é um assunto de grande interesse para a indústria da construção civil. Evitar o aparecimento de manifestações patológicas, desenvolver e aprimorar metodologias de manutenção, principalmente em elementos estruturais, é um dos seus principais desafios. No Brasil, a técnica de intervenção corretiva mais utilizada é a de reparos localizados com argamassas de cimento Portland modificadas com polímeros e grautes. Um dos principais problemas destes materiais, é o desconhecimento efetivo de sua durabilidade no tempo. Perante o exposto, faz-se necessário avançar os estudos que buscam materiais alternativos para uso como material de reparo, que ofereça, boa durabilidade e desempenho, frente aos agentes agressivos do meio. Neste contexto, os materiais álcali-ativados surgem como uma alternativa aos polímeros orgânicos e com potencial para ser aplicado como material de reparo. O objetivo deste trabalho é desenvolver uma argamassa à base de metacaulim ativada com silicato de sódio e avaliar a sua durabilidade para uso como material de reparo. Para isto, foi feita a caracterização físico química-mineralógica dos materiais, em seguida foram estabelecidos os traços de 3 pastas álcali-ativadas variando apenas a razão molar, entre  $H_2O/Na_2O$  (10; 12 e 14). Foi também avaliado o comportamento dessas pastas álcali-ativadas, quando submetidas à cura ambiente (CA) e à cura em estufa (CE), com esta a uma temperatura constante de 55 °C durante as primeiras 24 horas após a moldagem. Em seguida foram avaliados o comportamento mecânico e de durabilidade dessas 3 pastas álcali-ativadas, para determinar qual pasta seria adequada para ser utilizada na produção da argamassa álcali-ativada para uso como material de reparo. Com a pasta de razão molar de 10, apresentando os melhores resultados em relação ao comportamento mecânico e de durabilidade avaliados. Por fim, foram produzidas as argamassas álcali-ativadas (AAA) de razão molar, entre  $H_2O/Na_2O$  igual a 10, e avaliado o seu comportamento mecânico e de durabilidade, sob as condições de CA e de CE. Foi também, avaliado o comportamento dessas amostras em situações extremas, como em situações de incêndio e ataques à soluções agressivas. Com isso concluiu-se que as AAA submetidas à CE apresentaram resistências mecânicas superiores às argamassas submetidas à CA. Em relação à durabilidade, as AAA estudadas, apresentaram um desempenho potencial para serem utilizadas como material de reparo.

**Palavras-chave:** Ativação alcalina. Durabilidade. Material de reparo.

## ABSTRACT

The durability of buildings is a subject of great interest to the construction industry. Avoiding the appearance of pathological manifestations, developing and improving maintenance methodologies, mainly in structural elements, is one of its main challenges. In Brazil, the most used corrective intervention technique is the localized repair with Portland cement mortar modified with polymers and gratings. One of the main problems of these materials is the lack of effective knowledge of their durability over time. In view of the above, it is necessary to advance studies that seek alternative materials for use as repair material, offering good durability and performance against aggressive agents of the environment. In this context, alkali activated materials appear as an alternative to organic polymers and with potential to be applied as repair material. The objective of this work is to develop a mortar based on metakaolin activated with sodium silicate and evaluate its durability for use as a repair material. For this, the physical-mineralogical characterization of the materials and then the traces of 3 alkali-activated slides were performed, varying only the molar ratio between  $H_2O/Na_2O$  (10; 12 and 14). The behavior of these alkaline activated sludges, when submitted to environmental cure (CA) and oven cure (CE), at a constant temperature of 55 °C during the first 24 hours after molding, was also evaluated. Then, the mechanical and durability behavior of these 3 alkalis activated pulps was evaluated to determine which pulp would be suitable for use in the production of alkali activated mortar for use as repair material. With the molar pulp ratio of 10, presenting the best results in relation to the mechanical behavior and durability evaluated. Finally, mortars activated with alkali (AAA) of molar ratio, between  $H_2O/Na_2O$  equal to 10, were evaluated and their mechanical and mechanical strength were evaluated in the CA and CE conditions. It was also evaluated the behavior of these samples in extreme situations, such as in fire situations and attacks on aggressive solutions. It was concluded that AAA submitted to CE presented superior mechanical resistance to mortars submitted to CA. Regarding durability, the studied AAA showed good performance to be used as repair material.

**Keywords:** Alkaline activation. Durability. Repair material.

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Razões molares dos compostos utilizados para a ativação alcalina. ....	38
Tabela 2 - Razões molares entre os reagentes da mistura propostos por Davidovits e Goldoni.....	51
Tabela 3 - Tempo Requerido de Resistência ao Fogo (TRRF), em minutos.....	77
Tabela 4 - Resumo das técnicas e equipamentos utilizados nessa pesquisa. ....	87
Tabela 5 - Razões molares usuais na literatura, das misturas experimentas. ....	95
Tabela 6- Razões molares das pastas produzidas.....	96
Tabela 7 – Proporção corrigida em massa e volume (pasta de razão molar = 10). ..	96
Tabela 8 - Proporção corrigida em massa e volume (pasta de razão molar = 12). ...	97
Tabela 9 - Proporção corrigida em massa e volume (pasta de razão molar = 14). ...	97
Tabela 10 - Nomenclatura das pastas álcali-ativadas desenvolvidas. ....	100
Tabela 11 - Composição química de óxidos da Sílica (% em massa).....	129
Tabela 12 - Composição química de óxidos do metacaulim (% em massa). ....	131
Tabela 13 - Caracterização do agregado miúdo. ....	134
Tabela 14 - Composições química das pastas álcali-ativadas com correção de perda ao fogo. ....	155
Tabela 15 – Comparação dos valores de resistência mecânica, dos ensaios realizados.....	174
Tabela 16 - Resistência à tração na flexão das argamassas álcali-ativadas em relação ao tipo de cura (cura em estufa-CE e cura ambiente_CA) e à idade de cura (1, 7 e 14 dias). ....	175
Tabela 17- Análise de variância (ANOVA) dos dados que originaram as médias da Tabela 16.....	175
Tabela 18 - Tabela resumo. ....	175

Tabela 19 - Resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas em relação ao tipo de cura (cura em estufa-CE e cura ambiente_CA) e à idade de cura (1, 7 e 14 dias). .....	176
Tabela 20- Análise de variância (ANOVA) dos dados que originaram as médias da Tabela 19. ....	177
Tabela 21 - Tabela resumo. ....	177
Tabela 22 - Resistência ao cisalhamento das argamassas álcali-ativadas em relação ao tipo de cura (cura em estufa-CE e cura ambiente_CA) e à idade de cura (1, 7 e 14 dias). ....	178
Tabela 23- Análise de variância (ANOVA) dos dados que originaram as médias da Tabela 22. ....	178
Tabela 24 - Tabela resumo. ....	179
Tabela 25 - Perda de massa em função da temperatura e da massa inicial da TG. ....	203
Tabela 26 - Porcentagens de massa obtidas no TG das matérias-primas. ....	213
Tabela 27 - Dados em base a massa inicial de cada matéria-prima. ....	213
Tabela 28 - Porcentagens mássicas dos sólidos presentes nas pastas. ....	214
Tabela 29 - Dados em base a massa inicial das pastas álcali-ativadas. ....	215
Tabela 30 - Dados em base à massa calcinada das amostras. ....	216
Tabela 31 - Dados em base à massa calcinada do metacaulim presente nas amostras. ....	217
Tabela 32 - Dados em base a massa calcinada inicial do metacaulim. ....	218
Tabela 33 - Percentual das fases em base a massa calcinada inicial do metacaulim. ....	219
Tabela 34 - Percentual de fases descontando o percentual de perdas de cada matéria-prima. ....	220

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comparação de cimentos de ativação alcalina com o cimento Portland. .	32
Figura 2 - Modelo conceitual da reação de geopolimerização. ....	40
Figura 3 - Representação 3D do gel de N-A-S-H. ....	40
Figura 4 - Resistência mecânica durante o processo de geopolimerização.....	42
Figura 5 - Formação dos geopolímeros. ....	43
Figura 6- Curva calorimétrica. ....	48
Figura 7 - Curvas de TG, DTG e DTA, de pastas álcali-ativadas, ativadas com metacaulim, e com diferentes razões molares entre a SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	50
Figura 8 - Quadro geral das aplicações dos materiais álcali-ativados, segundo a estrutura molecular. ....	56
Figura 9 - Primeiro passo do mecanismo de corrosão de pastas endurecidas de cimento geopolimérico em solução de ácido nítrico.....	63
Figura 10 - Segundo passo do mecanismo de corrosão de pastas endurecidas de cimento geopolimérico em solução de ácido nítrico.....	63
Figura 11 - Difratoograma das argamassas álcali-ativadas à base de cinza volante. .	64
Figura 12 – Resistência à flexão e à compressão de amostras submetidas à temperaturas elevadas.....	71
Figura 13 - Curva temperatura-tempo para incêndio-padrão. ....	75
Figura 14 - Placas obtidas por ativação alcalina sujeitas a fase térmica.....	78
Figura 15 - Fluxograma do Programa Experimental.....	83
Figura 16 - Material com sua respectiva função nas misturas.....	84
Figura 17 - Hidróxido de sódio em escamas. ....	84
Figura 18 - Sílica ativa.....	85
Figura 19 - Amostra de Metacaulim HP ULTRA do fabricante Metacaulim do Brasil. ....	85

Figura 20 – Agregado miúdo.....	86
Figura 21 - Conjunto de peneiras de abertura da série normal e intermediária.....	91
Figura 22- Picnômetro para medição da massa específica.....	93
Figura 23 - Granulômetro à laser. ....	94
Figura 24 - Preparo da pasta AA.....	99
Figura 25 - Cura dos corpos de provas de pastas AA.....	102
Figura 26 - Analisador simultâneo para análises termogravimétricas. ....	103
Figura 27 - Espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva. ....	107
Figura 28 - Difratorômetro SHIMADZU, modelo XRD 6000. ....	108
Figura 29 - Microscópio eletrônico de varredura. ....	110
Figura 30 - Estado de tensão em torno do ponto. ....	111
Figura 31 - Seção entre os pontos AC. ....	111
Figura 32 - Esquema da moldagem do prisma.....	112
Figura 33 - Desenho esquemático das peças (cotas em mm). ....	113
Figura 34 - Vista das peças.....	113
Figura 35 - Ruptura de cisalhamento do corpo de prova. ....	114
Figura 36 - Ensaio de resistência à tração na flexão, máquina de testes Instron® HDX 1000.....	115
Figura 37 - Ensaio de resistência à compressão, máquina de testes Instron® HDX 1000.....	116
Figura 38 - Procedimento de ensaio de absorção de água por capilaridade. ....	118
Figura 39 - Esquema ilustrativo do ensaio de efluência acelerada. ....	120
Figura 40 - Aparato de retração linear.....	122
Figura 41 - Forno mufla empregado no aquecimento dos corpos de prova. ....	125
Figura 42 - Ensaio de resistência à compressão axial em argamassas álcali-ativadas. ....	126

Figura 43 - Caracterização das matérias-primas.....	127
Figura 44 - Análise granulométrica da Sílica Ativa. ....	128
Figura 45 - TG/DTG e DTA da sílica ativa.....	128
Figura 46 - Difratoograma da sílica ativa.....	129
Figura 47 - Análise granulométrica do metacaulim .....	130
Figura 48 - Curvas de TG/DTG e DTA do metacaulim. ....	130
Figura 49 - Difratoograma do metacaulim. ....	132
Figura 50 - Curva granulométrica do agregado miúdo. ....	133
Figura 51 – Primeiro estágio: preparo e caracterização das pastas álcali-ativadas. .....	135
Figura 52 - Resistência à tração na flexão. ....	136
Figura 53 - Incremento da resistência à tração na flexão para cada intervalo de tempo. .....	138
Figura 54 - Resistência à compressão. ....	139
Figura 55 - Incremento da resistência à compressão para cada intervalo de tempo. .....	140
Figura 56 - Corpos de prova após 14 dias em CA. ....	141
Figura 57 -Corpos de prova após 14 dias (1º dia em CE e os respectivos 13 dias em CA).....	141
Figura 58 - Corpos de prova que foram submetidos à CA por 14 dias, após 1 hora em estufa por 55 °C para secagem superficial (antes da imersão em água destilada). .....	141
Figura 59 - Corpos de prova que foram submetidos CE por 1 dia e CA por 13 dias, após 1 hora em estufa por 55 °C para secagem superficial (antes da imersão em água destilada).....	142
Figura 60 - Corpos de prova de Razão molar igual a 10 após 1 hora em estufa por 55 °C para secagem superficial (antes da imersão em água destilada).....	142

Figura 61 - Corpos de prova de razão molar igual a 12 após 1 hora em estufa por 55 °C para secagem superficial (antes da imersão em água destilada).....	143
Figura 62 - Corpos de prova de Razão molar igual a 14 após 1 hora em estufa por 55 °C para secagem superficial (antes da imersão em água destilada).....	143
Figura 63 - Início do ensaio de eflorescência acelerada – imersão dos corpos de prova em água destilada. ....	144
Figura 64 - Corpos de provas após 15 dias em imersão em água destilada (CP's 14 dias em CA). ....	144
Figura 65 - Corpos de provas após 15 dias em imersão em água destilada (CP's 1 dia em CE e 13 dias em CA).....	144
Figura 66 - Absorção de água por capilaridade.....	145
Figura 67 - Absorção de água por capilaridade das pastas álcali-ativadas submetidas à CA. ....	146
Figura 68 - Absorção de água por capilaridade das pastas álcali-ativadasvsubmetidas à CE (nas primeira 24 horas) e CA. ....	146
Figura 69 - Média da resistência à compressão axial das pastas álcali-ativadas....	147
Figura 70 - Difratoograma das pastas álcali-ativadas, de cura ambiente, em função da razão molar do ativador alcalino. ....	149
Figura 71 - Difratoograma das pastas álcali-ativadas, de cura em estufa nas primeiras 24 horas após à moldagem, em função da razão molar do ativador alcalino...	150
Figura 72 - Difratoograma das pastas álcali-ativadas, de CA, em relação à idade de cura. ....	152
Figura 73 - Difratoograma das pastas álcali-ativadascde CE, em relação à idade de cura. ....	153
Figura 74 - Curvas representativas de TG, DTG e DTA das amostras que tiveram cura ambiente, em base a massa inicial do metacaulim, e em função da razão molar do ativador alcalino. ....	157

Figura 75 - Curvas representativas de TG, DTG e DTA das amostras que tiveram cura em estufa, em base a massa inicial do metacaulim, e em função da razão molar do ativador alcalino. ....	158
Figura 76 - Curvas representativas de TG, DTG e DTA das amostras que tiveram cura ambiente, em base a massa inicial do metacaulim, e em relação à idade de cura. ....	161
Figura 77 - Curvas representativas de TG, DTG e DTA das amostras que tiveram cura em estufa, em base a massa inicial do metacaulim, e em relação à idade de cura. ....	162
Figura 78 - Segundo estágio: preparação e caracterização das argamassas álcali-ativadas (AAA). ....	167
Figura 79 - Resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas. ....	169
Figura 80 - Incremento da resistência à compressão para cada intervalo de tempo. ....	169
Figura 81 - Resistência à tração na flexão das argamassas álcali-ativadas. ....	171
Figura 82 - Incremento da resistência à tração na flexão para cada intervalo de tempo. ....	171
Figura 83 – Vista dos corpos de prova.....	172
Figura 84 – Resistência ao cisalhamento de argamassas álcali-ativadas.....	173
Figura 85 - Incremento da tensão cisalhante para cada intervalo de tempo. ....	173
Figura 86 - Gráfico de efeitos principais: resistência média à tração na flexão.....	176
Figura 87 - Gráfico de efeitos principais: resistência à compressão. ....	177
Figura 88 - Gráfico de efeitos principais: resistência ao cisalhamento.....	179
Figura 89 - MEV da argamassa álcali-ativada - 28 dias em CA - Razão molar de 10. ....	181
Figura 90 - MEV da argamassa álcali-ativada- 28 dias de cura (1 dia em CE e os seguintes 27 dias em CA) - Razão molar de 10.....	182
Figura 91 - Difratograma de raio-X da Argamassa_CA_RM10_28D.....	185

Figura 92- Difratoograma de raio-X da Argamassa_CE_RM10_28D.....	186
Figura 93 - Comparação dos difratogramas de raio X das duas amostras acima...	186
Figura 94 – Terceiro estágio: Avaliação de durabilidade das AAA.....	189
Figura 95 - Média da variação dimensional de cada amostra. ....	190
Figura 96 - Médias da variação de massas.....	190
Figura 97 - Aspecto das amostras para realização de retração linear. ....	191
Figura 98 - Valores do ensaio de absorção total realizados nas amostras. ....	192
Figura 99 - Índice de vazios das amostras, após saturação. ....	192
Figura 100 - Etapas do ensaio de eflorescência acelerada em argamassas alcali- ativadas.....	193
Figura 101 – Porosidade Aparente, aos 28 dias. ....	194
Figura 102 - Densidade Aparente, aos 28 dias. ....	195
Figura 103 - Corpos de provas em estufa, imersos nas soluções de ataque.....	196
Figura 104 – Estocagem das amostras nas soluções de sulfatos de sódio e de magnésio.....	197
Figura 105 - Variação dimensional das amostras, ao longo das idades de imersão em solução de sulfato de sódio.....	199
Figura 106 - Variação dimensional das amostras, ao longo das idades de imersão em solução de sulfato de magnésio.....	199
Figura 107 - Variação de massa das amostras, imersas na solução de sulfato de sódio. .....	201
Figura 108 - Variação de massa das amostras, imersas na solução de sulfato de magnésio.....	201
Figura 109 - TG/DTG – ARGAMASSA_CA_RM10_28D.....	203
Figura 110 - TG/DTG – ARGAMASSA_CE_RM10_28D.....	204
Figura 111 - DTA – ARGAMASSA_CA_RM10_28D. ....	204
Figura 112 - DTA – ARGAMASSA_CE_RM10_28D. ....	205

Figura 113 - Resistência à compressão axial das amostras, com e sem a simulação de incêndio.....	206
Figura 114 - Amostras antes de serem colocadas na mufla a uma temperatura de 700 °C.....	207
Figura 115 - Amostras após ser submetido à uma simulação de incêndio, permanecendo 30 min a temperatura de 700 °C. ....	207

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Histórico bibliográfico de alguns acontecimentos importantes envolvendo os aglomerantes álcali-ativados até 2018. ....	34
Quadro 2 - Reparos mais comuns.....	80
Quadro 3 – Granulometria do agregado miúdo.....	133

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI	American Concrete Institute
Al	Alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio (alumina)
AlO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Tetraedros de alumínio
Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	Caulinita
AMP	Argamassas modificadas com polímero
AP	Argamassas polimérica
AAS	Aglomerante de ativação alcalina
ASTM	American Society for Testing and Materials
Cm <sup>3</sup>	Centímetro cúbico
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DRX	Difratômetro de Raio X
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EDX	Espectrômetro de energia dispersiva
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de ferro III (hematita)
H <sub>2</sub> O	Água
MgO	Óxido de magnésio
MPa	Mega Pascal
MOL	Quantidade de matéria
NaOH	Hidróxido de sódio
Na <sub>2</sub> O	Óxido de sódio

N-A-S-H	Aluminossilicato de sódio hidratado
O <sub>2</sub>	Oxigênio
PVA	Poliacetato de vinila
SiO <sub>3</sub>	Trióxido de silício
SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Tetraedro de silício
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício
TG	Termogravimetria
°C	Grau Celsius
ρ	Densidade do material

:

## SUMÁRIO

	Pág.
<b>BANCA EXAMINADORA:</b> .....	Erro! Indicador não definido.
<b>RESUMO</b> .....	<b>9</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>10</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>11</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>13</b>
<b>LISTA DE QUADROS</b> .....	<b>20</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>23</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>26</b>
1.1 OBJETIVOS .....	28
1.1.1 Objetivo geral: .....	28
1.1.2 Objetivos específicos: .....	28
1.2 JUSTIFICATIVA.....	28
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO .....	29
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>30</b>
2.1 Ativação Alcalina .....	30
2.2 Aglomerantes álcali-ativados .....	33
2.3 Geopolimerização.....	39
2.4 Precursores .....	44
2.4.1 Metacaulinita .....	45
2.4.2 Escórias de Alto Forno .....	46
2.4.3 Cinza Volante.....	46
2.5 Ativadores Alcalinos.....	47
2.6 Solução ativadora de silicato de sódio.....	47
2.7 Termogravimetria.....	48

2.8 Razões molares .....	51
2.9 Condições de cura .....	52
2.10 Dosagem .....	54
2.11 Possibilidades e campos de aplicação dos materiais álcali-ativados .....	55
2.12 Durabilidade de materiais álcali-ativados.....	57
2.12.1 Mecanismos de degradação da estrutura .....	59
2.12.2 Métodos de avaliação da resistência ao fogo dos materiais .....	74
2.13 Reparo Estrutural.....	79
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>82</b>
3.1 Materiais .....	84
3.1.1 Hidróxido de sódio.....	84
3.1.2 Água.....	85
3.1.3 Sílica Ativa .....	85
3.1.4 Metacaulim .....	85
3.1.5 Agregado miúdo.....	86
3.2 Método.....	87
3.2.1 Métodos de ensaios realizados na pesquisa.....	90
3.2.1.1 Caracterização do agregado miúdo .....	90
3.3 Caracterização das matérias-primas .....	127
3.3.1 Sílica Ativa .....	127
3.3.2 Metacaulim.....	130
3.3.3 Agregado miúdo.....	132
3.4 Primeiro estágio .....	135
3.4.1 Resultados e discussões do primeiro estágio .....	135
3.4.2 Conclusões do primeiro estágio .....	164

3.5 segundo estágio .....	167
3.5.1 Resultados e Discursões do segundo estágio .....	167
3.5.4 Conclusões do segundo estágio .....	187
3.6 terceiro estágio .....	189
3.6.1 Resultados e discussões do terceiro estágio .....	189
3.6.2 Conclusões do terceiro estágio .....	208
<b>4. CONCLUSÃO.....</b>	<b>211</b>
4.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	212
<b>5. Apêndice.....</b>	<b>213</b>
.5.1 Fundamentos da análise quantitativa por meio de termogravimetria.....	213
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>221</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O crescimento acelerado da construção civil, nas últimas décadas, provocou a necessidade de inovações, que trouxeram em si, a aceitação implícita de maiores riscos. Aceitos estes riscos, ainda que dentro de certos limites preposto pelas normas específicas vigentes, a progressão do desenvolvimento tecnológico acontece naturalmente e, com ela, o aumento do conhecimento sobre estruturas e materiais, em particular através do estudo e análise dos erros acontecidos, que têm resultado em deterioração estrutural precoce ou em acidentes (SANTOS NETO, 2006).

Decorrente dos crescentes problemas de degradação precoce observadas nas em diversas estruturas, das novas necessidades competitivas e das exigências de sustentabilidade no setor da Construção Civil, verifica-se, nas últimas décadas, uma tendência mundial no sentido de privilegiar os aspectos de projeto voltados à durabilidade e à extensão da vida útil das estruturas de concreto armado (CLIFTON, 1993).

Segundo Pellegrino et al. (2009), o campo da reabilitação e reforço de elementos estruturais de concreto armado mostra um interesse crescente de construções existentes e vários projetos foram realizados em todo o mundo ao longo das últimas duas décadas.

Pizhong e Yingwu (2008), também afirmam que os efeitos térmicos em climas muito frios e quentes podem influenciar nas propriedades das ligações entre os materiais de reparo reforçados com fibras de polímero (FRP), o que é crítico na aplicação desta tecnologia. Bem como as resinas e adesivos poliméricos, dos quais suavizam ao longo de um intervalo de temperatura, o que provoca um aumento na resposta viscoelástico, assim, uma conseqüente redução nos níveis de desempenho mecânico-elástico e um aumento da susceptibilidade para a absorção de humidade.

Neste contexto, os materiais álcali-ativados surgem como uma alternativa aos polímeros orgânicos, e com potencial para serem aplicados como material de reparo. Uma vez que, ele possui uma estrutura tridimensional, inorgânica e estável que não se degrada na presença da luz, elevada e baixa temperatura, assim, assegurando a durabilidade da estrutura reparada. Além disso, os materiais álcali-ativados possuem grau de policondensação maior que o dos materiais de base cimentícias, dos quais

promovem 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; PHOO-NGERNKHAM et al. 2015; ZHANG et al. 2016)

Esse material pode ser produzido pela ação química das suas moléculas inorgânicos, sem o uso de qualquer cimento Portland e podendo também ser produzido por meio de reação química entre os materiais de aluminossilicato, tais como cinzas volantes ou metacaulim que são ricos em óxido de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e soluções alcalinas, tais como hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) ou silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) (ALI et al. 2016).

Apesar do álcali-ativado ser um material relativamente novo, desenvolvido pelo pesquisador Joseph Davidovits e patenteado a partir da década de 70. São materiais poliméricos inorgânicos, com microestrutura mista (amorfa à semicristalina) e que possuem como características básicas dureza, durabilidade e estabilidade térmica. É produzido a partir da mistura de algum material aluminossilicatos, estes, com elevados teores de sílica (Si) e alumínio (Al), juntamente com uma solução ativadora alcalina, em geral, silicatos e hidróxidos de sódio ( $\text{Na}^+$ ) ou potássio ( $\text{K}^+$ ) (BUCHWALD et al. 2005).

Depois que foi desenvolvido pela primeira vez como uma alternativa aos polímeros termofixos para aplicações que demandassem resistência ao fogo, o desenvolvimento desse material se deu principalmente no ramo da engenharia civil (SALAHUDDIN et al. 2015). Isso, devido à sua elevada resistência térmica, boas propriedades mecânicas, resistência inicial e de aderência ao aço e ao concreto convencional.

Desta forma, o presente trabalho busca contribuir no desenvolvimento de uma argamassa álcali-ativada à base de metacaulim, onde atenda a um bom desempenho mecânico e de durabilidade, e que possibilitem seu uso como material de reparo estrutural.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral:

Avaliar a durabilidade de argamassas álcali-ativadas para uso como material de reparo estrutural.

### 1.1.2 Objetivos específicos:

- Avaliar a influência da variação da razão molar  $H_2O/Na_2O$  no comportamento mecânico e de durabilidade de pastas álcali-ativadas;
- Avaliar a influência do tipo de cura (cura ambiente (CA) e cura em estufa (CE)) no comportamento mecânico e de durabilidade de pastas álcali-ativadas;
- Avaliar a influência do tipo de cura (cura ambiente (CA) e cura em estufa (CE)) no comportamento mecânico de argamassas álcali-ativadas;
- Avaliar a influência do tipo de cura (cura ambiente (CA) e cura em estufa (CE)) na durabilidade de argamassas álcali-ativadas;

## 1.2 JUSTIFICATIVA

No mercado, existe diversos tipos de materiais de reparo estrutural, sendo que em maior uso, os de base polimérica, dos quais: argamassas modificadas com polímero (AMP), argamassas poliméricas (AP) e concreto impregnado com polímeros (CIP) (AMIANTI E BOTARO, 2008).

No entanto, o principal problema com os materiais poliméricos, é devido às suas propriedades viscoelásticas, que resultam em fluência e uma elevada sensibilidade a temperatura (KORMANN, 2002).

Mirza et al. (2014), afirma que esses produtos quando submetidos às variações térmicas e temperaturas altas comprometem o seu desempenho mecânico e ocasionam alta deformabilidade no material.

Segundo Ribeiro (2009), no Brasil a técnica de intervenção corretiva mais utilizada é a de reparos localizados com argamassas à base de cimento modificadas com polímeros. Porém, um dos principais problemas destes materiais é a instabilidade mecânica e a deformabilidade diante de grandes variações térmicas. Isto é justificado por serem materiais poliméricos, ou sejam, são menos duráveis quando expostas à

luz ultravioleta, uma vez que esta, tem uma ação deletéria para as cadeias poliméricas, e quando não observadas, essas limitações podem oferecer riscos à estrutura (KORMANN, 2002; MIRZA et al. 2014).

Logo, é de extrema importância o desenvolvimento e a utilização de um material de reparo que não tenha sua durabilidade reduzida quando exposto a condições adversas de temperatura. Portanto, é relevante aprofundar os estudos sobre outros materiais de reparo, álcali-ativados, que apresentem propriedades mecânicas e de durabilidade favoráveis ao seu uso como material de reparo.

### 1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está dividido em 4 capítulos.

O capítulo 1, **Introdução**, apresenta de uma maneira geral o enfoque do trabalho, explorando o seu contexto, justificativas e objetivos para a realização da pesquisa.

O capítulo 2, **Revisão bibliográfica**, proporciona o embasamento teórico sobre o aglomerante álcali-ativado. Também serão descritos de forma resumida os principais materiais utilizados neste trabalho.

O capítulo 3, **Materiais e Métodos**, aborda os materiais, os métodos de ensaio, os equipamentos empregados nesta pesquisa e os resultados com discussões.

O capítulo 4, **Conclusões**, evidencia as conclusões advindas desta pesquisa experimental.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ATIVAÇÃO ALCALINA

A ativação alcalina, também conhecida como geopolimerização, termo sugerido por Davidovits (1999) para este tipo de reação, conhecida pela semelhança com a síntese dos polímeros orgânicos por meio de condensação e utilização de materiais cimentícios suplementares (PINTO, 2004).

A ativação alcalina é o termo genérico aplicado para a reação de um aluminossilicato sólido (denominado precursor) em condições alcalinas (induzidas pelo ativador alcalino), para produzir um aglutinante endurecido, que se baseia numa combinação de fases de hidratado alcalialuminossilicato e/ou alcalino-terrosos e alcalinos-alumino-silicato (PROVIS et al. 2009).

Provis e Bernal (2014), afirmam que existe um grande número de nomes aplicados para a descrição de materiais muito semelhantes, incluindo: polímeros minerais, polímeros inorgânicos, cerâmica alcalino ligado, material de cinzas alcalino, solo cimentos, solo silicatos, hidrocerâmica e uma variedade de outros nomes. O maior impacto desta proliferação de diferentes nomes que descrevem essencialmente o mesmo material é que os pesquisadores não estão intimamente familiarizados com o campo quer tornar-se rapidamente confuso sobre qual termos referem-se aos materiais específicos.

O material álcali-ativado é a classificação mais certa, incluindo essencialmente qualquer sistema de aglomerante obtido pela reação de uma fonte de metal alcalino (sólida ou dissolvida) com um pó de silicato sólido. Este sólido pode ser um silicato de cálcio como na ativação-alcalina de clínqueres convencionais mais/ou um precursor rico em alumino-silicato, tal como uma escória metalúrgica, pozolana natural, metacaulim, cinzas volantes ou cinzas residuais. As fontes alcalinas utilizadas podem incluir hidróxidos de metais alcalinos, silicatos, carbonatos, sulfatos, aluminatos ou óxidos de essencialmente qualquer substância solúvel que pode fornecer os cátions de metais alcalinos, elevar o pH da mistura de reação e acelerar a dissolução do precursor sólido (PROVIS e BERNAL, 2014).

Terminologia adicional muitas vezes utilizado para se referir a estes materiais inclui a nomenclatura 'geopolimérica', visto como um subconjunto de materiais álcali-

ativados, que é usada em grande parte para descrever agentes ligantes de aluminossilicato álcali-ativado de baixo teor de cálcio, cuja estrutura tridimensional é altamente coordenada (DUXSON et al. 2005). A característica definidora de um material álcali-ativado é que a fase de ligação que compreende um gel de aluminossilicato alcalino com alumínio e silício ligados num quadro de gel tetraédrico tridimensional que é relativamente resistente à dissolução em água (PALOMO et al. 2014).

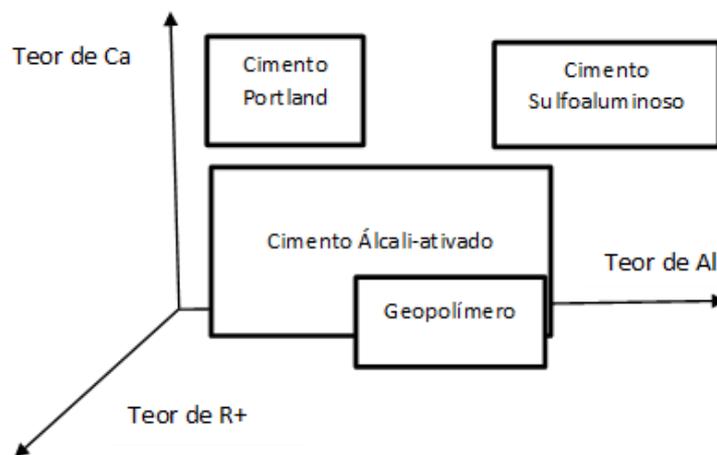
Nos últimos anos, os materiais álcali-ativados, tem atraído atenção considerável entre os aglomerantes usuais (como exemplo, o cimento Portland), devido à sua boa resistência à compressão, baixa permeabilidade, boa resistência química e excelente comportamento de resistência ao fogo (PROVIS, 2017).

Pesquisadores intrigados com as diversas obras da antiguidade ainda em serviço, como as pirâmides do Egito, observaram que estas estruturas apresentavam poucos desgastes químicos e físicos (DAVIDOVITS e MORRIS, 1988). Investigações realizadas na Ucrânia na década de 50 expuseram através de análises químicas dos materiais destas construções a presença de bases alcalinas (sódio e potássio), além de sílica, alumina e ferro (GLUKHOVSKY, 1994).

Diante disto, em 1959 Glukhovsky Viktor, após estudar as antigas construções de Roma e do Egito, propôs a base da teoria dos cimentos alcalinos, denominado por ele de “solo-cimento”, cuja formação é semelhante a de muitos dos minerais e rochas que constituem a crosta terrestre, como é o caso dos zeólitos, das micas e dos feldspatóides que ainda apresentam na sua estrutura silicato de cálcio hidratado (C-S-H, gel de tobermorita) similar ao encontrado no cimento Portland (PINTO, 2006; DUXSON et al. 2007).

Tendo em vista a grande durabilidade das estruturas antigas, pesquisas referentes a cimentos de base alcalina, estes denominados como ligantes “solo-cimentos” e posteriormente patenteados por Davidovits em 1976 com o nome de “geopolímeros”, do qual é um tipo de aglomerante de ativação alcalina (TAMBARA, 2016). Foi feita uma comparação dos aglomerante álcali-ativado com o geopolímero, cimentos Portland e sulfoaluminosos (Figura 1).

Figura 1 - Comparação de cimentos de ativação alcalina com o cimento Portland.



Fonte: Adaptado de TAMBARA (2016).

Na Figura 1, é representado um diagrama da presença de cálcio (Ca), alumínio (Al) e teor alcalino ( $R^+$ ) é visualizado que os cimentos alcalinos apresentam menor conteúdo em cálcio e maiores teores de alumínio e alcalinidade quando comparados com os cimentos Portland e menores teores de Al quando comparado ao sulfoaluminoso. Os geopolímeros representam menores teores de cálcio, maior conteúdo de Al e álcalis dentro dos cimentos álcali-ativados (TAMBARA, 2016).

Para ambos os sistemas, aglomerante alcalino e alcalino terroso, a matéria-prima utilizada tem forte influência nas propriedades finais. Os íons alcalinos também são componentes responsáveis pelas propriedades aglomerantes do material, a natureza e a concentração dos ativadores têm influência direta nas propriedades mecânicas do cimento álcali ativado produzido (PINTO, 2006; BEZERRA et al. 2013).

O tipo de ativador, a dosagem e a concentração devem ser estudadas em função da matéria-prima principal, pois a composição química e a finura do material condicionam a reação de ativação (PINTO, 2006).

Os aglomerantes álcali-ativado surgem como uma alternativa de formar estruturas resistentes sem ou com baixa necessidade de utilização de cimento Portland (YANG et al. 2008).

Estes materiais ricos em alumina e sílica quando em contato com uma solução alcalina, resultam em uma pasta similar à de cimento Portland, com capacidade de

endurecer e apresentar resistência mecânica e durabilidade iguais ou até superiores a misturas com cimento Portland (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2005).

## 2.2 AGLOMERANTES ÁLCALI-ATIVADOS

Glukhovsky classificou os aglomerantes em dois grupos, dependendo da composição do material inicial: o sistema aglomerante alcalino  $\text{Me}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  e o sistema alcalino terroso  $\text{Me}_2\text{O-MO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , sendo  $\text{Me}=\text{Na, K, ...}$  e  $\text{M}=\text{Ca, Mg}$  (SHI et al. 2011).

O sistema aglomerante alcalino ( $\text{Me}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ) classificado por Glukhovsky, trata de sistemas de materiais alcalinos ricos em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , onde forma compostos solúveis de metais alcalinos em conjunção com sistemas de aluminossilicatos, sem a presença de cálcio, como as cinzas vulcânicas, ou certas cinzas volantes, os metacaulinos, as argilas calcinadas, e outros. Quando ativadas por soluções alcalinas formam um material de aluminossilicato amorfo o qual desenvolve elevada resistência mecânica (SHI et al. 2011).

A ativação-alcálica de materiais de aluminossilicato (por produtos naturais ou resíduos a partir de outras indústrias) para produzir sistemas de aglutinantes álcali-ativados, é considerada como um dos meios para reduzir o consumo de cimento portland comum e, assim, reduzir o impacto ambiental associado com concretos e argamassas convencionais (PENG et al. 2015).

Os aluminossilicatos mais utilizados como matérias-primas na produção do aglomerante álcali-ativado são: a escória de alto forno, o metacaulim, e as cinzas volantes (LI et al. 2010). O ativador mais utilizado é o hidróxido de sódio, devido à sua disponibilidade e baixo custo (PROVIS et al. 2009). O uso de NaOH sozinho não promove o ganho de resistência mecânica, logo é comum produzir o ativador alcalino, através da mistura do NaOH com a sílica ativa, resultando no silicato de sódio (TURNER e COLLINS, 2013).

A utilização do silicato de sódio alternativo pode maximizar os benefícios ambientais do aglomerante álcali-ativado, e alguns deles têm sido propostos (GERALDO et al. 2017). Bernal et al. (2012) mostraram que o silicato de sódio feito a partir de pó de sílica resultou em materiais com resistências à compressão

semelhantes aos realizados com silicato de sódio comercial e os produtos da reação também são os mesmos.

As pastas e argamassas álcali-ativadas são referidos como tendo propriedades benéficas, incluindo altas resistências à compressão, resistência ao fogo e resistência ao transporte de água e espécies iônicas (RAVIKUMAR e NEITHALATH, 2013). As características químicas e físicas do material precursor e do ativador alcalino, juntamente com o tipo de cura empregado, determinam a cinética de ativação do material álcali-ativado obtido (CHITHIRAPUTHIRAN e NEITHALATH, 2013).

O produto principal da reação de álcali-ativação por cinzas volantes e metacaulim (baixo teor de cálcio) é uma rede tridimensional de alumino-silicato alcalino hidratado, comumente referido como o gel M-A-S-H (em que M é o cátion alcalino - Na ou K) embora os zeólitos cristalinos aparecem, muitas vezes, como produtos secundários da reação (PENG et al. 2015).

Desta forma, Pacheco-Torgal et al. (2008) e Palomo, et al. (2014) trazem um importante histórico dos eventos envolvendo os aglomerantes álcali-ativados até 2014 (Quadro 1).

Quadro 1 - Histórico bibliográfico de alguns acontecimentos importantes envolvendo os aglomerantes álcali-ativados até 2018.

<b>Autores</b>	<b>Ano</b>	<b>Estudo e Impacto</b>
Kühl	1930	Escória na presença de potassa seca
Chassevent	1937	Medição da reatividade da escória utilizando uma solução seca de cloreto de potássio e soda
Feret	1939	Escórias utilizadas como cimento
Purdon	1940	Purdon 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".

<b>Autores</b>	<b>Ano</b>	<b>Estudo e Impacto</b>
Davidovits	1970-1979	Patente do termo "Geopolímero". Desenvolve pastas obtidas pela álcali-ativação do Metacaulim, nomeados geopolímeros. De acordo com ele, ele ajustou o processo usado 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 à 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-alkali-superplastificante)
Davidovits and Sawyer	1985	Patente do cimento "Pyrament"
Malek. et al.	1986	Cimentos de escória com resíduos de baixo nível radiotivo.
Krivenko	1986	Princípios que governam o sistema $Me_2O$ - $Me_2O$ - $Me_2O$ - $3SiO_2$ - $Al_2O_3$ propriedades; proposta para o nome genérico "cimentos alcalinos" e o nome específico "geocement"
Davidovits	1987	Comparação de concretos modernos e antigos
Deja e Malolepsy	1989	Reistência à cloretos
Wang e Scrivener	1995	Microestrutura de escórias álcali ativadas
Palomo	1999	Produção de materiais cimentícios endurecidos a partir de cinzas volantes tipo F ativadas por álcalis
Shi & Krivenko & Roy	2006	Primeiro livro sobre cimentos ativados por álcalis
Provis J. & van Deventer JSJ	2014	Ativado por álcalis Estado do relatório de arte. RILEM TC 224-AAM
Matos	2018	Produção de argmassas álcali-ativadas com adição de cinzas volantes, para uso como material de reparo estrutural.

Fonte: PACHECO-TORGAL et al. (2008); PALOMO, et al. (2014).

Observa-se no Quadro 1 as diferentes terminologias que foram utilizadas para definir os materiais álcali-ativados, do qual é um dos grandes empecilhos do estudo

deste material. Tais materiais referidos, foram também descritos na literatura acadêmica como polímeros minerais, polímeros inorgânicos, vidros de polímeros inorgânicos, vidros de polímeros inorgânicos, cerâmicas ativadas alcalinamente, hidrocerâmica, e uma variedade de outros nomes. 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).

Shi et al. (2011) definem aglomerantes álcali-ativados em dois constituintes: material cimentante de natureza silicoaluminosa e ativador alcalino. Uma grande variedade de produtos, subprodutos e resíduos industriais como escórias de alto forno, cinzas volantes e metacaulim são utilizados como silicoaluminosos e os ativadores alcalinos usualmente utilizado são os álcalis cáusticos e sais alcalinos.

Teoricamente, todo material aluminossilicato pode ser ativado alcalinamente. Entretanto, alguns requisitos são necessários: alta solubilidade em meios básicos e alta disponibilidade de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no meio (SHI et al. 2011).

Palomo et al. (2014), afirmam que os cimentos alcalinos podem ser agrupados em três categorias principais, com base na natureza dos seus componentes cimentícios (sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ):

- Cimentos moderadamente ricos em cálcio;
- Cimentos com baixo teor de cálcio;
- Cimentos híbridos

Os procedimentos de ativação diferem em cada categoria.

- *Cimentos moderadamente ricos em cálcio [sistemas  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ]:* este modelo ocorre em materiais com presença de  $\text{CaO}$  superior a 10% sob condições alcalinas moderadas, como no caso da ativação de escórias de alto forno. O principal produto dessa hidratação é o gel C-S-H, parecido com o gel obtido da hidratação do cimento Portland, porém com pequena presença de Al na sua estrutura (gel C-A-S-H);
- *Cimentos de baixo cálcio [sistemas  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ]:* esta categoria possui materiais com baixo conteúdo de  $\text{CaO}$  (< 10%), como a

cinza volante e o metacaulim, neste caso condições de trabalho mais agressivas são necessárias para um início de reação (meio alcalino forte e cura em temperaturas elevadas, entre 60 °C a 200 °C). Os principais produtos de hidratação são polímeros alcalinos inorgânicos tridimensionais, conhecidos por zeólitos, sendo um gel N-A-S-H.

- *Ativação alcalina mista ou cimento alcalino híbrido*: recebe esta nomenclatura devido a utilização de dois tipos de materiais, resultando na ativação alcalina de materiais com teores de CaO, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 20%. Estes materiais híbridos podem ser divididos em dois grupos: grupo A: inclui os materiais com uma baixa proporção de clínquer de cimento Portland e uma elevada proporção de adições minerais (>70%), como exemplo: cimento portland+ escória (ou cinzas volantes). Grupo B: inclui os materiais que não apresenta cimento Portland na sua composição, sendo compostos por cinza volante + escória de alto forno, por exemplo. Os produtos de hidratação desta categoria são complexos, incluindo C-A-S-H e (N, C) -A-S-H, sendo este último um gel de N-A-S-H com alto teor de cálcio (PALOMO et al. 2014).

Assim, para a obtenção do cimento álcali-ativado a relação silício e alumínio (Si/Al) é um parâmetro importante, uma vez que os minerais silicoaluminosos apresentam composições diferentes entre si. Davidovits et al. (1994) utilizaram o termo polissialatos (poli-silício-aluminatos) referente a relação silício e alumínio (Si/Al) na qual os valores não podem ser menores do que 1, em razão da repulsão eletrostática que os tetraedros de alumínio causariam. As estruturas destes polissialatos são caracterizadas como polímeros naturais. Sua formação e denominação varia de acordo com o arranjo e de sua relação Si/Al (CASTALDELLI, 2014).

As razões molares de Si/A mais baixas (entre 1 a 35) são obtidas estruturas tridimensionais, do tipo zeolítico, que favorecem a obtenção de altas resistências mecânicas. Entretanto, essas razões molares de Si/Al chegam até 35, produzindo materiais com ligações poliméricas mais extensas, na qual o alumínio liga longas cadeias de Si-O-Si-O, sendo que estas cadeias amplas apresentam maiores resistência ao fogo e altas temperaturas (PINTO, 2004). O que justifica o uso de

argamassas de reparo álcali-ativada, em situações de altas temperatura, tal como em ocasião de incêndio, ou em ambientes susceptíveis à grandes amplitudes térmicas.

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 1.

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 relações utilizadas por outros autores, mas se utilizou como base nesta pesquisa o intervalo recomendado por Davidovits (Tabela 1).

Tabela 1 - Razões molares dos compostos utilizados para a ativação alcalina.

<b>Formula</b>	<b>Compostos</b>	<b>Razão molar</b>
<b>(Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	(Oxido de Sódio, Oxido de Potássio) / Oxido de Alumínio	0,80 a 1,00
<b>(Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) / SiO<sub>2</sub></b>	(Oxido de Sódio, Oxido de Potássio) / Dióxido de silício	0,20 a 0,48
<b>SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Dióxido de silício/ Oxido de Alumínio	3,30 a 4,50
<b>H<sub>2</sub>O / Na<sub>2</sub>O</b>	Água / Oxido de Sódio	10 a 25

Fonte: Adaptado de DAVIDOVITS (2011).

Duxson et al. (2007) relataram que diversos autores afirmaram que a variação da relação SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O modifica significativamente o grau de geopolimerização de espécies dissolvidas na solução silicato alcalino e que este grau tem participação fundamental na estrutura e nas propriedades do material álcali-ativado sintetizado com estas soluções.

Peng et al. (2015) afirmam que o grau de reação e formação de produtos em aglomerante de baixo cálcio é mais elevado quando o material precursor utilizado é o metacaulim, devido ao alto teor de alumina e menores dimensões de partículas.

Em relação a produção do material álcali-ativado, Pacheco-Torgal et al. (2012) afirmam que muitos autores acreditam que a ordem de mistura ótima é misturar os sólidos primeiro; separadamente o ativador é preparado e colocado com os outros materiais e por último esta mistura é adicionada e misturada aos sólidos.

## 2.3 GEOPOLIMERIZAÇÃO

Davidovits (1991) define geopolimerização como um fenômeno exotérmico, resultado da policondensação de monômeros, designados por ortossilatos. Kumar (2007) enfatiza que a reação de policondensação inorgânica, ou seja, reação dos aluminossilatos em condições altamente alcalinas, em que se obtêm ligações poliméricas (Si-O-Al-O), é definida por geopolimerização ou ainda ativação alcalina.

Para Pinto (2006), os geopolímeros são polímeros inorgânicos cuja obtenção se dá pela polimerização de matérias-primas naturais de origem geológica contendo aluminossilicato.

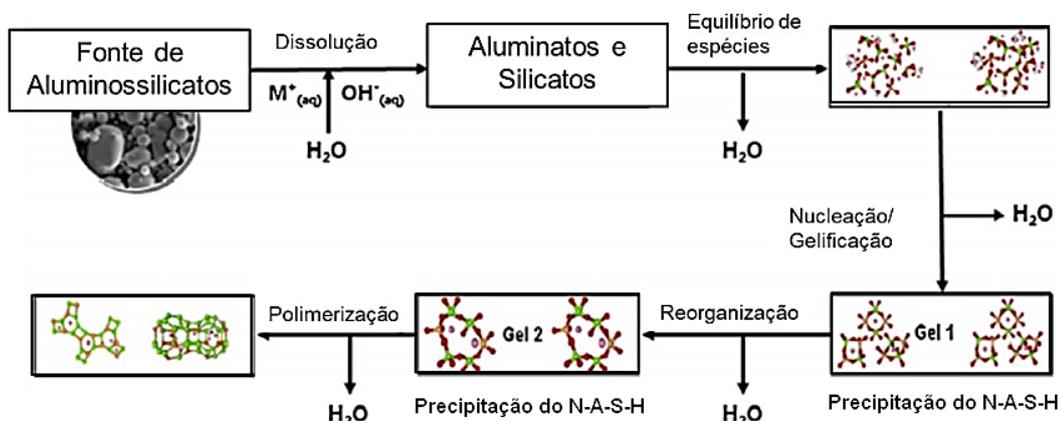
A reação de geopolimerização é um processo complexo que envolve múltiplas fases. Para a formação de um geopolímero são necessárias a ocorrência de uma série de reações de dissolução-reorientação-solidificação semelhantes com a que se observa com a síntese de zeólitos por um processo hidrotermal (LEE et al. 2016). Os zeólitos são um grupo de alumino-silicatos hidratados cristalinos de metais alcalinos ou alcalinos-terrosos.

Segundo Davidovits (2015), a geopolimerização trata-se de uma reação exotérmica ocasionada pela policondensação das espécies dissolvidas na matriz. Duxson et al. (2007) e Goldini (2014) afirmam que este mecanismo de reação pode ser dividido em várias etapas (Figura 2):

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

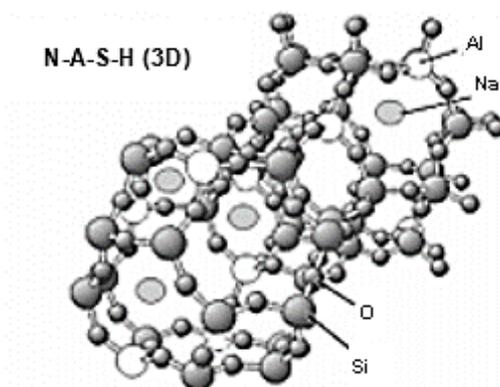
Figura 2 - Modelo conceitual da reação de geopolimerização.



Fonte: PROVIS e VAN DEVENTER (2009).

O resultado final da geopolimerização é uma matriz amorfa com propriedades cimentantes, cujo principal componente é um gel de aluminossilicato de sódio hidratado, N-A-S-H (Figura 3) (SHI et al. 2011).

Figura 3 - Representação 3D do gel de N-A-S-H.



Fonte: SHI et al. (2011).

A Figura 2 mostra as várias etapas que compreendem a transformação de um fonte de aluminossilicatos em um polímero inorgânico alcalino (embora os processos são mostrados linearmente, essas etapas são na verdade simultâneas; o processo global é heterogêneo). Inicialmente, o contato entre as partículas sólidas e a solução alcalina faz com que o componente vítreo / amorfo destas partículas a dissolver (este

é o mecanismo que governa a dissolução de partículas sólidas nos estágios iniciais), liberando aluminatos e silicatos, provavelmente como monômeros.

A formação do gel N-A-S-H, Figura 2 e Figura 3, inclui uma série de fases, que se inicia com a fonte de aluminossilicato, que ao entrar em contato com a solução alcalina dissolve-se em diversas espécies, de  $\text{SiO}_2$  e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , principalmente monômeros. Estes monômeros interagem para formar dímeros, que por sua vez reagem com outros monômeros para formar trímeros, tetrâmeros e assim por diante. Quando a solução atinge uma saturação de gel de aluminossilicato, o gel de N-A-S-H precipita. Inicialmente este é um gel rico em alumínio (denominado Gel 1, um produto metaestável de reação intermediária). Sua formação pode ser explicada pelo maior teor de íon  $\text{Al}^{3+}$  na solução alcalina no meio dos estágios iniciais do processo (desde os primeiros minutos até as primeiras quatro ou cinco horas), uma vez que o alumínio reativo se dissolve mais rapidamente que o silício, porque as ligações Al-O são mais fracas que as ligações Si-O e, portanto, mais fácil de quebrar (SHI et al. 2011; FERNANDEZ-JIMENEZ et al. 2006). À medida que a reação progride, mais grupos Si-O na fonte original de aluminossilicatos dissolvem-se, aumentando a concentração de silício no meio reacional e sua proporção no gel N-A-S-H (gel 2) (SHI et al. 2011).

Esses processos de reorganização estrutural determinam a composição final do geopolímero, bem como a microestrutura dos poros e distribuição do material, que são fatores críticos no desenvolvimento de muitas propriedades físicas e mecânicas do cimento resultante (FERNANDEZ-JIMENEZ et al. 2006, SOF et al. 2007; SHI et al. 2011).

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).

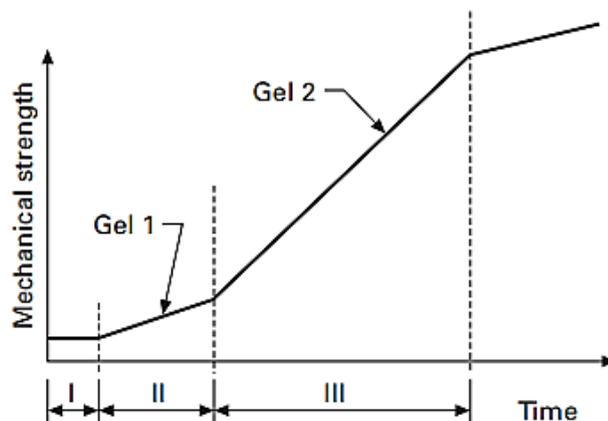
Vale destacar que o gel de N-A-S-H é formado caso se tenha sódio na ativação, pois, caso contrário, por exemplo, ao se ter potássio, formasse um gel de K-A-S-H.

Assim, o gel formado é do tipo M-A-S-H, onde M representa o cátion de metal alcalino utilizado na ativação.

Fernández-Jiménez et al. (2005) e Palomo et al. (2005) também forneceram uma descrição gráfica do mecanismo que governa a ativação alcalina de aluminossilicatos (os autores posteriormente mudaram o modelo ligeiramente, em estreita colaboração com Duxson, Provis e Van Deventer). Nesse estudo os autores descreveram alguns dos detalhes desconhecidos sobre a nanoestrutura dos produtos de reação gerados durante a álcali-ativação (Duxson et al. 2007). Entre outras novidades, o modelo incorpora as duas etapas que regem a síntese de zeólitas (Figura 4)

- (i) Primeiro estágio ou nucleação, em que os aluminossilicatos se dissolvem no meio alcalino, favorecendo a formação de precursores de zeólita;
- (ii) Uma segunda etapa em que vários núcleos atingem um tamanho crítico e cristais começam a se desenvolver.

Figura 4 - Resistência mecânica durante o processo de geopolimerização.



Fonte: FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. (2006).

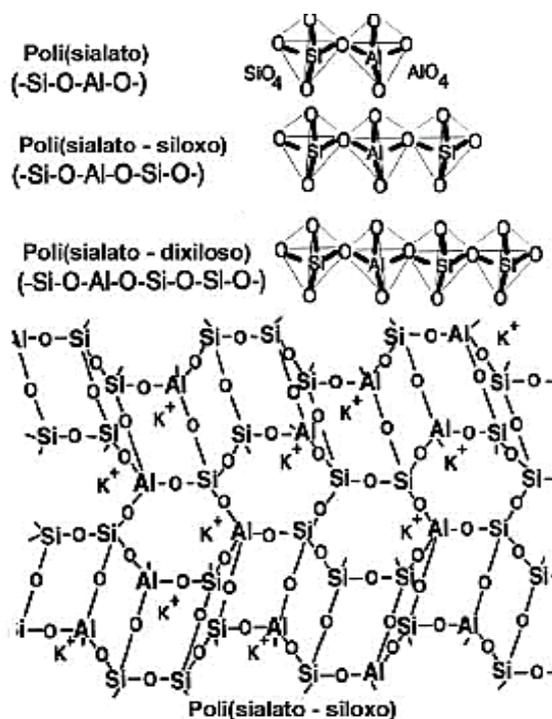
A fase gel possui alta reatividade, possivelmente produzida pela copolimerização de alumina e sílica dissolvidas pelo hidróxido alcalino das fontes de sílica e alumina. Por este motivo, acredita-se que a concentração de álcalis, bem como o tamanho de partículas e a estrutura cristalina das fontes de 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.

Com relação aos ativadores alcalinos empregados, usualmente utilizam-se soluções alcalinas à base de sódio e potássio ( $\text{MeOH}$ ,  $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  – onde  $\text{Me}$  = metal alcalino). A grande diferença entre  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  está no tamanho dos íons que afeta a formação da estrutura do aglomerante tanto do ponto de vista físico, como do ponto de vista químico e de hidratação já que o  $\text{K}^+$  se associa com mais moléculas de água quando comparado com o  $\text{Na}^+$ . Comparado ao  $\text{NaOH}$ , o  $\text{KOH}$  apresenta uma maior alcalinidade, no entanto, o  $\text{NaOH}$  apresenta uma maior capacidade de liberar os monômeros de silicato e de aluminato (SINGH et al. 2015).

Também, de acordo com Davidovits, os geopolímeros são constituídos por uma malha tridimensional em que os átomos de silício alternam com os de alumínio em coordenação tetraédrica, compartilhando todos os oxigênios (Figura 5). Esta é uma representação simplificada, mas ajuda a perceber os princípios básicos que estão envolvidos (PINTO, 2002).

Figura 5 - Formação dos geopolímeros.



Fonte: PINTO (2002).

Como o alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) e o silício ( $\text{Si}^{4+}$ ) têm coordenação 4 com oxigênio ( $\text{O}^{2-}$ ), ou seja, estão ligados cada um a 4 átomos de oxigênio dispostos nos vértices de um tetraedro imaginário, gera-se um déficit de carga ( $5^-$  no alumínio e  $4^-$  no silício) que tem de ser compensado com cátions do tipo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ou  $\text{Ca}^{++}$  para alcançar o equilíbrio elétrico na matriz (PINTO, 2002).

Sendo assim, os geopolímeros garantem propriedades de destaque no estado fresco como: boa trabalhabilidade, boa coesão e acabamento superficial, o que resulta em um ganho rápido de resistência mecânica e dureza superficial (PINTO, 2006). Porém, estudos demonstram que as propriedades dos geopolímeros podem ser afetadas por uma pequena alteração na quantidade de Si e Al disponíveis na reação. Logo, uma compreensão completa da reatividade das matérias-primas ativadas alcalinamente é necessário, sobretudo para determinação das composições iniciais de síntese do geopolímero para alcançar as propriedades desejadas (SILVA et al. 2007).

Já de acordo com Goldoni (2014), para que a reação de geopolimerização ocorra é necessário que exista uma proporção dos compostos constituintes da mistura, tanto de material base (aluminossilicato) como da solução ativadora.

## 2.4 PRECURSORES

Para a obtenção de ativações alcalinas são necessários materiais silicoaluminosos, também conhecidos como precursores, assim como uma solução alcalina. Os materiais mais difundidos para uso de componente silicoaluminoso nos compostos de ativação alcalina são: metacaulim, cinza volante, escória de alto forno, cinza pesada, sílica fume e cimento Portland (TAMBARA, 2016).

Segundo Fernández-Jiménez e Palomo (2003), é relevante saber a quantidade de sílica reativa nas ativações alcalinas, já que é esta parcela que reagirá com a alumina para formar o material cimentante. O uso de cinza volante da classe F (baixo teor de cálcio) já é bem difundida na execução de ativações alcalinas (PALOMO et al. 2004), suas partículas têm formato esférico, e sua finura encontra-se na faixa de 200 – 1  $\mu\text{m}$ , sendo estas características impactantes na propriedade do produto final (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2003).

Fernández-Jiménez e Palomo (2003), afirmam que as especificações de precursor com baixo teor de cálcio adequadas para uso em cimentos de ativação alcalina são: percentual não queimado < 5%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 10\%$ ;  $\text{CaO} \leq 10\%$ ;  $\text{SiO}_2$  reativa > 40%; 80-90% das partículas < 45  $\mu\text{m}$ ; conteúdo de fase vítrea > 50%; relação  $\text{SiO}_2$  reativo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativo > 1,5. Estes fatores influenciam diretamente numa melhor reatividade do material precursor, ocasionando em estruturas com maiores resistências e durabilidade.

Quando não há a possibilidade de trabalhar com precursores dentro das especificações citadas acima, pode-se realizar tratamentos para uma melhoria na reatividade do mineral, dos quais: realizar moagem para diminuição do tamanho das partículas do mineral precursor; queima do mineral em altas temperaturas para aumentar o conteúdo de fase vítrea do mineral e realizar combinações do precursor com outros minerais para obter misturas mais próximas a necessária para realizar a álcali-ativação.

A seguir são descritos três dentre principais materiais utilizados como precursores na produção do aglomerante álcali-ativado:

#### **2.4.1 Metacaulinita**

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 (SILVA, 2009). 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 desarranjo da sua estrutura, sem a cristalização dos óxidos resultantes (NASCIMENTO, 2009). O metacaulim também é um material com alta taxa de dissolução em meio alcalino, com uma produção controlada de relação Si/Al na ativação alcalina.

Souza (2011) afirma que as propriedades físicas e químicas do aglomerante álcali-ativado 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).

#### **2.4.2 Escórias de Alto Forno**

A escória de alto-forno é um subproduto da produção do ferro gusa que é produzido em grande quantidade. No processamento do minério de ferro o óxido de ferro é reduzido pela reação do carbono do carvão, enquanto a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se combinam com a cal e o óxido de magnésio do fundente, formando uma escória que sobrenada no banho e é extravasada a cada corrida. Na fabricação do ferro gusa a escória é formada a partir do resfriamento do líquido a  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  –  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  de forma lenta ou rápida modificando as propriedades da matéria-prima (BIGNO, 2008).

Segundo Fernandez-Jimenez et al. (2007), os parâmetros que mais influenciam na resistência mecânica de argamassas álcali-ativadas de escórias de alto forno são a natureza do ativador alcalino, a concentração do ativador, temperatura de cura e finura.

#### **2.4.3 Cinza Volante**

Segundo Bigno (2008), as cinzas volantes são resíduos provenientes da queima do carvão mineral, utilizado para produzir energia elétrica nas usinas termoelétricas. Estas cinzas são compostas basicamente de cristais de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), outros componentes como:  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{MnO}$  e  $\text{TiO}_2$ , assim como as partículas de carbono não consumidas durante a combustão (SIQUEIRA, 2011).

As cinzas volantes são classificadas em classe F e classe C de acordo com a norma americana ASTM C 618. A classe F constitui todas as cinzas que apresentam baixo teor de cálcio (menor que 10% de  $\text{CaO}$ ) e são obtidos da queima de antracito ou carvão betuminoso. Já a classe C apresenta alto teor de cálcio (percentuais entre 10 e 30% de  $\text{CaO}$ ) e são produtos da queima de lignito ou carvão sub-betuminoso e tem propriedades pozolânicas e cimentícias (HARJITO et al. 2005).

## 2.5 ATIVADORES ALCALINOS

Decorrente das inúmeras pesquisas e do conhecimento atual sobre ativadores alcalinos, mostra que hidróxidos e silicatos solúveis são os mais apropriados para utilização em materiais álcali-ativados (PACHECO-TORGAL et al. 2008).

Pacheco-Torgal et al. (2008) afirmam que os ativadores alcalinos mais utilizados são uma mistura de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio (NaOH e KOH) com silicato de sódio ( $n\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) ou silicato de potássio ( $n\text{K}_2\text{SiO}_3$ ).

Assim, o tipo de ativador químico utilizado para obtenção do aglomerante 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 ativação alcalina.

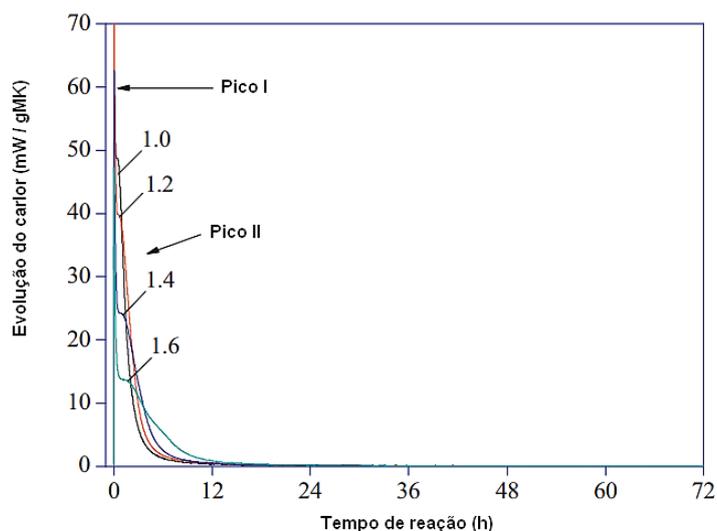
Tashima et al. (2012), afirmam que a solução alcalina de hidróxido de sódio em argamassas álcali-ativada utilizando um precursor que não possua quantidades significativas de Al e Si, não melhora as propriedades mecânicas, devido à ausência de silicato na solução de ativação. Sendo assim, ao utilizar 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.

## 2.6 SOLUÇÃO ATIVADORA DE SILICATO DE SÓDIO

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 (Figura 6). 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.

Figura 6- Curva calorimétrica.



Fonte: A autora.

A principal contribuição 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 horas) a temperaturas superior à 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 razões molares e o teor de água ZHANG et al. (2013).

## 2.7 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  $\text{SiO}_4$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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.

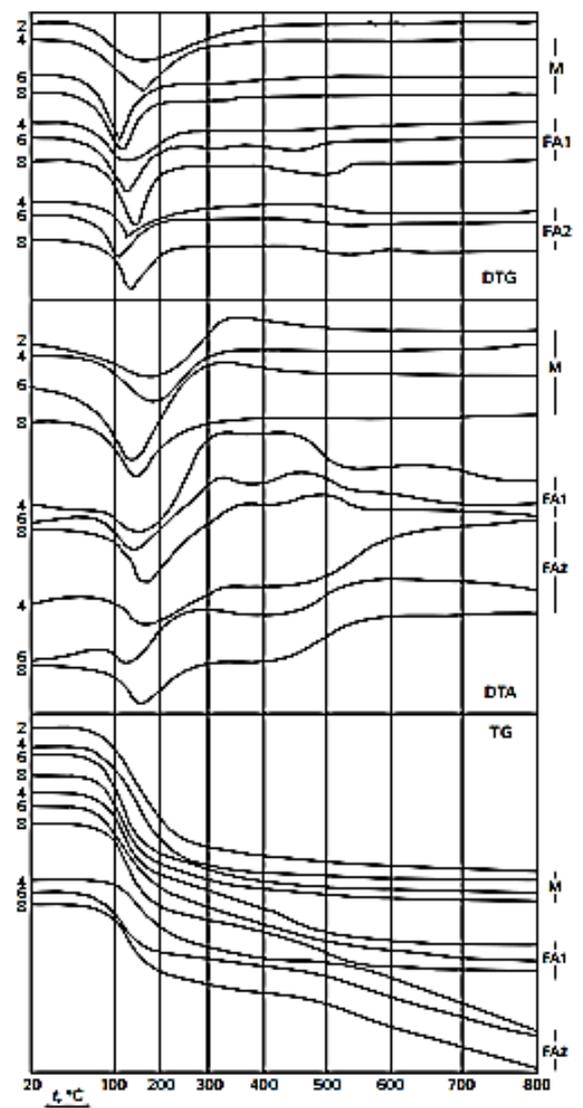
A rápida migração e evaporação da água livre e a água de ligação química provoca microfissuras nos álcali-ativados e leva à rápida redução da resistência mecânica do material entre 100- 300 °C (ZHANG et al. 2016).

Segundo 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.

Ismail et al. (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 com alto teores de cálcio, como consequência da alta disponibilidade de sílica e alumina em aglutinantes alcalinos que favorecem a formação de géis de tipo C-A-S-H.

A Figura 7 apresenta a curvas de TG, DTG e DTA, de pastas álali-ativadas ativadas com metacaulim, e com diferentes razões molares entre o  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Figura 7 - Curvas de TG, DTG e DTA, de pastas álcali-ativadas, ativadas com metacaulim, e com diferentes razões molares entre a SiO/AIO.



Curvas de DTG/DTA/TG, respectivamente, de metacaulim álcali-ativado (M) e duas diferentes amostras de cinzas volantes (FA1, FA2). Os números representam as razões molares entre a SiO/AIO.

Fonte: PROVIS e VAN DEVENTER (2009).

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.

- Exotérmico: aprox. 330 °C, relacionado às transformações estruturais de óxido de ferro a partir de composição de cinzas volantes (magnetita de hematita de transformação).

- Efeito exotérmico fraco: 630-690 °C, relacionado ao resíduo de carvão queima de composição de cinzas volantes.

- 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.

## 2.8 RAZÕES 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 molares 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 2.

Tabela 2 - Razões molares entre os reagentes da mistura propostos por Davidovits e Goldoni.

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

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 relações utilizadas por outros autores, mas se utilizou como base nesta pesquisa o intervalo recomendado por Davidovits.

## 2.9 CONDIÇÕES DE CURA

As propriedades dos materiais álcali-ativados à base de metacaulim são diretamente influenciados pelas condições submetidas durante o período inicial da reação de álcali-ativação. Desta forma, Rovnanik (2010) afirma que o tratamento da mistura fresca a temperaturas elevadas acelera o desenvolvimento das reações de álcali-ativação e influenciam significativamente em sua resistência à compressão (KHALE e CHAUNDHARY, 2007).

Como geralmente ocorre com a maioria das reações químicas, o aumento da temperatura acelera o processo de ativação alcalina (ALONSO e PALOMO, 2001). A cura realizada nas primeiras horas em altas temperaturas (40 °C – 90 °C) favorece a geopolimerização (SOMNA et al. 2011), uma vez que o aumento na temperatura de cura acelera a cinética de reação, favorecendo a dissolução dos compostos, gerando assim maiores resistências mecânicas (MARTÍNEZ, 2009). No entanto, a cura rápida e/ou em temperaturas bastante elevadas pode contribuir para a geração de microfissuras, gerando, assim, um efeito negativo nas propriedades físicas (VAN JAARSVELD et al. 2002).

Rovnaník (2010) avaliou o efeito da temperatura (10 °C, 20 °C, 40 °C, 60 °C e 80 °C) e do tempo de cura (1, 3, 7 e 28 dias) nas propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas produzidas com metacaulim, silicato de sódio e hidróxido de sódio. A relação  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  utilizada foi de 1,39, ela foi preparada por dissolução de hidróxido de sódio sólido em água ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,26$  e  $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} = 10,40$ ). No primeiro experimento, as amostras foram curadas a temperaturas de 10 °C a 80 °C. Um conjunto de amostras foi armazenado a uma temperatura ambiente (20 °C) e foi considerado um material de referência, outra amostra foi armazenada no frigorífico (10 °C) durante todo o período antes do teste, e as demais amostras foram curadas a temperatura 40 °C, 60 °C ou 80 °C num forno elétrico imediatamente após a

preparação da amostra. Após 4 h foram removidos do forno e armazenada à temperatura ambiente (20 °C) e humidade relativa de  $45 \pm 5\%$  até serem testadas.

Já a segunda experiência foi focada sobre o efeito de diferentes tempos de cura a temperaturas elevadas. As amostras foram tratadas durante 1, 2, 3 e 4 horas a temperaturas de 40 °C, 60 °C ou 80 °C. Depois da cura inicial, todas as amostras foram armazenadas a uma temperatura ambiente até serem testados. Como resultado, a amostra curada em 10 °C só apresentou solidificação após 4 dias, enquanto as demais tiveram pega em até 24 horas. Os produtos curados com as temperaturas de 60 °C e 80 °C tiveram um elevado acréscimo nas propriedades mecânicas após 1 dia (resistências à compressão próximas a 50 MPa, e à flexão maiores que 10 MPa); após 28 dias, essas propriedades continuaram com valores muito próximos aos de 1 dia, sendo estes menores do que os observados nas amostras tratadas em temperatura ambiente ou baixa temperatura (resistências à compressão maiores que 60 MPa, e à flexão que 11 MPa) (ROVNANÍK, 2010).

Tal fato mostra que a cura nas temperaturas mais elevadas proporcionou a formação rápida da estrutura interna, elevando as resistências nas idades iniciais; entretanto, não ocorreu um incremento nas propriedades mecânicas em função do tempo. Por outro lado, quando a cura foi feita em temperaturas menores, as resistências à compressão e à flexão, apesar de menores em idades iniciais, apresentaram crescimento em função do tempo, ultrapassando os valores obtidos pelos produtos submetidos à cura térmica em temperaturas mais elevadas que 40 °C (ROVNANÍK, 2010).

Em outra pesquisa, da qual foi utilizada a cura em temperatura ambiente (20 °C) e cura em estufa (70 °C), Temuujin et al. (2009) demonstraram que todas as amostras curadas à temperatura ambiente exibiram eflorescência. No entanto, nenhuma eflorescência foi observada em amostras curadas a 70 °C. Acredita-se que a eflorescência seja uma das indicações reação de geopolimerização insuficiente ou excesso de álcalis (TEMUUJIN e RIESSEN, 2009). Segundo os autores, o desenvolvimento desta patologia depende da reatividade da fonte de aluminossilicato, e o fato da cura em temperatura ambiente não proporcionar uma alta taxa de dissolução desta matéria-prima, que é promovida pelo ativador alcalino, propicia que o excesso de solução alcalina que permaneceu no meio sem reagir seja cristalizado

na superfície, enquanto que naqueles submetidos a 70 °C não houve mostras do desenvolvimento desta patologia, indicativo da aceleração das reações, melhorando o desempenho do compósito.

## 2.10 DOSAGEM

Além do processo de cura e das características das matérias-primas utilizadas na síntese de materiais álcali-ativados. Nota-se que as razões molares e as proporções entre os constituintes da argamassa álcali-ativada interferem nas suas propriedades, desta forma, tornando-se necessário definir um processo de dosagem que pondere todas essas 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. Como afirma Mustafa et al. (2011) 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 os 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).

Como principal objetivo do estudo de Wazien et al. (2016), de 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.

Wazien et al. (2016) 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 (cinza volante) / ativador e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  adotadas foram 2 e 2,5, respectivamente.

Em seguida, 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 (31,39 MPa), 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/cm<sup>3</sup>.

Wazien et al. (2016) 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

Logo, Waizien et al. (2016) recomenda a preparação adequada de argamassas álcali-ativadas, 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

## 2.11 POSSIBILIDADES E CAMPOS DE APLICAÇÃO DOS MATERIAIS ÁLCALI-ATIVADOS

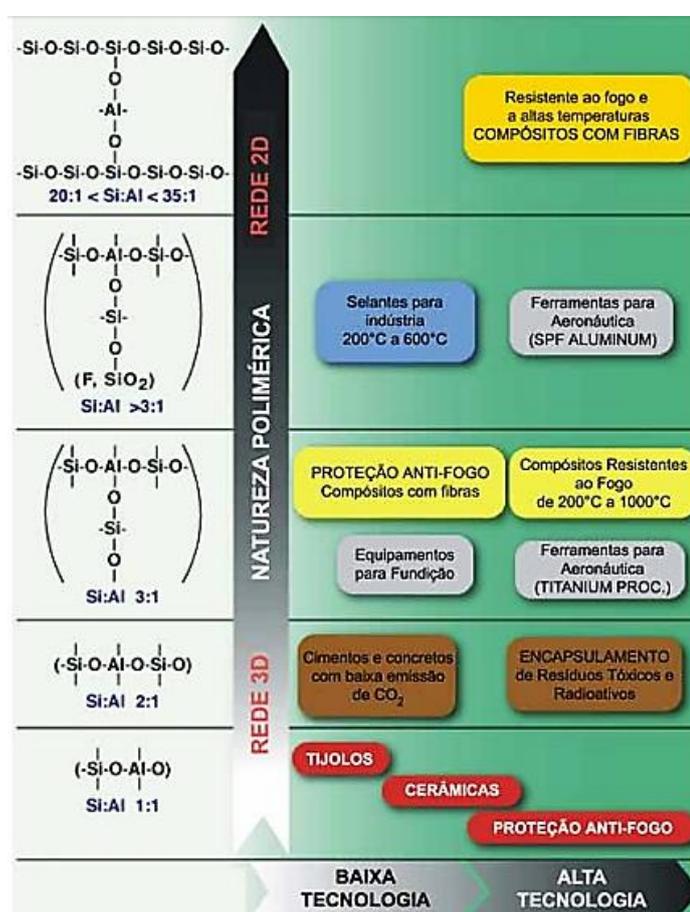
Os materiais ativados alcalinamente apresentam um vasto potencial tecnológico, com aplicação em diversos segmentos, em especial na construção civil. Os seus mecanismos de reação podem ser agrupados em dois tipos, um para materiais ricos em (Si + Ca) tendo como produto de reação o C-S-H e o outro para os compostos por (Si + Al) cujo produto final é um polímero inorgânico e amorfo de elevada resistência (SEVERO et al. 2013).

A grande variedade do potencial de aplicação dos materiais geopoliméricos inclui: materiais de construções e pavimentação, materiais resistentes ao fogo, artefatos de decoração, isolantes térmicos, materiais com baixa tecnologia, telhas de cerâmica, itens refratários resistentes a choque térmico, materiais de fundição, materiais compósitos para interiores de aeronaves e automóveis, sistemas de resinas de alta tecnologia, podem servir de barreira de contenção para resíduos tóxicos e

radioativos, podem ainda servir de matéria-prima para confeccionar artes e decoração de patrimônio cultural, arqueologia, história das ciências e outros (DAVIDOVITS, 2008).

Davidovits, (2002) resume num quadro ilustrativo os tipos possíveis de materiais, em função das razões Si/Al, do campo de aplicação (dependente das características de cada produto) e envolvendo maior ou menor intervenção tecnológica (Figura 8).

Figura 8 - Quadro geral das aplicações dos materiais álcali-ativados, segundo a estrutura molecular.



Fonte: PINTO (2006).

Desta forma, para relações Si/Al mais baixas, são obtidas estruturas tridimensionais, do tipo zeolítico, que favorecem a obtenção de altas resistências mecânicas. É o campo dos aglomerantes, dos materiais de construção ou do encapsulamento de produtos tóxicos (PINTO, 2006).

## 2.12 DURABILIDADE DE MATERIAIS ÁLCALI-ATIVADOS

Segundo a ISO 13823, durabilidade é a capacidade de uma estrutura ou de seus componentes de satisfazer, com dada manutenção planejada, os requisitos de desempenho do projeto, por um período específico de tempo sob influência das ações ambientais ou como resultado do processo de envelhecimento natural.

O conceito de durabilidade associa-se diretamente à vida útil. Refere-se às características dos materiais e/ou componentes, às condições de exposição e às condições de utilização impostas durante a vida útil da edificação. Destaca-se que a durabilidade não é uma propriedade intrínseca dos materiais, mas sim uma função relacionada com o desempenho dos mesmos sob determinadas condições ambientais. O envelhecimento destes resulta das alterações das propriedades mecânicas, físicas e químicas, tanto na superfície como no seu interior, em grande parte devida à agressividade do meio ambiente (POSSAN, 2013).

Torgal e Jalali (2010), afirmam que a durabilidade de argamassas ou concretos, só pode ser considerada quando, os mesmos conseguem garantir ao longo do seu período de vida útil, capacidade de resistência à ação de forças (externas e internas) e a sua integridade estrutural, mesmo após ser sujeito a vários fenômenos de degradação mecânicas, físicos e químicos quando colocados em funcionamento, quer por ação do ambiente ou decorrente da atividade humana.

A deterioração de um material pode ocorrer através de uma variedade de processos químicos ou físicos, especialmente quando ela é exposta a ambientes agressivos. A durabilidade de um material tem uma influência significativa sobre o seu comportamento, quando em serviço, à sua vida útil e em relação à segurança da estrutura (DUXSON et al. 2007).

Também, a durabilidade de qualquer material está estreitamente relacionada com a sua composição mineralógica e microestrutura, as diferenças significativas detectadas em relação aos cimentos portland comum (OPC) e aos cimentos de polímeros inorgânicos (IPC), não pode ser inesperado, dadas as diferenças substanciais entre os produtos das reações formados em cada caso. O principal produto da reação do IPC é um gel de alumino-silicato alcalino com uma estrutura tridimensional (considerado como sendo um precursor de zeólito) (Davidovits 1994;

Palomo et al. 2004, Fernández-Jiménez e Palomo 2005, Duxson et al. 2007), o qual é distintamente diferente do gel de C-S-H formado em OPC durante o processo de hidratação. Além disso, como produto de reação secundário alguns zeólitos cristalinos pode ser formado.

Neste tipo de material a presença de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  não é normalmente detectado. Dado que muitos dos problemas de durabilidade colocados por OPC (Taylor e Gollop 1997) estão associados, de uma forma ou de outra, com o teor de cálcio das suas fases, que é normal esperar que em muitos casos, os processos de degradação serão diferentes nos dois tipos de materiais.

Barraza (2016), observa que a durabilidade de certas estruturas antigas, como o Coliseu Romano, sugere que a composição química dos materiais cimentícias daquela época difere do Cimento Portland atual. Depois de anos em pesquisas e aplicações do cimento Portland, frente ao impacto sob o meio ambiente, suas propriedades mecânicas e as avaliações de durabilidade, é necessário procurar outros materiais cuja fabricação seja menos impactante e com durabilidade estendida.

Segundo Glukhovsky (1994) é errado pensar que a durabilidade daquelas estruturas antigas se deve à formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) observado nos elementos estruturais atuais, ainda que seja modificado com adições ou reforçado com outros materiais. Os materiais atuais mais próximos em atingir a composição química dos cimentos de alta durabilidade são conhecidos como álcali-ativado. Apresentam a característica daquelas estruturas duráveis: baixa relação entre o Ca (Cálcio) e o Si (Silício) na sua estrutura cristalina, além de, resistência ao desgaste e inércia química (PINTO, 2006).

No âmbito do estudo da durabilidade dos aglomerantes obtidos por ativação alcalina, materiais alternativos ao cimento portland e cujos desempenhos se apresentam bastante promissores, foram efetuados inúmeros ensaios por diversos investigadores que, de uma forma geral, garantiram melhores resultados na eficiência dos aglomerantes álcali-ativados, relativamente ao cimento Portland (TORGAL e JALALI, 2010).

A susceptibilidade do cimento Portland fica a dever muito ao fato de possuir uma elevada quantidade de cal, facilmente susceptível de ataque químico, situação

agravada pela incapacidade do cimento portland em conseguir uma boa aderência aos agregados o que induz níveis de permeabilidade relativamente elevados, facilitando o ingresso de água, gases e substâncias agressivas, que provocam fenômenos de carbonatação e de corrosão das armaduras (GLASSER et al. 2008; BENTUR e MITCHELL, 2008).

Torna-se então importante a utilização de materiais estruturais mais duráveis e mais “amigos do ambiente”, assumiram-se assim como desafios a que comunidade científica tem tentado dar resposta tentando desenvolver novos aglomerantes obtidos por ativação-alcálica (TORGAL e JALALI, 2010).

### **2.12.1 Mecanismos de degradação da estrutura**

A durabilidade de cimentos de álcali-ativação, sob diferentes condições, especificamente o desempenho do cimento, é medida em vários ambientes agressivos, tais como: água desionizada, ASTM água do mar, sulfato de sódio e soluções ácidas, reação álcali-sílica, expansão induzida, alta temperatura e a resistência ao fogo, ataque por geadas, e outros ambientes extremos.

#### *2.12.1.1 Ataque por sulfatos e resistência ao ataque por água do mar*

O ataque por sulfatos pode ocorrer quando o cimento é atacado por soluções contendo sulfatos, tais como algumas águas subterrâneas poluídas ou naturais. Em OPC este tipo de ataque pode levar à perda de resistência, expansão, fragmentação das camadas superficiais, e, finalmente, a desintegração (Taylor, 1994; Taylor e Gollop, 1997). No entanto, no caso dos cimentos de polímeros inorgânicos alcalinos, incluindo os cimentos álcali-ativados por metacaulim e cinzas volantes; numerosas referências encontradas na literatura mostram que este tipo de material exibe muito boa resistência ao ataque de sulfato convencional e água do mar devido à ausência de fases de elevado teor de cálcio.

Palomo et al. (1999) relataram que as argamassas álcali-ativadas, cujo material precursor foi o metacaulim, mostraram muito boa estabilidade quando imersas em vários tipos de soluções agressivas: água deionizada, ASTM água do mar, uma solução de sulfato de sódio (4,4% em peso.) e ácido sulfúrico (0,001 M). Observou-se que a natureza da solução agressiva teve pouco efeito negativo sobre a evolução da microestrutura e a resistência destes materiais. Apenas foram observadas algumas

flutuações na resistência à flexão entre 7 dias e 3 meses de imersão (independentemente do tipo de agente agressivo), que foram considerados como sendo devido a um fenômeno de dissolução-precipitação que ocorrem durante este período. Claramente, este processo tem uma influência negativa sobre o desenvolvimento da resistência mecânica. A transformação da rede de aluminosilicato amorfo em uma estrutura cristalina pode ser atribuída em parte ao período de duração do tratamento (imersão). Enquanto que representa uma proporção relativamente pequena de cristais, estas faujasites (um grupo mineral da família zeólita de minerais silicatados) - que aparecem para reforçar a matriz de cimento - conta para o aumento constante na sua resistência mecânica depois de 90 dias de imersão.

Bakharev (2005a), por sua vez, sustentada que a estabilidade das pastas de cinzas volantes álcali-ativadas em ambientes agressivos (solução a 5% de sulfato de sódio, 5% de solução de sulfato de magnésio e uma mistura de ambas as soluções) dependia da ordenação intrínseca dos componentes dentro do gel de alumino-silicato. Foi também observadas algumas oscilações de resistências em todos os materiais estudado, que foram ligados à migração de álcalis a partir do geopolímero em solução. Notou-se que os materiais geopoliméricos preparados com hidróxido de sódio são mais cristalinos do que quando preparado com ativadores de silicato de sódio. Quanto mais cristalino era o geopolímero, se tornavam mais estável em ambientes agressivos. Atribuiu estes resultados à formação de uma estrutura de polímero de alumino-silicato reticulado mais estável quando o ativador usado foi hidróxido de sódio.

Em qualquer evento, comportamentos semelhantes foram observados por Fernández-Jiménez et al. (2007). Eles descobriram que os materiais não deterioraram significativamente, além de obtiverem um aumento da resistência mecânica ao longo do tempo, independentemente do meio em que as amostras foram imersas (ar, água, solução de sulfato de sódio 4,4%, ASTM água do mar). Estes resultados também mostraram que a resistência mecânica oscilou nas primeiras idades em todas as médias. Esses autores consideraram que estas oscilações não devem ser unicamente atribuídas ao meio em que as amostras foram imersas, uma vez que também foram detectados nas amostras controladas (curados sob condições de laboratório, ao ar). As razões para estas variações, também observadas por outros autores, não são claras.

Todos os resultados obtidos pelos diferentes autores (Bakharev 2005; Fernández-Jiménez et al. 2007) mostraram que pastas e argamassas álcali-ativadas de cinzas volantes e/ou metacaulim obtiveram resultados satisfatórios quando expostas à água do mar e sulfatos. Não foram observadas diferenças significativas na composição do gel ou na microestrutura, depois do contato do geopolímero com as soluções salinas. No entanto, a presença de sulfato de sódio foi detectada em alguns casos, mas este é menos associado com a degradação da matriz do que com a migração para dentro de íons de sulfato por meio da sua estrutura porosa. Devido à grande quantidade de sódio no sistema, estes íons de sulfatos precipitaram nas aberturas ou poros na matriz sob a forma de sulfato de sódio.

As diferenças de desempenho em testes de durabilidade, dependendo do ativador utilizado (NaOH ou silicato de sódio) são devidos, em parte, às variações estruturais no gel de sílico-aluminato alcalino formados como um resultado das diferentes relações de Si/Al induzidas no sistema, bem como a as quantidades maiores ou menores de fases (zeolítico) cristalinas na matriz. Sabe-se que a presença de silicatos solúveis na solução de ativação, geralmente, reduz o grau de cristalização silicoaluminato alcalina e retarda a cristalização zeólito (Engelhardt e Michel, 1987). Além disso, a presença de íons de silicato conduz à formação de estruturas mais compactas, com géis mais ricos em Si (Duxson et al. 2005; Fernández-Jiménez et al. 2006). Isto explicaria porque é mais elevada a resistência mecânica em argamassas ativados com uma solução de silicato de sódio do que com NaOH.

Li et al. (2005) indicaram que foi observado apenas um pequeno grau de retração em prismas de argamassas álcali-ativadas (derivada de metacaulim) imersos em 0,31mols de solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . No entanto, em condições semelhantes, prismas de argamassas de OPC exibiram uma grande expansão.

Ataques por sulfatos em concretos ou argamassas de base de cimento Portland é geralmente atribuído à formação de etringita expansiva ( $\text{AF}_t$ -fase) e gesso. Os íons de sulfato penetram nas argamassas e reagem com a portlandita  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para gerar o gesso. Com a presença de sulfatos o suficiente, o monossulfoaluminato metaestável transforma-se em etringita. Esta etringita em seguida absorve humidade, gerando expansão, da qual resulta em uma ruptura local da matriz. O gesso mais volumoso e a etringita formada como um resultado de ataque por sulfatos são a causa do

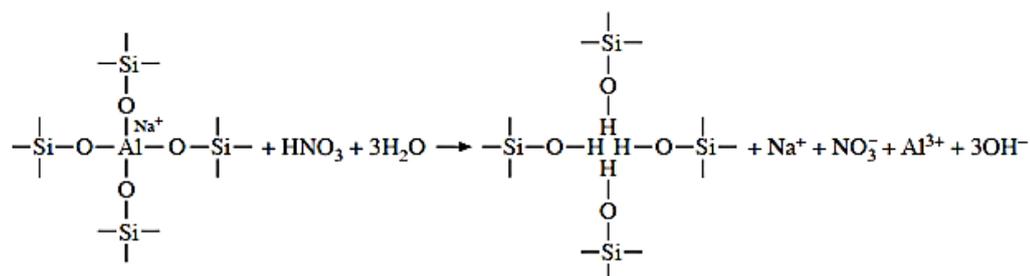
craqueamento, expansão e escamação (Taylor e Gollop 1997). Produtos álcali-ativados (ou geopoliméricos), em geral não contém  $\text{Ca(OH)}_2$  e nem monossulfoaluminato, uma vez que, esses produtos, são formados a partir de materiais de base que contêm pouco ou nenhum cálcio. Assim, quando estes materiais são expostos à uma solução de sulfato de sódio, não há crescimento de gesso e de etringita na matriz para causar a expansão, o que significa que argamassas álcali-ativadas não podem ser danificadas por ataques por sulfatos de acordo com estes mecanismos.

#### *2.12.1.2 Ataque ácido*

Uma propriedade interessante do cimento geopolimérico é a sua alta resistência ao meio ácido. A resistência de matérias álcali-ativados, à base de metacaulim ou cinzas volantes, ao ataque químico por ácidos, tais como ácido nítrico, sulfúrico, ou clorídrico, apresentou melhores resistências aos ácidos, quando comparados à cimentos ou argamassas de base de cimento Portland. Davidovits et al. (1999), por exemplo, indica que argamassas geopoliméricas à base de metacaulim mostrou perda de massa de apenas 7% quando as amostras foram imersas numa solução de 5% de ácido sulfúrico, durante 4 semanas. De acordo com Silverstrim et al. (1997), um argamassa álcali-ativada à base de cinzas volantes expostas a um volume de 70 % de ácido nítrico durante 3 meses manteve a sua microestrutura densa. Em 2001 Allahverdi e Skvara (2001) postulou que o mecanismo de corrosão de pastas endurecidas de cimento geopolimérico em solução de ácido nítrico envolve dois passos:

1. O primeiro passo envolve um processo de lixiviação em que os cátions alcalinos incluídos na estrutura de aluminossilicato para carregar-equilibrar o alumínio tetraédrico são trocados por íons  $\text{H}^+$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$  a partir de uma solução ácida. Isto ocorre juntamente com o ataque eletrofílico por prótons ácidos na estrutura de ligações Si-O-Al, resultando na ejeção de alumínio tetraédrico da estrutura aluminossilicato (Figura 9):

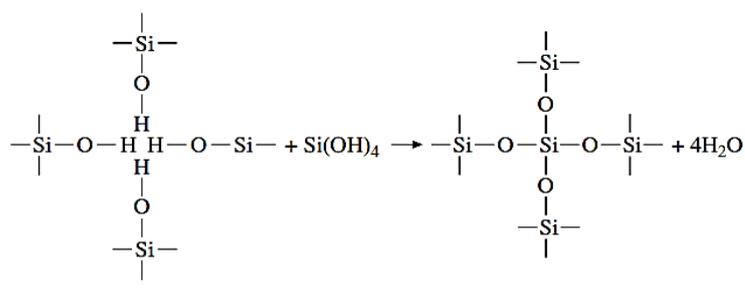
Figura 9 - Primeiro passo do mecanismo de corrosão de pastas endurecidas de cimento geopolimérico em solução de ácido nítrico.



Fonte: ALLAHVERDI e SKVARA (2001).

- No segundo passo as vagas de enquadramento são principalmente reocupadas por átomos de silício, resultando na formação de uma estrutura altamente silicosa imperfeita. O alumínio liberado, convertido em coordenação octaédrica, acumula principalmente no espaço infraestrutura (Figura 10).

Figura 10 - Segundo passo do mecanismo de corrosão de pastas endurecidas de cimento geopolimérico em solução de ácido nítrico.



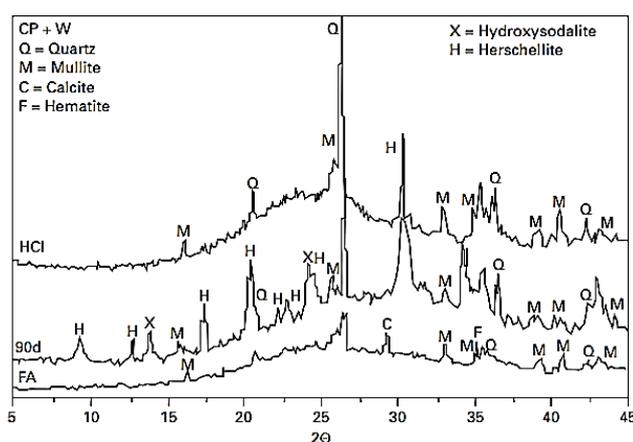
Fonte: ALLAHVERDI e SKVARA (2001).

Fernandez-Jimenez et al. (2007) estudou o comportamento de argamassas álcali-ativadas, à base de cinza volante, completamente submersas em solução de ácido clorídrico (0,1 N, pH = 1,0). Um exame visual das amostras expostas às soluções de ácido mostrou que enquanto as amostras de cinzas volantes ativadas alcalinamente, pareciam ser saudáveis após 90 dias, já as amostras de OPC foram severamente deteriorados após 56 dias de imersão, com uma mudança de cor visível e uma perda de massa em torno as bordas dos cubos. Os resultados de resistência à compressão obtidos mostraram que em argamassas de cinzas volantes ativadas com hidróxido de sódio (N) ou de soluções de silicato de sódio (W), apresentaram uma redução da resistência de 23% a 25%, ao passo que as argamassas de OPC,

apresentaram uma edição da resistência de quase o dobro, cerca de 47%. Este declínio em valores de resistência foi lado-a-lado com uma diminuição da massa das amostras: a perda de peso de 90 dias em argamassas feitas com cinzas volantes ativadas com solução de hidróxido de sódio, teve uma perda de massa de 2,5%, em comparação com 4,2% para a solução de cinzas volantes ativadas com silicato de sódio. Já a perda de massa das argamassas OPC foi de 9,8%.

Os resultados de DRX, neste caso revelou algumas mudanças na mineralogia de argamassas; em particular, os picos associados com as fases zeolíticas tendeu a desaparecer com o tempo. Na Figura 11 são apresentados os difratogramas das amostras de argamassas à base de cinzas volantes ativadas alcalinamente com solução de silicato de sódio e curado em laboratório durante 90 dias, e o mesmo material imerso em solução de HCl durante 90 dias. Ao mesmo tempo, observou-se a área do pico de halo amorfo parou de crescer. Em outras palavras, a solução de ataque, o HCl, também conduz a um processo de desaluminação semelhante ao que ocorre com ácido nítrico e solução de ácido sulfúrico. Isto reforça ainda mais a sugestão de que o mecanismo de interação entre os produtos de reação geopolimérica e a solução de ácido HCl, utilizada envolveu a substituição de cátions permutáveis (Na, K) com os íons de hidrogénio ou de hidrónio.

Figura 11 - Difratograma das argamassas álcali-ativadas à base de cinza volante.



Fonte: FERNANDEZ-JIMENEZ et al. (2007).

Em resumo, o mecanismo de ataque ácido é muito semelhante em todos os casos (Allahverdi e Skvara 2001; Bakharev 2005; Davidovits 1991 e Fernandez-Jimenez et al. 2007), e as pequenas diferenças entre uma investigação ou outra

depende de: a força do ácido selecionado, a concentração da solução, o tempo de exposição, bem como as características físico-químicas e composição mineralógica das amostras. Em geral, argamassas de cinza volante ativadas alcalinamente com uma solução de NaOH tem a melhor resistência a ácidos.

Os resultados apresentados indicaram que o cátion alcalino utilizado também desempenha um papel importante na determinação da resistência a ácidos. Tem sido relatado (Weldes e Lange 1969) que os silicatos contendo K geralmente exibem melhor resistência ao ácido sulfúrico ou dióxido de carbono, devido à tendência do Na para formar sais hidratados com estes ácidos, uma propriedade que o K não tem. No entanto, como matrizes contendo K têm um menor grau de cristalinidade, está prestes a ter uma resistência inerente inferior quando atacado por HCl (VAN JAARVELD e VAN DEVENTER, 1999).

#### *2.12.1.3 Resistência à corrosão do reforço de aço*

Em concreto de cimento Portland, a principal razão para a falha prematura das estruturas de concreto armado (RCS) é a corrosão do reforço. A este respeito, RCS estão sendo construídas, com reparos caros ou até mesmo demolição em um período muito curto de tempo, resultando em uma vida útil de 10 a 20 anos. Estes riscos são frequentemente associados a ambientes altamente agressivos, ou se originam do uso incorreto do RCS. A consequência disto é que aproximadamente 40-60% dos recursos na indústria da construção são dedicados à manutenção e reparos estrutural.

A importância econômica e social do setor da construção faz com que a falha RC (especialmente falha RCS), o principal desafio para a engenharia civil em nações desenvolvidas.

Considerando que a corrosão de reforço é a principal causa de falha RCS, a capacidade de argamassas e concretos álcali-ativados para passivar o reforço de aço é uma propriedade muito importante para garantir a durabilidade do RCS construído usando esses novos materiais. Existem poucos estudos sobre corrosão das armaduras em concretos geopoliméricos (ou álcali-ativados) disponíveis na literatura científica.

Miranda et al. (2005); Fernández-Jiménez et al. (2009) e Bastidas et al. (2008) mostraram que argamassas álcali-ativadas seriam capazes de passivar o reforço de

aço. Apesar de que a estabilidade do estado passivo em mudanças nas condições ambientais, seria fortemente influenciada pelo tipo de solução ativadora a ser utilizada.

#### *2.12.1.4 Reação álcali-sílica*

A reação álcali-sílica é um processo químico que envolve óxidos alcalinos, geralmente derivados dos álcalis do cimento, e certas formas de reações da sílica presentes no agregado (Swamy 1992). Este processo depende de alguns fatores, tais como: a presença de agregados potencialmente reativos, a existência de substâncias alcalinas na forma ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ), fases ricas em cálcio, umidade, e assim por diante. A ausência de qualquer destes fatores reduz ou pode mesmo impedir que o processo de reação álcali-sílica aconteça.

Argamassas de cinzas volantes álcali-ativadas têm um alto teor de metal alcalino, porém um teor muito baixo de cálcio (Ca). Por esta razão, com agregados potencialmente não-reativos, estes, normalmente utilizados para a fabricação do concreto de OPC, géis de silicato de sódio-cálcio expansivos, são suscetíveis de formar.

Gourley e Johnson (2005) indicam que qualquer reação álcali-sílica que é provável que ocorra em argamassas geopoliméricas, terá lugar durante o processo de polimerização e condensação, dissolução original, enquanto que o material ainda está em forma de gel. Tais reações são benéficas, uma vez que proporcionam ligações químicas entre a pasta agregada, que se acredita ter uma grande influência na resistência à tração substancial exibido pelos concretos e argamassas geopoliméricas.

García-Lodeiro et al. (2007) e Fernández-Jiménez et al. (2007) descobriram que argamassas álcali-ativadas com hidróxido de sódio ou solução de silicato de sódio, tiveram uma expansão com uma taxa inferior ao limite estipulado pela norma ASTM C1260-94, após 16 dias, menos de 0,1% de expansão. As amostras testadas pareciam ser saudáveis, sem fendas superficiais e sem produtos típicos. Foram detectados SEM/EDX – apenas o gel de alumínio-silicato de sódio (gel de N-A-S-H) e algumas zeólitas cristalinas eram visíveis.

Em sistemas baseados em cinzas volantes, os álcalis encontrados são capazes de interagir em duas reações competitivas. Na reação primária, eles são levados para

ativar o componente vítreo das cinzas e convertê-lo em um material cimentícios, ou até mesmo formar cristais de zeólita; mas ao mesmo tempo eles podem ser envolvido em uma segunda reação que ataca o agregado (GARCÍA-LODEIRO et al. (2007) e FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. 2007).

Nos sistemas de cinzas volantes ou metacaulim, a reação principal foi a ativação alcalina que levou à formação de um polímero inorgânico e algumas fases cristalinas zeolíticas do componente vítreo das cinzas originais. A reação álcali-agregado também é executado em paralelo com este processo. No entanto, devido à falta de cálcio nestes sistemas, o produto da reação álcali-agregado não é expansivo (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. 2007).

No entanto, em idades mais avançadas (180 dias), foi observada alguma expansão, independentemente do tipo de solução de ativação utilizada. Tal expansão foi, no entanto, menos intensa nas argamassas álcali-ativadas do que em argamassas OPC sob condições semelhantes. De acordo com os autores deste estudo das características intrínsecas do ensaio acelerado ASTM C1260-94 pode provocar uma sobreposição de dois efeitos que pode explicar esta expansão em idades mais avançadas:

- (i) **Formação de produtos expansivos por reação álcali-sílica (ASR)** - As condições severas do teste (amostras imersas numa solução de 1 mol de NaOH a uma temperatura de 85 °C) são conhecidos para acelerar substancialmente a formação de produtos expansivos ASR em sistemas de OPC. O mesmo pode ocorrer no material de cinzas volantes ativadas alcalinamente, de onde um produto ASR foi detectado, embora em pequenas quantidades;
- (ii) **Transformação zeolítica** - Após 180 dias de armazenamento em 1 mol de NaOH a uma temperatura de 85 °C, uma nova fase zeolítica foi detectada, especificamente analcima. Esta transformação zeólita se acredita ser a causa de uma certa quantidade de tensão, o que contribuiu para a expansão detectada (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. 2007).

A conclusão essencial desta pesquisa, foi que os aglomerantes (argamassas e concretos) formados pela ativação de cinzas volantes (sem adição de cimento

Portland) com uma solução alcalina são escassamente suscetíveis à reação álcali-silica expansiva. A expansão observada durante o teste acelerado é estendida muito além da sua duração padrão, e pode ser explicado pela combinação de dois efeitos: à reação álcali-silica e/ou crescimento zeólito (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. 2007).

A segunda hipótese, envolvendo crescimento zeólito, está de acordo com os resultados obtidos por Sindhunata et al. (2008), que estudaram o efeito de imersão em soluções alcalinas na estrutura de gel e de poros da rede do aglomerante álcali-ativado à base de cinza volante. Eles descobriram que a imersão em carbonato (pH ~11) ou soluções de hidróxido (pH > 14) resulta em muita pouca lixiviação de componentes estruturais (Si ou Al) a partir do gel álcali-ativado formado, e uma estrutura de gel mesoporoso praticamente inalterada.

A alcalinidade mais elevada, até uma razão molar do ativador alcalino, NaOH de 8 mols, causa mais danos à estrutura de gel, como espécies são lixiviados em solução e o colapso da rede de poros. Também se observou a cristalização, de pequenas quantidades de zeólitos do gel amorfa por raios-X. Os produtos zeolíticos são formados, em geral, os mesmos produtos que são observadas em materiais álcali-ativados curadas à temperatura elevada durante longos períodos de tempo, sugerindo que as reações que ocorrem durante a imersão alcalina são, em certa medida, uma continuação do processo de álcali-ativação inicial. No entanto, a imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  teve muito pouco efeito, devido ao transporte de massa predominantemente impedida, enquanto a imersão em água não conduz a um nível significativo de dissolução da estrutura (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. 2007).

#### *2.12.1.5 Resistencia ao fogo e à temperatura elevada*

Em relação ao desempenho dos aluminossilicatos álcali-ativados quando submetidos à temperatura elevada, diferentes autores estudaram esse comportamento e chegaram a um consenso geral, de que os materiais álcali-ativados apresentaram melhor resistência ao fogo do que as argamassas e concretos de cimento Portland.

Investigações anteriores por Davidovits et al. (1991, 1994, 1999) relataram boas propriedades de resistência ao calor de materiais preparados utilizando silicato de sódio, silicatos de potássio e metacaulim, apresentando estabilidade térmica de até

1200 °C à 1400 °C. Barbosa e MacKenzie (2003) mencionaram que com o aumento da quantidade de água e/ou silicato de sódio, na solução de ativação, pode causar uma redução na resistência térmica do material geopolimérico quando expostos a temperaturas elevadas. Materiais álcali-ativados com razão molar do "silicato de potássio" (Si/Al ~ 1), possuem uma estabilidade térmica muito alta, desta forma, se mantêm estáveis até uma faixa de temperatura entre 1300–1400 °C, e nesta investigação espécimes geopoliméricas experimentaram uma recristalização do feldspatos, leucite e kalsilite a 1000 °C.

Gourley e Johnson (2005) afirmaram que, como o material álcali-ativado possui uma estrutura de rede semelhante à de um vidro, ao contrário do OPC que é um hidrato, sua capacidade de resistir ao calor (e especificamente ao fogo) é muito melhorada. O volume absoluto de água contido na estrutura dos poros dos materiais álcali-ativados é baixo, e sua estrutura de poros ser contínua. Desta forma, os materiais álcali-ativados quando submetidos a temperaturas superiores aos 1000 °C se decompõe ao invés de liberar água em excesso ou desidratar até formar um "pó", como acontece com os materiais à base de OPC.

Krivenko e Kovalchuk (2007) mostraram a influência da composição química do material cimentante, condições de cura, algumas peculiaridades da microestrutura e propriedades de resistência à elevadas temperaturas. Dois componentes de aluminossilicatos diferentes foram estudados por estes autores: metacaulim e cinzas volantes. As principais conclusões deste trabalho foram:

- (i) A baixa temperatura (< 250 °C): o principal produto formado das reações é um gel amorfo-semicristalino de aluminossilicato (gel de N-A-S-H), com inclusões de alguns zeólitos cristalinos. A composição do gel e do tipo de zeólito, dependem das condições de cura, tipo e concentração do ativador, matérias-primas (metacaulim, cinzas volantes), etc. No inverso, quando estes materiais são expostos à temperaturas elevadas (750-1300 °C), são formados produtos feldspatóides cristalinos, cuja natureza só depende exclusivamente da temperatura de queima e da composição química inicial.
- (ii) A temperatura de cristalização do aluminossilicato anidro depende da

composição inicial, e o mais importante, do teor de álcalis na mistura. Normalmente em sistemas ricos em álcalis, os cristalitos aparecem em quantidades limitadas a 600 °C, enquanto que nas composições de baixa alcalinidade o processo de cristalização só começa a partir dos 1000 °C.

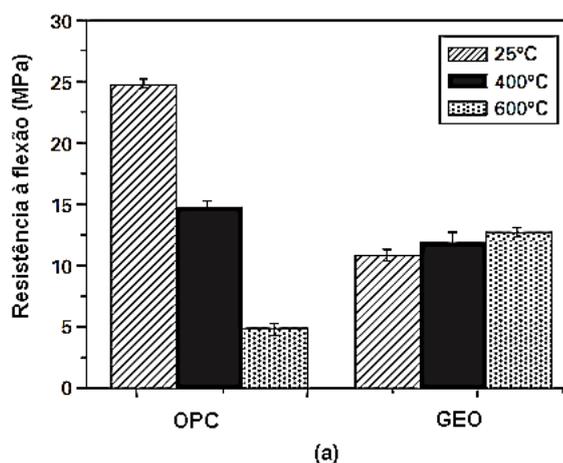
- (iii) Alguns processos de retração/expansão podem ocorrer durante o aquecimento a alta temperatura. Materiais com uma quantidade moderada (de 2,5% a 10%) de produtos semelhantes a zeólitos termoestáveis (isto é, analina, hidroxisodalite, etc), exibem uma retração reduzida após a queima. Essas fases são caracterizadas por uma desidratação leve e subsequente uma recristalização em aluminossilicatos alcalinos anidros estáveis, tais como nefelina e albite sem destruição da estrutura de aluminossilicato. Além disso, o processo de retração/expansão pode ser regulado através da seleção de uma composição ótima de mistura e da adição de material complementar resistente ao calor (por exemplo, argila refratária).

Outro fator que essas investigações listadas acima têm em comum é que cada um dos autores estudaram o material depois de terem sido submetidos a temperaturas elevadas, uma vez que as amostras tinham arrefecido. Fernandez-Jiménez et al. (2008) e Palomo et al. (2008) também estudaram o comportamento do material, quando submetido a uma carga e a temperaturas elevadas. Diferentes tipos de amostras prismáticas foram utilizados para determinar a resistência à flexão e à compressão (entre 25 °C e 600 °C) em uma máquina eletromecânica da marca Instron, instalada no interior de um forno. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 4 °C/min. Uma vez que a temperatura do alvo foi atingida, a amostra foi estabilizada durante 20 minutos, antes de realizar o teste. Além disso, em todos os casos, as amostras foram submetidas a uma pré-carga de 5 N durante o aquecimento para fixá-las de forma segura no dispositivo de teste.

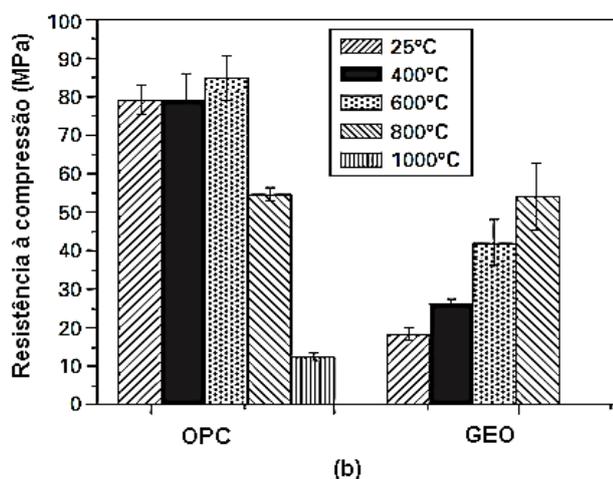
Na Figura 12, estão apresentados os resultados obtidos no ensaio de resistência à flexão e à compressão, para as amostras de OPC (sistema de referência) e para as amostras de materiais à base de cinzas volantes álcali-ativados com solução de NaOH (GEO). Observa-se que as amostras de cimento Portland exibiram uma elevada resistência à flexão e à compressão, quando em temperatura ambiente (25 °C), porem

estes valores foram diminuindo com o aumento da temperatura, sendo que a 600 °C, a resistência à flexão foi de apenas 20% do seu valor inicial. Esta diminuição foi mais visível no ensaio de resistência à flexão, isto devido à sua maior sensibilidade para a presença de defeitos ou danos induzidos no material. Por outro lado, a resistência à flexão do material álcali-ativado à base de cinzas volantes álcali-ativadas com NaOH, tiveram pouca variação com o aumento da temperatura. Enquanto a sua resistência à compressão, surpreendentemente, cresceu consideravelmente a temperaturas superiores a 400 °C (Figura 12).

Figura 12 – Resistência à flexão e à compressão de amostras submetidas à temperaturas elevadas.



(a) Resistencia à flexão (MPa).



(b) Resistencia à compressão (MPa).

Fonte: Palomo et al. (2008).

Palomo et al. (2008), mencionaram em seus estudos que aos 600 °C, as amostras de cimento Portland (cuja resistência à flexão diminuiu bruscamente com o aumento das temperaturas) apresentaram fissuras macroscópicas, e fragmentos de material foram encontrados no forno. Isto, em conjunto com os dados apresentados na Figura 12, explica a perda rápida de resistência à flexão dessas amostras a partir dos 400 °C. As amostras geopoliméricas, aos 600 °C mostraram uma matriz muito compacta, sem fissuras observadas. Porém, para temperaturas menores a 600 °C em testes de resistência à flexão, as amostras apresentaram um comportamento interessante, "pseudo-plástico". Aplicando uma pequena carga para os prismas (apenas 5N a fim de manter o prisma fixo ao dispositivo de teste), a uma temperatura de 600 °C é suficiente para provocar alguma deformação no sólido. Em tal caso, os prismas tornar-se quebradiços a partir dos 800 °C.

A formação de uma fase vítrea está prevista para ser responsável pelo comportamento plástico observado, ou seja, após cessada a tensão submetida a mostra não retorna à sua forma original, possivelmente, dando origem a um comportamento plástico local que inicialmente levaria à vedação de fissuras e poros. As partículas de cinzas volantes que não reagiram e os cristais de zeólitas formados tornara-se incorporado na matriz resultante, o que seria mais compacto. Que por sua vez aumentaria a área da seção transversal do material que é capaz de transmitir cargas. Conseqüentemente, apesar de uma possível queda na força intrínseca, a força macroscópica aumentaria como resultado desse aumento na área. Estes eventos também explicam a maior resistência observada nas temperaturas acima de 500-600 °C, como o material seria mais compacto e o tamanho das suas falhas menores. Ao mesmo tempo, estes processos seriam responsáveis pela a rápida deterioração do material acima dos 600 ° C, com a propagação de plasticidade em toda a amostra, o que, por conseguinte, apresentariam deformação, mesmo sob cargas muito baixas.

Os materiais geopoliméricos comparam-se favoravelmente com polímeros orgânicos, como eles não são inflamáveis, não libertam fumaça tóxica e têm muita baixa perda de peso de 5-12%, em comparação com 50-80% para nanocompósitos de polímeros resistentes ao fogo quando aquecido até 1000 °C (Bakharev 2006).

### *2.12.1.6 Resistência a ambiente extremo: ataque de geada.*

Para as pastas, argamassas e concretos de cimento Portland, a resistência ao congelamento e descongelamento depende principalmente do seu grau de saturação e do sistema de poros da pasta de cimento endurecido. Caso o concreto nunca for submetido à ambientes saturados, não há perigo de danos causados por congelamento e descongelamento Skvara (2007)

No que diz respeito ao comportamento de materiais álcali-ativados ao ataque de geada, os resultados disponíveis são contraditórios. Skvara (2007) indicou que materiais geopoliméricos à base em cinzas volantes possuem excelente resistência à geada. Para argamassas e concreto de cinzas volantes álcali-ativadas com silicato de sódio, a massa do corpo da amostra não se alterou em qualquer extensão prática durante os ciclos de congelação e descongelação, dos quais ocorreram num ambiente aquoso (isto é, sem desintegração das amostras). A resistência à compressão das amostras após os ciclos de congelamento foi inferior em comparação com os obtidos para as amostras após 28 dias sem o ciclo de congelamento e descongelamento. Nenhum defeito visível ou deformação pôde ser observado depois de 150 ciclos. No entanto, após os 150 ciclos de congelamento, os valores de resistência caíram para cerca de 70% da tensão medida em amostras não expostas realizada às condições ambientais durante o mesmo período de tempo.

Puertas et al. (2003) mostraram que o comportamento de argamassas à base de metacaulim álcali-ativadas com solução de NaOH, apresentaram piores efeitos do que as argamassas de cimento Portland, quando ambos os materiais foram expostos a 50 ciclos de congelamento/descongelamento. Resultados semelhantes foram obtidos para os testes molhado/seco. É provável que os diferentes resultados estejam relacionados com as diferenças nas microestruturas dos materiais. A porosidade e o tamanho de poro tem uma influência significativa na resistência à geada, como a concentração e o tipo de ativador, o tempo e temperatura de cura têm uma grande influência sobre a microestrutura dos materiais, em qualquer caso, mais estudos de materiais álcali-ativados em relação a resistência à geada são necessários no futuro para permitir que os mecanismos apresentados sejam melhor compreendidos.

### 2.12.2 Métodos de avaliação da resistência ao fogo dos materiais

Sabe-se que os incêndios podem ser modelados por expressões que relacionam o tempo de duração do incêndio com o crescimento da temperatura dos gases quentes do compartimento.

Rocha, (2017), afirma que os ensaios relativos à resistência ao fogo foram padronizados a fim de se estabelecer uma comparação quanto à resistência ao fogo de diversos materiais estruturais. Como não se pode reproduzir um incêndio real, pois o mesmo difere quanto ao cenário de incêndio, curvas-padrão foram desenvolvidas para qualificar incêndios padronizados e são representados por equações ou tabelas, de aplicação direta e generalizada.

Para a realização do ensaio de resistência ao fogo a partir da curva de incêndio-padrão, um corpo de prova é colocado em uma mufla e submetido a um aquecimento determinado pela curva. Todavia, a precisão dos ensaios realizados em laboratório é sensível aos métodos e aos equipamentos empregados. Além disso, os ensaios baseados na curva de incêndio-padrão são realizados com elementos isolados e não em elementos reais, o que impossibilita reproduzir a natureza e a magnitude das restrições e continuidades providas pelos elementos adjacentes (ROCHA, 2017).

Segundo Silva (2001) os ensaios que se baseiam em um incêndio real devem ser realizados em compartimentos com aberturas, tendo em vista os princípios de isolamento térmico, estanqueidade e de resistência dos elementos de vedação. Este modelo de incêndio também denominado de incêndio natural compartimentado. A curva temperatura-tempo de incêndios naturais sofre alteração para cada situação, sendo muito difícil de ser estabelecida, pois depende do tipo, quantidade e distribuição da carga de incêndio, do grau de ventilação do ambiente em chamas e do tipo e espessura dos elementos de vedação no compartimento.

#### 2.12.2.1 Incêndio padronizado

A curva mais utilizada para representar um incêndio teórico e avaliar a resistência ao fogo de estruturas é a curva-padrão "temperatura-tempo", que obedece à seguinte Equação 1:

$$T - T_0 = 345 \log_{10} (8t+1)$$

Equação 1

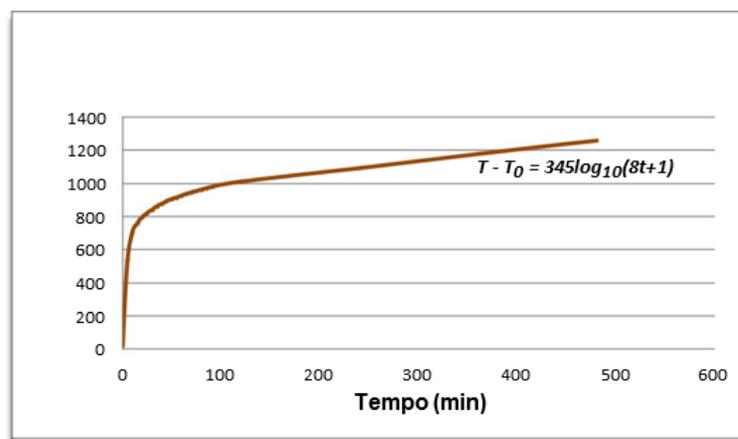
Onde,

T = temperatura do forno em °C no instante "t";

T<sub>0</sub> = temperatura inicial do forno em °C (10 °C ≤ T<sub>0</sub> ≤ 40 °C); t = tempo em minutos, a contar do início do ensaio.

A curva da Figura 13 é internacionalmente reconhecida e padronizada pela International Standard Organization (ISO 834-1, 1999) e é a mesma prescrita pela NBR 5628 (ABNT, 2001).

Figura 13 - Curva temperatura-tempo para incêndio-padrão.



Fonte: (ISO 834-1, 1999).

Esta curva prescreve a temperatura dos gases em função do tempo e é adotada para a realização de ensaios em fornos para representar um incêndio típico. Durante os primeiros 30 minutos, o acréscimo de temperatura é equivalente a uma taxa média de 27,4 °C/min. Esta curva contempla somente o período de crescimento e alastramento do incêndio, sem representar a período de resfriamento.

As curvas são utilizadas para comparação de resistência ao fogo entre materiais similares e não possuem a intenção de determinar a resistência em caso de um incêndio real. Seus resultados são indicadores qualitativos de resistência em função da severidade do aquecimento.

A discrepância entre incêndios naturais e incêndios nominais, que utilizam a curva incêndio-padrão, é maior para requerimento de resistência superior a 90 min, em que a margem de segurança é geralmente aumentada, embora a taxa de

aquecimento na fase inicial do incêndio seja maior nos incêndios naturais do que nos simulados (ANDERBERG, 2003).

#### *2.12.2.2 Resistência ao fogo*

A resistência ao fogo de uma estrutura ou de seus elementos define-se como o intervalo de tempo em que a estrutura consegue assegurar, face à combinação de ações em que figura a ação do fogo, uma suficiente capacidade resistente e, se for o caso, também de compartimentação (LNEC, 1990).

Segundo Khoury (2004), os incêndios causam nos elementos estruturais uma exposição ao calor e, conseqüentemente, um aumento de sua temperatura, levando a expansões térmicas dos seus materiais constituintes, evaporação da sua umidade, aumento de sua poro-pressão interna e degradação de suas propriedades mecânicas.

De acordo com Fakury et al. (2002), a temperatura máxima que os incêndios alcançam em edificações está entre 500 °C e 1200 °C, sendo o tempo de aquecimento de 10 a 40 minutos, dependendo da área de ventilação, geometria do compartimento incendiado e quantidade de material combustível. Em relação à duração do fogo, a mesma pode levar de alguns minutos até poucas horas.

Para fins de projeto de estruturas, as mesmas são dimensionadas para resistirem a elevadas temperaturas durante um tempo mínimo a uma ação padronizada. Este tempo é denominado de Tempo Requerido de Resistência ao Fogo (TRRF) e, de acordo com a NBR 14432 (ABNT, 2000), é o tempo mínimo em que um elemento construtivo deve resistir a altas temperaturas quando sujeito a um incêndio-padrão. A Tabela 3 apresenta o TRRF recomendado para algumas ocupações/usos e altura das edificações.

Tabela 3 - Tempo Requerido de Resistência ao Fogo (TRRF), em minutos.

<b>Altura da edificação</b>					
<b>Ocupação/Uso</b>	<b><math>h \leq 6 \text{ m}</math></b>	<b><math>6 \text{ m} \leq h \leq 12 \text{ m}</math></b>	<b><math>12 \text{ m} \leq h \leq 23 \text{ m}</math></b>	<b><math>23 \text{ m} \leq h \leq 30 \text{ m}</math></b>	<b><math>h &gt; 30 \text{ m}</math></b>
<b>TRRF (min)</b>					
Residencial	30	30	60	90	120
Hospedagem	30	60	60	90	120
Supermercado	60	60	60	90	120
Escritório	30	60	60	90	120
Shopping	60	60	60	90	120
Escola	30	30	60	90	120
Hospital	30	60	60	90	120
Igreja	60	60	60	90	120
Industrial	60	60	90	120	120
Depósitos	60	60	90	120	120

Fonte: Adaptado da NBR 14432 (ABNT, 2000).

Quando a tabela sugere uma resistência ao fogo de 30 minutos, significa que a estrutura deve permanecer estável quando a atmosfera ao seu redor estiver a aproximadamente 820 °C, 1 hora significa 930 °C e 2 horas 1030 °C. Quanto maior o tempo requerido de resistência ao fogo, maior a temperatura que a estrutura deve resistir. É possível perceber que nas situações em que o risco à vida humana é considerado maior, mais rigorosa se torna a norma e maior é o TRRF recomendado.

Logo, por resistência ao fogo entende-se a propriedade que o elemento estrutural possui de resistir à ação do fogo durante um período determinado de tempo garantindo o mínimo de segurança estrutural, estanqueidade e isolamento. Seguindo os mesmos princípios dos elementos estruturais, as estruturas reforçadas também devem se manter íntegras durante todo o tempo requerido de resistência ao fogo.

Por conta das diversas aplicações de materiais álcali-ativados citadas nesta revisão, o estudo complementar do desempenho desses materiais em temperatura

elevadas é fundamental, pois assim como os elementos estruturais, eles devem se manter estanques e suportar um eventual incêndio.

### 2.12.2.3 Resistência ao fogo de aglomerantes álcali-ativados

Krivenko e Guziy (2007), analisaram o comportamento ao fogo de aglomerantes ativados alcalinamente, concluindo pelo seu bom desempenho neste ensaio. De tal forma que sugerem que este material é indicado para utilização em obras para as quais o incêndio seja especialmente gravoso, como túneis e edifícios altos.

Perná et al. (2007), analisaram a possibilidade da utilização de aglomerantes ativados alcalinamente como materiais anti-fogo. De acordo com as normas da República Checa, um material apresenta comportamento anti-fogo se na face oposta à ação do fogo a temperatura não exceder 120 °C. Nos ensaios realizados essa temperatura só foi atingida ao fim de aproximadamente 120 minutos, o que confirma o bom desempenho deste material (Figura 14).

Figura 14 - Placas obtidas por ativação alcalina sujeitas a fase térmica.



Fonte: PERNÁ et al. (2007).

### 2.12.2.4 Resistência ao gelo-degelo

Dolezal et al. (2007), observaram a perda de 30% da resistência de pastas e argamassas obtidas pela ativação de cinzas volantes, após 150 ciclos de gelo-degelo. Outros autores (Bortnovsky et al. 2007), analisaram a resistência de pastas obtidas pela ativação de escórias e resíduos de xisto, quando submetidos a ciclos de gelo-

degelo, apresentando aqueles um bom desempenho mecânico mesmo após 100 ciclos.

Contudo, Fernandez-Jimenez e Palomo (2009), salientam que este desempenho não é linear, referindo que há casos na literatura de aglomerantes ativados alcalinamente que apresentam um baixo desempenho quando submetidos a ciclos de gelo/degelo. A explicação para isso tem que ver com a porosidade e a microestrutura do aglomerante testado, a qual condiciona a resistência aos ciclos de gelo/degelo.

## 2.13 REPARO ESTRUTURAL

Nos últimos anos, o mercado mundial de reparo e proteção de estruturas de concreto armado vem crescendo, o que demonstra de forma indireta que os custos econômicos e sociais da recuperação desse sistema estão cada vez mais presentes nas economias dos países tanto desenvolvidos quanto em desenvolvimento (GROCHOSK e HELENE, 2008).

Desta forma, em muitas edificações, problemas estruturais costumam aparecer antes de seus 50 anos de vida. Este, em geral, é o prazo mínimo de vida útil de projeto estabelecido pela NBR 15.575:2013 –. Correntemente esses problemas estão associados à carência de boas técnicas durante a execução da obra, aliados à falta de manutenção preventiva e acompanhamento periódico dos sistemas construtivos por profissionais especializados.

Segundo Mehta e Monteiro (2008), para avaliar o dano em uma estrutura de concreto é necessário conhecer a origem, o mecanismo e a causa do problema manifestado. Sendo 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 físicos, mecânicos e químicos, podem afetar o concreto e/ou a armadura.

Desta forma, com a finalidade de corrigir esses danos que afetam o desempenho e a durabilidade da edificação, comprometendo assim a sua vida útil, são realizados reparos e reforços nos elementos estruturais. Hassan et al. (2001) afirma que reparar uma estrutura de concreto consiste em remover a parte deteriorada do concreto e restabelecê-lo com o uso de um material de reparo. Já Andrade (1992), diz que 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.

Na retirada do concreto deteriorado ou contaminado, deve-se cuidar para que o contorno das aberturas seja bem definido e suas faces laterais apresentem ângulos que favoreçam a aderência, facilitem a aplicação e garantam a espessura mínima do material de reparo explica. Em qualquer caso, a superfície do concreto velho que entrará em contato com o material de reparo deverá ser apicoada para a retirada da nata de cimento superficial. Essa superfície deverá estar seca ou úmida (saturada com superfície seca), em função do material a ser utilizado (PIANCASTELLI, 1997).

Dentre os reparos mais comuns destaca-se os descritos no Quadro 2.

Quadro 2 - Reparos mais comuns.

<b>Tipos de Reparo</b>	<b>Para que servem</b>
Reparos superficiais	São aqueles que não ultrapassam a espessura da camada de cobrimento das armaduras. “Eles são exigidos em função de disgregações, desagregações, segregações, porosidades ou contaminações que atingem o concreto de cobrimento das armaduras”, explica.
Reparos profundos	Referem-se àquelas cujas profundidades ultrapassam a camada de cobrimento das armaduras. “Esse tipo de reparo geralmente surge devido à ocorrência de segregações, ninhos, ou presença de corpos estranhos ao concreto”, acrescenta.
Reparos superficiais de grandes áreas	São feitos em função de disgregações, desagregações, segregações, erosões, desgastes, contaminações ou calcinações que atingem grandes áreas do concreto de cobrimento das armaduras.
Reparos devidos à corrosão de armaduras	Exigem análise do funcionamento do sistema de proteção do aço dentro da massa de concreto. “Para tanto, é necessário verificar as relações existentes entre o pH do concreto e o potencial de corrosão (potencial eletroquímico) do aço. Essas relações foram estudadas por Pourbaix e são mostradas no diagrama que leva o seu nome”, indica.

Fonte: Adaptado de Helene (1992).

Apesar de já existir várias técnicas e tipos de materiais de reparo que podem ser empregados, a determinação 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).

Contudo, ainda existe uma limitação de documentos onde se exponha de uma forma integrada toda a informação necessária para a realização de um projeto de reparação/reforço de uma estrutura de concreto armado, o que dificulta o sucesso dos reparos estruturais (CUSSON e MAILVAGANAM, 1996). Em especial, no Brasil, outro fator que prejudica o controle dos sistemas de reparo é a falta de normas técnicas que trate das limitações, especificações, requisitos, tipos de materiais a serem empregados e das técnicas e procedimento a serem utilizados para cada necessidade específica de intervenção estrutural.

Cabe ressaltar que somente após uma inspeção realizada a uma estrutura de concreto é possível avaliar o seu estado de deterioração e concluir acerca da necessidade de reparação e/ou reforço da mesma. Existem várias técnicas de proteção ou reparação de estruturas de concreto as quais se aplicam consoante os objetivos que se pretendam alcançar com a intervenção (SARAIVA, 2007).

A este propósito o Comité Técnico CEN/TC 104 Europeu produziu a norma EN1504 a qual define os princípios de proteção e reparação de estruturas de concreto armado danificadas.

As várias técnicas descritas na norma EN1504 agrupam-se de acordo com o objeto da intervenção. Desta forma, existem técnicas de proteção superficial do concreto, técnicas de prevenção da corrosão e técnicas de reparação de concreto deteriorado.

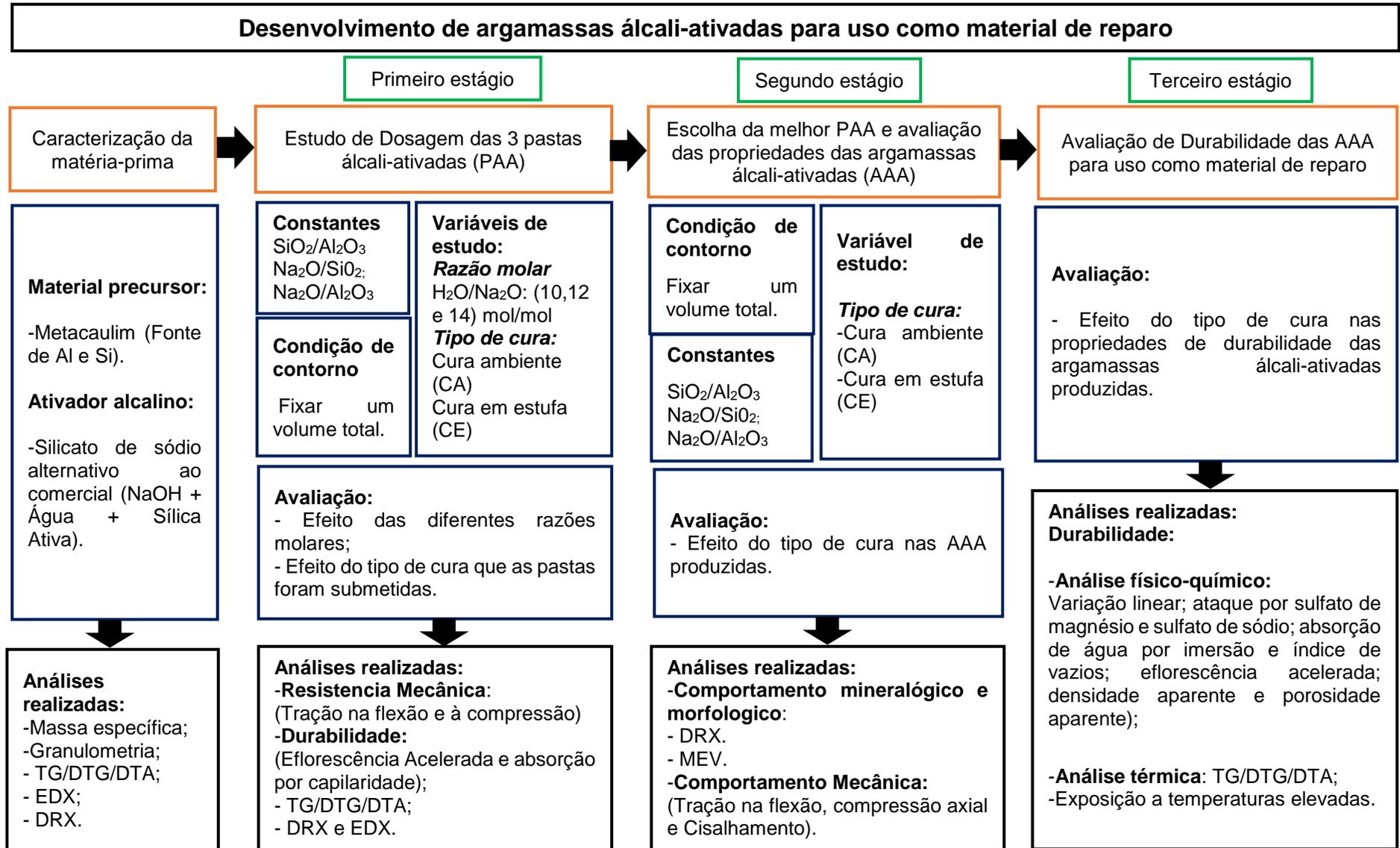
### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo será apresentado o programa experimental utilizado nessa pesquisa, cujo objetivo principal, foi de avaliar a durabilidade de argamassas à base de aglomerante álcali-ativado que seja adequada para aplicação em reparos de elementos estruturais.

Na Figura 15 está detalhado o fluxograma do programa experimental que foi desenvolvido na presente pesquisa.

Os ensaios foram desenvolvidas no Laboratório de Engenharia Civil (LABOTEC I), da Universidade Estadual de Feira de Santana – UEFS, no Laboratório Multiusuário - LABMULTI do CIENAM da UFBA, no Laboratório de Construção e Estruturas – Timoshenko, no Centro Tecnológico das Argamassas (CETA), e no Laboratório de Geotecnia Ambiental (GEOAMB), da Escola Politécnica da UFBA .

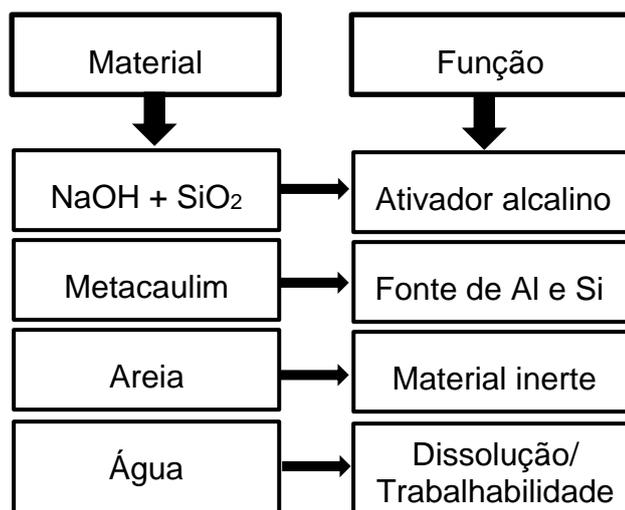
Figura 15 - Fluxograma do Programa Experimental.



### 3.1 MATERIAIS

Foram empregados nesta pesquisa: o hidróxido de sódio, o metacaulim, sílica ativa, areia e água. A Figura 16 mostra as funções principais de cada material nas misturas.

Figura 16 - Material com sua respectiva função nas misturas.



Fonte: A autora.

#### 3.1.1 Hidróxido de sódio

Utilizou-se o hidróxido de sódio em escamas da marca BRENNTAG (Figura 17). Ele é utilizado na produção da solução alcalina ativadora, necessária para o processo de álcali-ativação.

Para a aquisição do hidróxido de sódio, não houve nenhum tipo específico de restrição ou de controle. Apenas faz-se necessário utilizar luvas e óculos de proteção para manuseá-lo, uma vez que este é um material altamente alcalino.

Figura 17 - Hidróxido de sódio em escamas.



Fonte: A autora.

### 3.1.2 Água

A água potável utilizada, foi fornecida pela rede de abastecimento de água, a Empresa Bahiana de Saneamento (EMBASA), para a produção da solução alcalina ativadora e para conferir trabalhabilidade às pastas e argamassas.

### 3.1.3 Sílica Ativa

Foi utilizada a sílica ativa granulada da empresa IMPERTUDO (Figura 18). Ela foi empregada como fonte complementar de Si na produção da solução alcalina ativadora, o silicato de sódio.

Figura 18 - Sílica ativa.

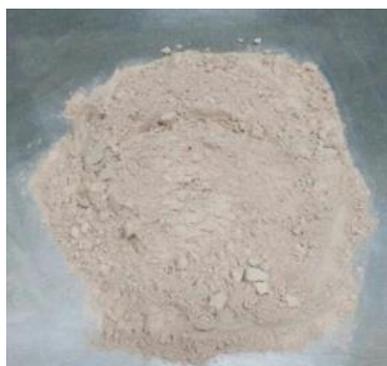


Fonte: A autora.

### 3.1.4 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. O metacaulim ou metacaulinita é produto da calcinação de rocha calcária e é empregado como principal precursor de aluminossilicato (Figura 19).

Figura 19 - Amostra de Metacaulim HP ULTRA do fabricante Metacaulim do Brasil.



Fonte: A autora.

### 3.1.5 Agregado miúdo

Para a produção da argamassa álcali-ativada, foi adicionado à pasta álcali-ativada, o agregado miúdo disponível em loja de materiais de construção da cidade de Salvador, após secagem ao ar Figura 20.

Figura 20 – Agregado miúdo.



Fonte: A autora.

Desta forma, para a obtenção do aglomerante álcali-ativado, foram utilizados: como material precursor e fonte de alumina e sílica, o metacaulim, como solução ativadora alcalina, o hidróxido de sódio (NaOH), a sílica ativa e água potável. Esta, para proporcionar a consistência e trabalhabilidade à mistura obtida.

E para a produção da argamassa de reparo álcali-ativada, foi adicionado à pasta álcali-ativada, o agregado miúdo, disponível na região metropolitana de Salvador – BA.

### 3.2 MÉTODO

Na Tabela 4, está exposto todos os ensaios que foram realizados no desenvolvimento dessa pesquisa, cujo objetivo principal, foi de desenvolver e avaliar a durabilidade, de argamassas álcali-ativadas para uso como material de reparo.

Tabela 4 - Resumo das técnicas e equipamentos utilizados nessa pesquisa.

Técnica	Objetivo	Equipamento/ Laboratório	Observações	Estágio
<b>Caracterização do agregado miúdo</b>				
Composição granulométrica	Determinar a distribuição do tamanho de partículas do agregado miúdo utilizado na pesquisa.	Conjunto de peneiras de abertura da série normal e intermediária/CETA/UFBA.	Ensaio realizado segundo a NBR NM 248 (ABNT, 2003)	-
Teor de material pulverulento	Determinar a porcentagem de material pulverulento presente no agregado miúdo	Peneira de abertura de 75 micrometros, estufa, balança de precisão/CETA/UFBA.	Ensaio realizado segundo a NBR NM 46 (ABNT,2003)	-
<b>Massa específica e granulometria da sílica ativa e do metacaulim</b>				
Picnometria a Gás	Determinação da massa específica dos materiais	Micromeritics AccuPyc II 1340 LABMULTI/UFBA	Gás Hélio. A massa específica é calculada automaticamente pelo aparelho, através da relação entre a massa do sólido (dado de entrada) e o volume obtido (calculado).	-
Granulometria à laser	Analisar a distribuição granulométrica das matérias-primas.	Malvern Mastersizer 2000/ Labest/ UFRJ	Pumpspeed: 2000 Time Ultrassom: 1min	-
<b>Dosagem</b>				
Dosagem das pastas e argamassas álcali-ativadas	Apresentar o método de dosagem desenvolvido para a obtenção das pastas e argamassas álcali-ativadas	Misturas experimentais, apresentados na literatura e nos estudos de Matos, (2018).	Foi necessário definir os critérios de dosagem e as razões molares usuais, a fim de, alcançar o objetivo do estudo.	-
<b>Tipos de Cura</b>				
Cura ambiente (CA) e Cura em estufa (CE)	Avaliar a influência da temperatura de cura nas propriedades das pastas e argamassas álcali-ativadas	Estufa; Timoshenko/UFBA	As amostras de CA e CE, foram revestidas com plástico PVC, para evitar a perda brusca de água As amostras de CE, foram levadas para a estufa em temperatura fixa de 55 °C, durante as primeiras 24 horas após moldagem.	Primeiro, Segundo, Terceiro.

Técnica	Objetivo	Equipamento/ Laboratório	Observações	Estágio
<b>Análises térmicas</b>				
Análises térmicas (TG/DTG e DTA)	<p>TG - Mede a variação da perda de massa ao longo do incremento de temperatura.</p> <p>DTG – Permite a identificação dos picos de perda de massa, que podem ser relacionados a um composto.</p> <p>DTA – Permite o registro dos fenômenos térmicos que estão ocorrendo na amostra (reação exotérmica ou reação endotérmica).</p>	DTG 60H da Shimadzu LABMULTI/UFBA.	Para o ensaio, utilizou-se cerca de 10mg 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.	Primeiro; Terceiro.
<b>Composição química</b>				
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 LABMULTI/UFBA	Fonte de radiação de ródio.	Primeiro;
<b>Composição mineralógica</b>				
Difração de Raio X (DRX)	Análise cristalográfica qualitativa da matéria-prima. Permite a identificação das fases mineralógicas dos precursores.	XRD-6000 Shimadzu/LABMULTI/UFBA	Radiação CuK $\alpha$ gerada a 40 kV, corrente de 30 mA, monocromador de grafite, 1.4– 50° 2 $\theta$ , taxa de 2°min <sup>-1</sup>	Primeiro; Segundo.
<b>Morfologia</b>				
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Permite analisar o material em micrômetros, com isso é possível adquirir informações topográficas, bem como, descrições físicas e mecânicas da microestrutura de materiais cristalinos e amorfos.	Equipamento modelo S-3400N Hitachi/LABMULTI/UFBA.	As microscopias eletrônicas realizadas nas amostras, tiveram aumentos de 500x, 1000x e 2000x.	Terceiro.
<b>Comportamento mecânico</b>				
Cisalhamento	Analisar a interação que ocorre entre os carregamentos atuantes nas estruturas de concretos e alvenaria. Das quais geram esforços de compressão que, associados às deformações no sistema de revestimento, podem gerar tensões secundárias de cisalhamento no próprio revestimento.	Prensa Instron HDX 1000 - Timoshenko / UFBA.	Adaptado de Gonçalves et al. 2013.	Segundo.
Resistência à tração na flexão e à compressão	Avaliar a resistência à tração na flexão e à compressão das pastas e argamassas álcali-ativadas.	Prensa Instron HDX 1000 - Timoshenko / UFBA.	Realizado conforma a NBR 13279 (ABNT, 2005).	Primeiro; Segundo.

Técnica	Objetivo	Equipamento/ Laboratório	Observações	Estágio
<b>Durabilidade</b>				
Absorção por capilaridade	Indica o grau de dificuldade encontrado por um fluido para acessar os vazios capilares existentes no corpo em análise, configurando-se num importante mecanismo de transporte de substâncias potencialmente nocivas às estruturas, do ponto de vista da durabilidade.	Timoshenko/ UFBA	Seguiu o procedimento de ensaio descrito na NBR 9779 (ABNT, 2012).	Primeiro.
Densidade e porosidade aparente	Em decorrência da existência de poros nos materiais polimérico, dos quais interferem na densidade desses materiais, devendo-se então levar em consideração o estudo desses fatores, a fim de, garantir a durabilidade desses materiais.	Timoshenko/ UFBA e CETA/ UFBA	Fundamentaram-se no princípio de Arquimedes.	Terceiro.
Eflorescência acelerada	A eflorescência é formada pelo sódio disponível que reage com o CO <sub>2</sub> do ar, sendo um processo mais comum na pasta alcali-ativada curada em temperatura ambiente. Logo, o objetivo foi de verificar qualitativamente o desenvolvimento de eflorescência nas amostras produzidas.	Timoshenko/ UFBA	Adaptado de Geraldo (2016).	Primeiro; Terceiro.
Retração	É importante o controle da retração em materiais alcali-ativados, uma vez que, esta propriedade é determinante para o seu devido uso, já que ela pode causar fissuração e danos às peças executadas com esse tipo de material. Garantindo assim, a durabilidade da estrutura.	Relógio comparador, com precisão de 0,001mm.  LABOTEC I / UEFS	Foi utilizado o ensaio normatizado NBR 15261 (ABNT, 2005).	Terceiro.
Absorção de água por imersão e índice de vazios	Este ensaio permite determinar, o volume de poros permeáveis, não diferenciando os tipos de poros existentes. Parâmetro importante para garantir a durabilidade do material alcali-ativado.	Timoshenko / UFBA	Realizado conforme os procedimentos de ensaios estabelecido na NBR 9778 (ABNT, 2005)	Terceiro.
Ataque por sulfato de sódio	Determinar a variação dimensional de barras de argamassa expostas à solução de sulfato de sódio.	Timoshenko / UFBA  LABOTEC I / UEFS	Realizado conforme a NBR 13583 (ABNT, 2014).	Terceiro.

Técnica	Objetivo	Equipamento/ Laboratório	Observações	Estágio
<b>Durabilidade</b>				
Ataque por de sulfato de magnésio	Determinar a variação dimensional de barras de argamassa expostas à solução de sulfato de magnésio.	Timoshenko / UFBA LABOTEC I / UEFS	Realizado conforme a NBR 13583 (ABNT, 2014).	Terceiro.
Método de exposição à elevadas temperaturas	Avaliar o comportamento mecânico residual e variação de densidade das argamassas álcali-ativadas, quando submetidas a elevadas temperaturas.	Prensa Instron HDX 1000 - Timoshenko / UFBA Mufła GEOAMB/UFBA	Adaptado de Rocha (2017).	Terceiro.

Fonte: A autora.

### 3.2.1 Métodos de ensaios realizados na pesquisa

Para alcançar o objetivo principal da presente pesquisa, foi necessária a realização de diversos ensaios para avaliar as propriedades físico-química e mineralógica, de toda a matéria-prima utilizada, assim como a avaliação do comportamento mecânico, de durabilidade, físico-químico, mineralógico e morfológicos das pastas e argamassas álcali-ativada para uso como material de reparo. Desta forma, serão apresentados todos os métodos de ensaios realizados no presente estudo.

#### 3.2.1.1 Caracterização do agregado miúdo

##### 3.2.1.1.1 Composição granulométrica

Os agregados para argamassas e concretos dividem-se segundo tamanho de grãos em agregado miúdo e agregado graúdo, cuja separação, dada pela peneira de malha 4,75 mm, e definição são praticamente um consenso na literatura. A definição apresentada tem por base a NBR 7211:2005, da qual:

- Agregado miúdo: agregado cujos grãos passam pela peneira de malha 4,75mm e ficam retidos na malha de 0,15 mm em ensaio de peneiramento.

Segundo a NBR 7211:2005 a composição granulométrica pode ser definida como sendo a distribuição do tamanho de partículas de determinado agregado, sendo usualmente expressa em termos de porcentagens acumuladas das frações retidas ou

passantes em uma dada série de aberturas de peneiras, ou ainda, de porcentagens entre certos intervalos de aberturas.

Assim, a composição granulométrica de um agregado é determinada por meio de peneiramento de uma amostra representativa em uma sequência de peneiras dispostas da maior abertura em cima para a menor abertura em baixo (Figura 21).

Figura 21 - Conjunto de peneiras de abertura da série normal e intermediária.



Fonte: A autora.

O ensaio de peneiramento deve ser realizado de acordo com a NBR NM 248 (ABNT, 2003), que apresenta algumas recomendações, como por exemplo, a quantidade mínima da amostra que deve ser ensaiada de acordo com a dimensão máxima característica do agregado e quantidade limite de material que pode ficar sobre cada peneira. Esta quantidade é limitada, a fim de, evitar que o excesso de material provoque obstrução da malha, impedindo que grãos menores passem. Vale ressaltar que o peneiramento deve ser realizado com a amostra seca para evitar o entupimento das peneiras com material úmido e os torrões devem ser desfeitos para evitar sua retenção em peneiras de malha maior que os grãos que os compõem.

A determinação da composição granulométrica do agregado miúdo, foi realizado no Centro Tecnológico das Argamassas (CETA), através do ensaio normatizado pela NBR NM 248 (ABNT, 2003).

#### 3.2.1.1.2 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 um agregado com alto teor de material pulverulento deve ser evitado, uma vez que,

irá demandar muita água de amassamento (reduzindo a resistência), e que está associado ao aparecimento de fissuras mapeadas no estado endurecido. Este ensaio foi realizado no Centro Tecnológico das Argamassas (CETA).

A NBR NM 46 (ABNT,2003), estabelece que para realizar este ensaio é necessária uma amostra de 500 g de agregado miúdo seco, peneira de abertura de 75 micrometros, estufa, balança de precisão e água corrente. Deve-se colocar a amostra sobre a peneira e lavá-la utilizando água corrente e um agente dispersor, quando necessário. Essa operação deve ser feita até que a água que passa através da peneira esteja translúcida. Feito isso, deve-se secar o material que ficou retido na peneira e pesar em balança de precisão. Conhecendo esta massa e massa inicial da amostra, antes do peneiramento, calcula-se a diferença entre elas e o teor de material pulverulento que é dado pela razão entre esta diferença e a massa inicial. Esta norma prevê que o ensaio deve ser realizado em duplicata.

### *3.2.1.2 Massa específica e granulometria da sílica ativa e do metacaulim*

#### 3.2.1.2.1 Massa específica

As medidas de massa específica do metacaulim e da sílica ativa, foram realizadas no Laboratório Multiusuário - LABMULTI do CIENAM/UFBA, utilizando um picnômetro a gás (gás hélio), modelo Micromeritics AccuPyc II 1340.

O picnômetro a gás determina o volume real de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido. Normalmente utiliza-se hélio porque este gás, além de inerte, penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo, assim, determinar o volume do sólido com mais rigor. O picnômetro de gás hélio é constituído por duas câmaras de volumes conhecidos (por calibração prévia): a câmara onde se coloca a amostra e a câmara de expansão, ligadas por uma válvula (válvula de expansão) (Figura 22).

Figura 22- Picnômetro para medição da massa específica.



Fonte: A autora.

Antes de iniciar a análise, a amostra é seca por 15 minutos a 150 °C. Posteriormente é colocada na respectiva câmara e submetida a um processo de degaseificação que consiste em ciclos de purgas com hélio (total de dez ciclos), e para remoção de impurezas e umidade que eventualmente possa conter. Depois de levado todo o sistema à pressão atmosférica, isola-se automaticamente a câmara de expansão, fechando a válvula de expansão e pressuriza-se a câmara que contém a amostra até uma pressão  $P_1$  (cerca de 19 psi). Seguidamente, a válvula de expansão é aberta e, em consequência, ocorre um abaixamento de pressão para  $P_2$ . Admitindo comportamento ideal do gás hélio, o volume do sólido pode ser calculado a partir das Equação 2 e Equação 3:

$$P_1(V_a - V_s) = P_2 (V_a - V_s + V_e) \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

$V_a$  = volume da câmara da amostra;

$V_e$  = volume da câmara de expansão;

$V_s$  = volume do sólido, dado pela Equação 3.

$$V_s = V_a - \frac{V_e}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad \text{Equação 3}$$

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

Equação 3. O resultado de massa específica é dado em  $\text{g/cm}^3$  (gramas por centímetro cúbico).

#### 3.2.1.2.2 Análise granulométrica

A determinação da distribuição granulométrica das partículas de metacaulim e da sílica ativa, foram realizadas por meio de difração de raio laser, utilizando o equipamento da Malvern modelo Mastercizer 2000 (Figura 23), localizado no Laboratório de Estruturas e Materiais (LABEST) da Coppe-UFRJ. Tais resultados das amostras foram retirados do trabalho de Matos (2018), uma vez que, as matérias-primas que ela utilizou, foram as mesmas empregadas no presente trabalho.

Figura 23 - Granulômetro à laser.



Fonte: Malvern Panalytical (2018).

Antes de efetuar o ensaio, as amostras foram secas em estufa a  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 6 horas. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

#### *3.2.1.3 Dosagem*

Após a obtenção da composição química das matérias-primas utilizadas, deu-se o início a etapa do estudo exploratório de dosagem das pastas álcali-ativadas. A princípio foram determinadas as razões 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  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ), estas foram adaptadas com base nos parâmetros das razões molares apresentadas por Matos, (2018), da qual utilizou o metacaulim como precursor, e como ativador alcalino a solução de hidróxido de sódio e a sílica ativa. E com o intuito de verificar a influência da variação de molaridade dos ativadores alcalinos, foram realizadas composições do hidróxido de sódio, variando a sua molaridade de acordo com as misturas experimentais, em relação aos valores mínimo, médio e máximo das razões molares utilizadas na literatura, apresentadas na Tabela

5, obtendo assim os parâmetros de variação da molaridade do hidróxido de sódio, sendo: razão molar igual a 10, 12 e 14.

Tabela 5 - Razões molares usuais na literatura, das misturas experimentais.

<b>CRITÉRIOS DE DOSAGEM</b>				
<b>Valores das razões molares usuais</b>	<b>SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O</b>
Valor mínimo	2,00	0,40	0,15	10
Valor máximo	4,70	1,20	0,48	13
Valor utilizado por Matos (2018)	3,60	0,90	0,25	12
<b>Valor utilizado na pesquisa</b>	<b>3,60</b>	<b>0,90</b>	<b>0,25</b>	<b>10</b>
				<b>12</b>
				<b>14</b>

Fonte: Adaptado de MATOS, 2018; TROCHEZ et al. 2015; DÍAZ et al. 2015; DAVIDOVITS 2011.

### 3.2.1.3.1 Dosagem das pastas álcali-ativadas

Partindo da composição química e das razões molares escolhidas com base em estudos anteriores e na Tabela 5, foi estabelecida a proporção unitária dos três tipos de pastas álcali-ativadas a serem estudadas.

As razões molares finais das pastas produzidas estão apresentadas Tabela 6. Onde é possível notar que as razões molares entre o: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mantem-se constantes com a variação da razão molar entre a H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O, que por sua vez está relacionada à concentração molar (mol/l) da solução da pasta álcali-ativada. Fixou-se também um volume total para cada mistura, do qual foi de 0,84 litros. Este volume foi definido, devido à quantidade disponível de formas prismáticas (40 mm x 40 mm x 160 mm). Onde foi preenchido 1 forma de 3 divisórias, para cada mistura na argamassadeira mecânica de 5 litros, e considerando uma perda de 10% em cada mistura.

Tabela 6- Razões molares das pastas produzidas.

Variáveis de estudo		Razões molares		
Concentração Molar (mol/l) do ativador alcalino	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
11,40	10,00	3,60	0,25	0,90
9,44	12,00	3,60	0,25	0,90
8,10	14,00	3,60	0,25	0,90

Fonte: A autora.

Observa-se na Tabela 6 que as amostras de razão molar entre o H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O, que apresentam uma maior concentração molar do ativador alcalino.

Desta forma, desenvolveu-se 3 traços de pastas álcali-ativadas, agrupados de acordo com a razão molar da solução alcalina ativadora (10, 12 e 14). Dessa forma, todas as 3 pastas álcali-ativadas possuem as mesmas razões molares principais (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e o mesmo volume final (0,84 litros por mistura) o que possibilitou a comparação entre elas, no seu comportamento mecânico e de durabilidade (Tabela 7, Tabela 8 e Tabela 9).

Tabela 7 – Proporção corrigida em massa e volume (pasta de razão molar = 10).

Volume corrigido (L)			
Metacaulim	Sílica Ativa	NaOH	H <sub>2</sub> O
0,2580	0,0921	0,0859	0,4040
Massas Corrigidas (g)			
Metacaulim	Sílica Ativa	NaOH	H <sub>2</sub> O
690,5756	212,7239	183,0526	404,0029

Fonte: A autora.

Tabela 8 - Proporção corrigida em massa e volume (pasta de razão molar = 12).

Volume corrigido (L)			
Metacaulim	Sílica Ativa	NaOH	H <sub>2</sub> O
0,2353	0,0840	0,0784	0,4423
Massas Corrigidas (g)			
Metacaulim	Sílica Ativa	NaOH	H <sub>2</sub> O
629,9774	194,0573	166,9897	442,2618

Fonte: A autora.

Tabela 9 - Proporção corrigida em massa e volume (pasta de razão molar = 14).

Volume corrigido (L)			
Metacaulim	Sílica Ativa	NaOH	H <sub>2</sub> O
0,2163	0,0772	0,0721	0,4743
Massas Corrigidas (g)			
Metacaulim	Sílica Ativa	NaOH	H <sub>2</sub> O
579,1562	178,4025	153,5184	474,3479

Fonte: A autora.

### 3.2.1.4 Preparo das pastas álcali-ativadas

Após ter estabelecido as dosagens das pastas, deu-se início a etapa de produção que envolveu a síntese das 3 pastas álcali-ativadas. O procedimento adotado para a produção das argamassas visou o menor gasto energético, dessa forma, assim como Matos (2018), optou-se por produzir um silicato de sódio alternativo ao comercial e utilizá-lo como solução alcalina ativadora. Com este sido produzido, utilizando o próprio calor liberado durante a solubilização do hidróxido de sódio para contribuir com a dissolução da sílica ativa.

#### 3.2.1.4.1 Produção do silicato de sódio alternativo ao comercial

Logo, para a formulação das pastas AA, primeiramente realizou-se a produção da solução de hidróxido de sódio em um béquer de polipropileno com capacidade de 1 litro. Em seguida, foi adicionada a sílica ativa aproveitando o calor liberado da reação

para fazer a dissolução do Si e produzir um silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) alternativo ao comercial, sem a necessidade de empregar uma fonte de calor externa para viabilizar a reação.

A conversão da sílica ativa (dióxido de silício) em silicato de sódio se dá conforme a Equação 4:



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 as razões molares em estudo.

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 78 °C, 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 80 °C, chegando a um pico de 93 °C.

Posteriormente ao preparo do silicato de sódio, a solução ficou em repouso por 120 min para então iniciar o preparo da pasta AA. A pasta AA foi produzida no misturador mecânico, 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. Estes materiais permaneceram em agitação por 1 minuto, foram homogeneizados manualmente e foram agitados por mais 1 minuto na argamassadeira, formando a pasta álcali-ativada. Totalizando 3 minutos de agitação na argamassadeira, do início da produção da pasta até a sua finalização, e em seguida as pastas AA foram adicionadas nos moldes prismáticos e após o seu enrijecimento (cerca de 3 h para cura ambiente e 1 hora para cura em estufa), as mesmas foram desmoldadas e

submetidas aos seus específicos tipos de cura, durante (24 horas, 7 dias e 14 dias) (Figura 24).

Figura 24 - Preparo da pasta AA.



(a) temperatura da solução alcalina (78,2 °C) imediatamente após adicionar a sílica ativa em água; (b) temperatura da solução alcalina (91,2 °C) imediatamente após adicionar a sílica ativa; (c) Mistura do silicato de sódio na argamassadeira, após a pausa de 2 horas, para o início do preparo da pasta álcali-ativada; (d) adição do metacaulim na argamassadeira após 1 minuto de mistura do silicato de sódio (e) obtenção da pasta álcali-ativada (f) temperatura obtida logo após o preparo da pasta álcali-ativada (38 °C) (g) moldagem das pastas álcali-ativadas em fôrmas prismáticas e (h) corpos de prova prismáticos desmoldado.

Fonte: A autora.

### 3.2.1.5 Nomenclatura das pastas álcali-ativadas

Na Tabela 10 estão apresentados os nomes utilizados para cada tipo de pasta álcali-ativada produzida na presente pesquisa. A nomenclatura utilizada foi em função da razão molar entre a solução ativadora utilizada ( $H_2O/Na_2O$ ); do tipo de cura que as amostras foram submetidas e a idade de cura.

Tabela 10 - Nomenclatura das pastas álcali-ativadas desenvolvidas.

Nome	Razão molar (H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O)	Tipo de cura	Idade de cura
PASTA1_CA_RM10_24H	10	CA	24 horas
PASTA2_CA_RM12_24H	12	CA	24 horas
PASTA3_CA_RM14_24H	14	CA	24 horas
PASTA4_CA_RM10_7D	10	CA	7 dias
PASTA5_CA_RM12_7D	12	CA	7 dias
PASTA6_CA_RM14_7D	14	CA	7 dias
PASTA7_CA_RM10_14D	10	CA	14 dias
PASTA8_CA_RM12_14D	12	CA	14 dias
PASTA9_CA_RM14_14D	14	CA	14 dias
PASTA10_CE_RM10_24H	10	CE	24 horas
PASTA11_CE_RM12_24H	12	CE	24 horas
PASTA12_CE_RM14_24H	14	CE	24 horas
PASTA13_CE_RM10_7D	10	CE	7 dias
PASTA14_CE_RM12_7D	12	CE	7 dias
PASTA15_CE_RM14_7D	14	CE	7 dias
PASTA16_CE_RM10_14D	10	CE	14 dias
PASTA17_CE_RM12_14D	12	CE	14 dias
PASTA18_CE_RM14_14D	14	CE	14 dias

Fonte: A autora.

É importante ressaltar que para as pastas que passaram pela cura em estufa, foi apenas durante as primeiras 24 horas, após a moldagem dos corpos de provas, e a uma temperatura constante de 55 °C.

Como geralmente ocorre com a maioria das reações químicas, o aumento da temperatura acelera o processo de ativação alcalina (ALONSO e PALOMO, 2001). A cura realizada nas primeiras 24 horas em altas temperaturas, ditas como ótimas (40 °C–90 °C) favorece a geopolimerização (SOMNA et al. 2011), uma vez que o aumento na temperatura de cura acelera a cinética de reação, favorecendo a

dissolução dos compostos, gerando assim maiores resistências mecânicas (MARTÍNEZ, 2009). No entanto, a cura rápida e/ou em temperaturas bastante elevadas pode contribuir para a geração de microfissuras, gerando, assim, um efeito negativo nas propriedades físicas (VAN JAARSVELD et al. 2002).

### *3.2.1.6 Tipos de Cura*

As propriedades dos materiais álcali-ativados à base de metacaulim são diretamente influenciados pelas condições submetidas durante o período inicial da reação de álcali-ativação. Sendo assim, o tratamento da mistura fresca, à temperaturas elevadas, acelera o desenvolvimento das reações de álcali-ativação e influenciam significativamente em sua resistência à compressão (ROVNANIK, 2010).

A cura realizada nas primeiras horas em altas temperaturas na faixa entre 40 °C – 90 °C acelera a cinética de reação de álcali-ativação, favorecendo assim, a dissolução dos compostos, e gerando maiores resistências mecânicas (SOMNA et al. 2011). No entanto, a cura rápida e/ou em temperaturas bastante elevadas pode contribuir para a geração de microfissuras, gerando, um efeito negativo nas propriedades físicas (VAN JAARSVELD et al. 2002).

Embasa nos estudos apresentados por Somna et al. (2011); Van Jaarsveld et al. (2002) e Rovnanik, (2010), definiu-se o método de cura em estufa que a ser empregado na pesquisa. A cura em estufa, foi realizada apenas durante as primeiras 24 horas, após a moldagem das amostras, e a uma temperatura fixa de 55 °C. Isto, para garantir que não houvesse a geração de microfissuras e nenhum efeito negativo nas propriedades físicas das amostras.

Assim, as mesmas quantidades de corpos de provas, foram submetidas à cura em temperatura ambiente (temperatura média de 27 °C) até completarem as suas idades (24 horas, 7 dias e 14 dias) e. a outra metade, foram submetidas à cura em estufa durante as primeiras 24 horas, após a moldagem das amostras, em temperatura constante de 55 °C. Sendo que estes, após cumprir o tempo de 24 horas em estufa, foram retirados e completaram as suas idades em temperatura ambiente. O material ficou armazenado em embalagens plásticas até o dia dos ensaios (Figura 25).

Figura 25 - Cura dos corpos de provas de pastas AA.



(a) (Cura ambiente).

(b) (Cura em estufa).

Fonte: A autora.

Os procedimentos de cura das amostras, foram realizados no Laboratório de Construção e Estruturas – Timoshenko, na Escola Politécnica da UFBA.

### 3.2.1.7 Análises térmicas

#### 3.2.1.7.1 TG/ DTG e DTA

As análises térmicas dos materiais álcali-ativados foram determinadas através da análise termogravimétrica (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA) através de um aparelho de análise simultânea DTG 60H da Shimadzu, localizado no Laboratório Multiusuário - LABMULTI do CIENAM/UFBA. Para ensaio, utiliza-se cerca de 10mg 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 26).

Figura 26 - Analisador simultâneo para análises termogravimétricas.



Fonte: A autora.

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica termoanalítica que mede a variação de massa de uma amostra em relação à temperatura e/ou tempo, em função de uma programação de temperatura controlada. As curvas são dadas em função da temperatura e expressam a estabilidade térmica da amostra, sua composição e estabilidade dos compostos intermediários.

Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa de substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação (perda de umidade), oxidação, combustão, decomposição, etc (CANEVALORO, 2004).

No método termogravimétrico convencional ou dinâmico, são registradas curvas de massa da amostra ( $m$ ) em função da temperatura ( $T$ ) ou do tempo ( $t$ ), conforme a Equação 5:

$$m = f(T \text{ ou } t) \quad \text{Equação 5}$$

Essas curvas são denominadas curvas termogravimétricas ou, simplesmente, curvas de TG (ou TGA). As curvas de TG podem e devem ser derivadas (primeira) registrando-se a DTG (termogravimetria derivada) que fornece informações da derivada primeira da variação da massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ) ou em função da temperatura ( $dm/dT$ ), conforme Equação 6 (CANEVALORO, 2004).

$$dm/dt = f(T \text{ ou } t) \text{ ou } dm/dT = f(T \text{ ou } t) \quad \text{Equação 6}$$

De acordo com a norma ASTM E 2550-11, a  $T_i$  (Temperatura inicial) é a menor temperatura em que pode ser detectado o início da variação de massa para um determinado conjunto de condições experimentais e  $T_f$  (Temperatura final) é a menor temperatura indicando que o processo responsável pela variação de massa foi concluído. O início da inflexão da curva da DTG (início do pico de DTG) pode ser usado para ajudar a identificar a  $T_i$  e a  $T_f$  (final do pico de DTG).

Já a análise térmica diferencial (DTA) consiste na medição contínua das temperaturas de uma amostra e de um material de referência termicamente inerte até uma temperatura pré-determinada. À medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados sob a ação de uma taxa de aquecimento controlada, são executados registros dos fenômenos térmicos que estão ocorrendo, tais como liberação de calor (reação exotérmica) ou absorção de calor (reação endotérmica).

Desta forma, os ensaios de análises térmicas foram utilizados para avaliar, em todas as amostras (metacaulim, da sílica ativa, das pastas e argamassas alcali-ativadas), a perda de massa e sua variação em função do tempo, além dos fenômenos térmicos que ocorreram. Para isso, todas as amostras foram marcerado manualmente com auxílio de um martelo, até reduzi-lo a um pó muito fino. Dessa amostra foram retiradas aproximadamente 10 mg para serem colocadas no porta amostra para ensaio.

#### 3.2.1.7.1.1 Fundamentos da análise quantitativa por meio de termogravimetria

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 percentagem 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 (SILVA, 2015).

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. Este é o caso, por exemplo, de como se pode estimar o teor de caulinita numa amostra a partir da sua curva de TG, por meio da perda de massa devido à água produzida a partir de desidroxilação da massa inicial da caulinita residual presente na amostra (SILVA, 2015).

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, porque essas alterações em massa são percentagens de massas da amostra original com diferentes composições iniciais. (SILVA, 2015).

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 (SILVA, 2015).

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 (SILVA, 2015).

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) (massa calcinada CH/CH massa inicial) é conhecida. Assim, curvas de TG dessas misturas grafadas 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 (SILVA, 2015).

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 (SILVA, 2015).

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 tem 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 do componente selecionado (SILVA, 2015).

### *3.2.1.8 Composição química*

#### 3.2.1.8.1 Espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX)

A determinação da composição química dos materiais utilizados, foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX). Este ensaio foi realizado no Laboratório Multiusuário - LABMULTI do CIENAM/UFBA, da UFBA, através do equipamento EDX-720 Shimadzu, 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 27).

Figura 27 - Espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva.



Fonte: A autora.

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 por TG da amostra de interesse quais são as perdas de massa em análise com atmosfera 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*).

No caso do metacaulim, a perda total de massa, de suas curvas TG até  $1000\text{ }^{\circ}C$ , é sua perda ao fogo (PF), pois representa, a perda total de  $H_2O$  e  $CO_2$ .

Portanto, para se ter a real composição de cada amostra original, devem-se multiplicar os teores das análises, sem considerar a PF, por  $(100 - PF) / 100$ , ficando os teores com a composição correta da amostra original, que consideram sua respectiva PF na sua composição.

Desta para a execução do ensaio, as amostras foram colocadas no equipamento em suportes de polipropileno com diâmetro de 5 mm, vedados com filme de polipropileno de 5  $\mu\text{m}$  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.

### 3.2.1.9 Análise mineralógica

#### 3.2.1.9.1 Difração de raios-X (DRX)

O ensaio por difração de raios-X foi realizado 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 (Figura 28).

Figura 28 - Difratômetro SHIMADZU, modelo XRD 6000.



Fonte: A autora.

A análise foi realizada em uma faixa  $2\theta$  de  $1.4 - 50^\circ$ , com taxa de  $2^\circ$  por  $\text{min}^{-1}$ . A base de dados para a identificação das fases foi a ICSD. Este ensaio é não destrutivo, no qual a incidência de um feixe de raios-X sobre um material cristalino forma um

padrão de difração). O ensaio foi realizado no Laboratório Multiusuário - LABMULTI do CIENAM/UFBA.

A técnica baseia-se na incidência de um feixe monocromático de raios X com comprimento de onda,  $\lambda$ , na amostra, que deve ser pulverizada (partículas de 0,002 mm a 0,005 mm de diâmetro). Quando o feixe atinge o átomo, os elétrons ao seu redor começam a oscilar na mesma frequência do feixe incidente, havendo interferência construtiva e destrutiva entre as ondas difratadas. As interferências construtivas produzem reflexões em certas direções definidas pela lei de Bragg (Equação 7) (RIBEIRO, 2010).

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

Equação 7

Onde,

$n$  - é a ordem de difração;

$\lambda$  - é o comprimento de onda característico do feixe;

$d$  - é a distância interplanar dos planos cristalográficos e;

$\theta$  - o ângulo de incidência.

São obtidas, assim, informações relativas às distâncias entre os planos cristalográficos e a intensidade de reflexão. Os picos de difração, verificados para cada ângulo ( $2\theta$ ), são característicos, de modo que, a partir do padrão de difração, é possível identificar as diversas fases de uma amostra de um material.

### *3.2.1.10 Análise morfológica*

#### 3.2.1.10.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As técnicas de microscopia fornecem uma descrição visual da microestrutura, pois com o aumento de tamanho físico é possível visualizar regiões detalhadas do resultado do processo da álcali-ativação.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) permite analisar o material em micrômetros, com isso é possível adquirir informações topográficas, bem como descrições físicas e mecânicas da microestrutura de materiais cristalinos e amorfos (KOMNITSAS et al. 2007).

As análises morfológicas por MEV foram realizadas no Laboratório Multiusuário - LABMULTI do CIENAM/UFBA, através do equipamento modelo S-3400N da Hitachi (Figura 29).

Figura 29 - Microscópio eletrônico de varredura.



(a) Microscópio eletrônico de varredura

(b) Metalização das amostras

Fonte: A autora.

Para a análise por MEV, primeiramente, as amostras foram secas em estufa durante 24 horas em temperatura constante de 50 °C, após esse período, as amostras foram fraturadas e, por fim, elas foram metalizadas, para melhorar a sua condutividade, e assim obter uma melhor captação das imagens. As microscopias eletrônicas realizadas, tiveram aumentos de 500x, 1000x e 2000x.

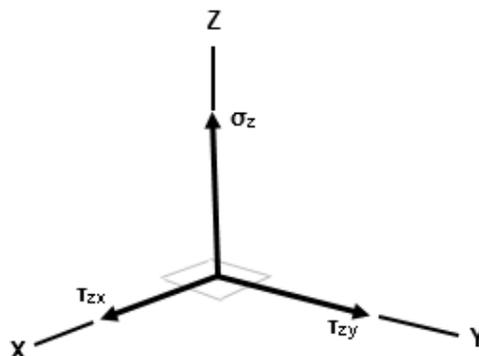
### 3.2.1.11 Comportamento mecânico

#### 3.2.1.11.1 Resistência ao cisalhamento

Como o ensaio de resistência ao cisalhamento não existe norma brasileira, o mesmo foi realizado de acordo com os estudos de Gonçalves et al. (2013). O ensaio de cisalhamento foi realizado no Laboratório de Construção e Estruturas – Timoshenko, da Escola Politécnica da UFBA.

A tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) é a intensidade da força, ou força por unidade de área que age tangencialmente à superfície do material. Conforme mostrado na Figura 30.

Figura 30 - Estado de tensão em torno do ponto.



Fonte: A autora.

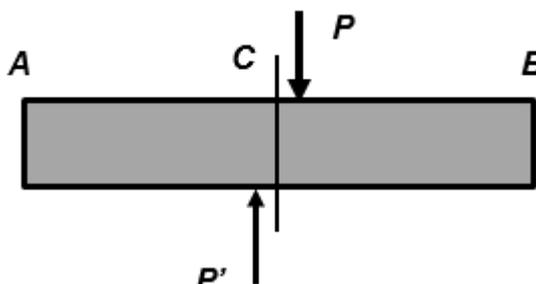
O cisalhamento pode ser calculado de acordo suas componentes de tensão dada pela Equação 8 e Equação 9:

$$\tau_{zx} = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta F_x}{\Delta A} \quad \text{Equação 8}$$

$$\tau_{zy} = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta F_y}{\Delta A} \quad \text{Equação 9}$$

Quando duas forças  $P$  e  $P'$  são aplicadas a uma barra  $AB$  na direção transversal à barra, e passando uma seção pelo ponto  $C$ , entre os pontos de aplicação das forças, desenhando o diagrama da parte  $AC$  (Figura 31), chega-se à conclusão de que devem existir forças internas na seção transversal, e que sua resultante deve igualar a  $P$ .

Figura 31 - Seção entre os pontos  $AC$ .



Fonte: A autora.

Essa resultante de intensidade  $P$  é chamada de força cortante; ao dividirmos essa força cortante  $P$  pela área da seção  $A$  obtemos a tensão média de cisalhamento que é indicada pela letra grega  $\tau$  (tau). Logo podemos escrever a Equação 10:

$$\tau_{m\u00e9dia} = \frac{P}{A}$$

Equa\u00e7\u00e3o 10

A tens\u00e3o cisalhante pode se manifestar de varias formas, simples ou direto, cisalhamento duplo, ainda h\u00e1 o cisalhamento por flex\u00e3o, compress\u00e3o ou puro.

Para a realiza\u00e7\u00e3o do ensaio de cisalhamento, os corpos de prova foram obtidos dos prismas moldados (7,5 cm x 7,5 cm x 30 cm); para isso foi colocado um bloco de dimens\u00e3o 7,5 cm x 7,5 cm x 10 cm entre os corpos de prova a serem moldados. Em seguida, ap\u00f3s a moldagem e o endurecimento das argamassas, foi obtido 2 corpos-de-prova de 7,5x7,5x10cm em cada forma, conforme mostrado na Figura 32.

Figura 32 - Esquema da moldagem do prisma.



(a) Vista da forma prism\u00e1tica

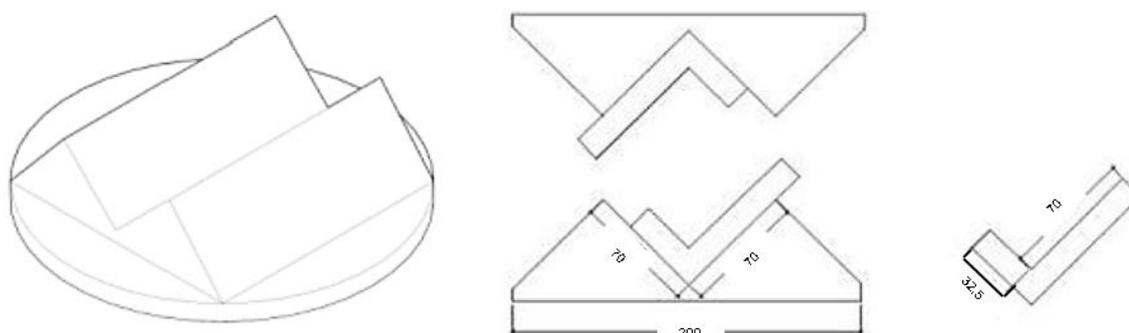


(b) Vista dos corpos de prova

Fonte: A autora.

Foram desenvolvidos moldes met\u00e1licos para a realiza\u00e7\u00e3o do ensaio de cisalhamento, adaptado de modelo utilizado para ensaios em rochas. A geometria da pe\u00e7a foi definida de forma a ser capaz de moldar corpos de prova de 7,5 cm x 7,5 cm x 10 cm, conforme mostrado na Figura 33 e Figura 34.

Figura 33 - Desenho esquemático das peças (cotas em mm).



Fonte: A autora.

Figura 34 - Vista das peças.



(a) Vista do corpo de prova, ajustado no dispositivo em formato de L.



(b) Vista das peças no dispositivo em formato de L, acoplado na base metálica.

Fonte: A autora.

As peças foram colocadas na prensa, e os corpos de prova ajustados no dispositivo em formato de L, acoplados na base metálica e submetidas a um carregamento constante de 0,1mm/s, com o auxílio da prensa Instron® HDX 1000, que promoveu um cisalhamento na peça, conforme mostrado na Figura 35.

Figura 35 - Ruptura de cisalhamento do corpo de prova.



(a) Corpo de prova, ajustados no dispositivo em formato de L, acoplados na base metálica, para a submissão do carregamento



(b) Ruptura de cisalhamento do corpo de prova, após o carregamento.

Fonte: A autora.

O cálculo do cisalhamento é feito por meio da Equação 11:

$$\tau = \frac{F}{A}$$

Equação 11

Onde:

$\tau$  = Tensão cisalhante (MPa);

F = Força aplicada (N);

A = Área da seção cisalhada (m<sup>2</sup>).

### 3.2.1.11.2 Resistência à tração na flexão

Para o ensaio de resistência à tração na flexão foram moldados corpos de prova prismáticos (40 mm x 40 mm x 160 mm). O ensaio foi realizado no Laboratório de Construção e Estruturas – Timoshenko, na Escola Politécnica da UFBA, com o auxílio da prensa Instron® HDX 1000 (Figura 36). A velocidade de carregamento pode ser estimada por meio da carga média aplicada até a ruptura, que foi de  $50 \pm 10$  N/s. Para cada idade de ensaio e para cada tipo de cura foram rompidos 3 corpos de prova, seguindo as prescrições de ensaio da NBR 13279 (ABNT, 2005).

Figura 36 - Ensaio de resistência à tração na flexão, máquina de testes Instron® HDX 1000.



Fonte: A autora.

Para os cálculos utilizou-se da Equação 12. Os resultados apresentados foram constituídos da média dos valores obtidos de, pelo menos, dois corpos de prova, podendo ter sido rejeitado até um deles caso ocorresse um valor mais discrepante.

$$R_f = \frac{1,5FL}{40^3} \quad \text{Equação 12}$$

Onde:

$R_f$  - Resistência à tração na flexão em (MPa);

F - Carga aplicada verticalmente no centro do prisma em (N) e;

L - Distância entre os suportes que o corpo de prova fica apoiado no momento do ensaio (mm). Neste trabalho, a distância entre os suportes foi de 100 mm.

#### 3.2.1.11.3 Resistência à compressão

Para o ensaio de resistência à compressão foram utilizados os corpos de provas prismáticos, rompidos transversalmente no ensaio de resistência à tração na flexão. O ensaio foi realizado no Laboratório de Construção e Estruturas – Timoshenko, na Escola Politécnica da UFBA, com o auxílio da prensa Instron® HDX 1000. A velocidade de carregamento pode ser estimada por meio da carga média aplicada até a ruptura, que foi de  $500 \pm 50$  N/s (Figura 37).

Figura 37 - Ensaio de resistência à compressão, máquina de testes Instron® HDX 1000.



Fonte: A autora.

Para cada idade de ensaio foram rompidos 6 corpos de prova resultantes do ensaio de flexão, seguindo as prescrições de ensaio da NBR 13279 (ABNT, 2005). Para os cálculos utilizou-se da Equação 13. Os resultados apresentados foram constituídos da média dos valores obtidos de, pelo menos, quatro corpos de prova, podendo ter sido rejeitados até dois deles caso ocorressem valores mais discrepantes.

$$R_c = \frac{F}{A_c} \quad \text{Equação 13}$$

Onde:

$R_c$  – Resistência à compressão (MPa);

$F$  – Carga máxima aplicada (N) e;

$A_c$  – Área da seção transversal do corpo de prova, em (mm<sup>2</sup>).

#### 3.2.1.11.4 Tratamento estatístico dos ensaios mecânicos

Os dados obtidos referentes às propriedades mecânicas no estado endurecido foram tratados estatisticamente. Inicialmente foi calculado a média e o desvio padrão dos resultados de resistências mecânica das amostras, em relação ao tipo de cura (CA e CE) e a idade de cura (1, 7 e 14 dias). Posteriormente, procedeu-se uma Análise de Variância (ANOVA - sigla em inglês para *analysis of variance*), com o objetivo de avaliar se existem diferenças significativas entre os tratamentos. Para o teste, foi utilizado o software Microsoft Excel®, considerando um nível de confiança de 95%.

Em seguida, foi feita a análise fatorial com iterações de 2 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 à tração na flexão, resistência à compressão e da resistência ao cisalhamento.

Se o valor-p for menor ou igual ao nível de significância ( $\text{valor-p} \leq 0,05$ ), você conclui que o modelo explica a variação na propriedade estudada (resistência à tração na flexão, resistência à compressão e da resistência ao cisalhamento) e a hipótese nula é rejeitada. Se o valor-p for maior ao nível de significância ( $\text{valor-p} > 0,05$ ), 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.

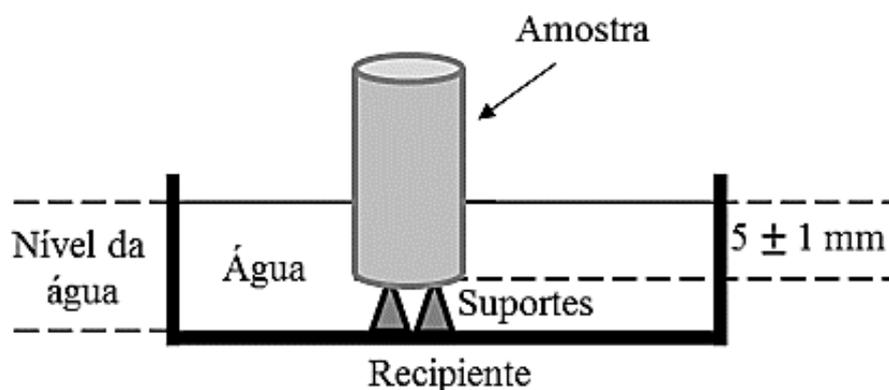
Além disso, foi gerado o gráfico de efeitos principais, através do software Minitab® 18.1, para analisar os efeitos das variáveis estudadas nas propriedades mecânicas das argamassas álcali-ativadas.

### *3.2.1.12 Durabilidade*

#### 3.2.1.12.1 Absorção de água por capilaridade

O ensaio de absorção de água por capilaridade foi realizado no Laboratório de Construção e Estruturas – Timoshenko, da Escola Politécnica da UFBA. O presente ensaio, foi conduzido com as amostras aos 28 dias de idade, e seguiu o procedimento descrito na NBR 9779 (ABNT, 2012). Onde, foram utilizados corpos de prova cilíndricos, que foram imersos em água, cujo os tempos de determinação da massa dos corpos de prova, a partir da colocação destes em contato com a água, foram de: 3h, 6h, 24h, 48h e 72h. O esquema de ensaio é ilustrado na Figura 38.

Figura 38 - Procedimento de ensaio de absorção de água por capilaridade.



Fonte: A autora.

Para o ensaio, foram moldados 18 corpos de prova cilíndricos de 50 mm x 100 mm, sendo 3 deles com cada uma das proporções de misturas experimentais e tipos de cura diferentes. Até a data de ensaio as amostras permaneceram em temperatura ambiente durante 28 dias. Posteriormente, foram colocadas em estufa até a constância de massa ( $\pm 24$  horas). Para a averiguação da massa do corpo de prova seco, os mesmos foram pesados antes da imersão parcial na água. A absorção de água por capilaridade foi determinada nos tempos de 3h, 6h, 24h, 48h e 72h. Para o cálculo da absorção de água por capilaridade utilizou-se a Equação 14.

$$C = \frac{Msat - Ms}{S} \quad \text{Equação 14}$$

Onde:

C = absorção de água por capilaridade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );

Msat = massa saturada do corpo de prova que permanece em contato com a água pelo tempo especificado (g);

Ms = massa do corpo de prova seco (g); e

S = área da seção transversal da amostra ( $\text{cm}^2$ ).

### 3.2.1.12.2 Densidade e porosidade aparente

Os ensaios para a determinação da densidade e porosidade aparentes fundamentam-se no princípio de Arquimedes. Tais ensaios foram desenvolvidos no

Laboratório de Construção e Estruturas – Timoshenko e no Centro Tecnológico das Argamassas (CETA).

Inicialmente, mede-se a massa seca ( $m_s$ ) dos corpos de prova, que em seguida são imersos em água e deixados em repouso por um período de 24 horas para que haja a saturação dos mesmos. Após este período, são medidas a massa imersa ( $m_i$ ) e massa úmida ( $m_u$ ).

A porosidade aparente (PA) e a densidade aparente (DA) podem ser calculadas com o auxílio das Equação 15 e Equação 16, em que  $\rho_L$  é a densidade do líquido utilizado no ensaio ( $\rho_{\text{água}} = 1,0 \text{ g/cm}^3$ ).

$$PA = 100 \cdot \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} (\%) \quad \text{Equação 15}$$

$$DA = \rho_L \cdot \frac{m_s}{m_u - m_i} \quad \text{Equação 16}$$

As medidas de densidade e porosidade aparentes foram realizadas em corpos de prova prismáticos (4 cm x 4 cm x 16 cm), todos sendo iniciados aos 28 dias de idade e utilizando-se de 3 corpos de prova por tipo de cura.

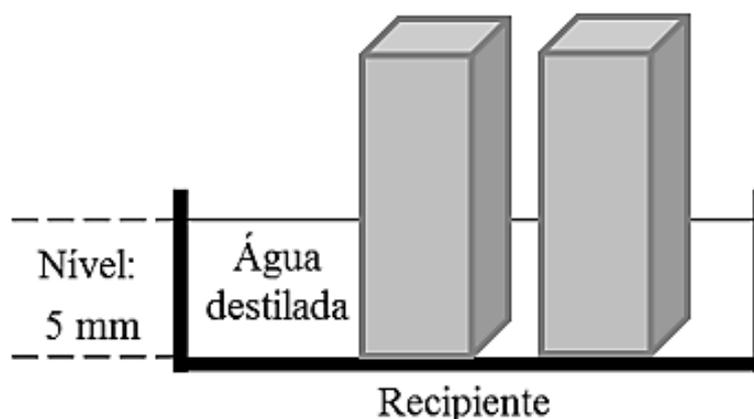
#### 3.2.1.12.3 Avaliação da formação de eflorescência nas amostras

A eflorescência é formada pelo sódio disponível que reage com o  $\text{CO}_2$  do ar, sendo um processo mais comum na pasta álcali-ativada curada em temperatura ambiente. A fim de verificar qualitativamente o desenvolvimento de eflorescência nas amostras produzidas, conduziu-se um registro de diferentes imagens com 18 corpos de prova prismáticos (40 mm x 40 mm x 160 mm), sendo 3 deles com cada um das proporções de misturas experimentais e para cada tipo de cura (cura ambiente e cura em estufa por 24 horas).

O ensaio, foi embasado pelos estudos de Geraldo, (2016) e desenvolvido no Laboratório de Construção e Estruturas – Timoshenko, na Escola Politécnica da UFBA. Após a moldagem dos corpos de provas, os mesmos foram desmoldados e fotografados após 24 horas (1 dia), e então mantidos no mesmo procedimento de cura descrito no item 3.4.1.3 durante 28 dias. Posteriormente, os mesmos permaneceram em estufa em temperatura de 50 °C pelo período de 1 h para secagem, e foram então imersos parcialmente em água destilada. O recipiente continha um nível de 5 mm de

água e foi mantido sob pressão atmosférica e temperatura ambiente (média de 30 °C  $\pm$  5 °C) durante 15 dias. A Figura 39 ilustra o esquema de ensaio.

Figura 39 - Esquema ilustrativo do ensaio de eflorescência acelerada.



Fonte: A autora.

A proposta de imergir corpos de prova em água destilada para a avaliação do desenvolvimento de eflorescência em materiais álcali-ativados, é uma adaptação da metodologia utilizada no trabalho de Kani et al. (2012). O tempo de 15 dias de permanência foi estabelecido seguindo o relatado por Škvára et al. (2009), que também se utilizaram da imersão em água para avaliar o surgimento deste fenômeno. Segundo os autores, a ligação do sódio na estrutura do polímero inorgânico aluminossilicato é fraca, o que explica a tendência de formação de eflorescência em ambientes úmidos, por esta razão conduz-se a imersão em água.

#### 3.2.1.12.4 Variação Linear

Para analisar a estabilidade dimensional das amostras de argamassa, foi utilizado o ensaio normatizado NBR 15261 (ABNT, 2005), que consiste em analisar linearmente a expansão ou retração de argamassas. O ensaio de retração linear foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia Civil (LABOTEC I), na Universidade Estadual de Feira de Santana – UEFS. O ensaio consiste em moldar 3 corpos-de-prova prismáticos com dimensões 25 mm x 25 mm x 285 mm, com comprimento efetivo de 250 mm, para cada tipo de amostra estudado, realizando leituras entre 1, 7 e aos 14 dias de cura.

Durante o ensaio é medida a diferença vertical nas 4 faces dos prismas através de um relógio comparador, com precisão de 0,001mm. Para o cálculo de variação dos comprimentos dos prismas é utilizada a Equação 17:

$$L = \frac{L_i - L_0}{0,25} \quad \text{Equação 17}$$

Onde:

L = a medida da variação dimensional, caracterizada como retração (negativa) ou expansão (positiva);

$L_i$  = é a leitura efetuada na idade final, em milímetros;

$L_0$  = é a leitura efetuada após a desforma, em milímetros;

$i$  = é a idade de leitura.

Para o cálculo de variação de massa dos prismas é utilizada a Equação 18:

$$M = \frac{M_i - M_0}{M_0} 100 \quad \text{Equação 18}$$

Onde:

M = é a variação de massa;

$M_i$  = é a massa na idade final, em gramas;

$M_0$  = é a massa após a desformado corpo-de-prova, em gramas.

O aparato para realização do ensaio de retração linear é observado na Figura 40.

Figura 40 - Aparato de retração linear.



Fonte: A autora.

Durante todo o período de realização do ensaio as amostras foram mantidas em sala climatizada com temperatura mantida aproximadamente em 23 °C e umidade relativa entre 40% a 60%.

#### 3.2.1.12.5 Ensaio de absorção de água e índice de vazios (NBR 9778 (ABNT, 2005))

O ensaio de absorção de água e índice de vazios foi realizado de acordo com as especificações da NBR 9778 (ABNT, 2005) - Argamassas e Concreto Endurecidos - Determinação da absorção de água por imersão – índice de vazios e massa específica.

Foram moldados três corpos de prova cilíndricos de dimensões de 50mm x100mm, aos 28 dias de idade, para cada tipo de cura (CA e CE). Inicialmente, determinou-se a massa das amostras ao ar. Em seguida, os corpos de prova foram colocados em estufa à temperatura de  $105 \pm 5$  °C até que a redução de massa em intervalos de 24h fosse inferior a 0,5% para que fosse determinado os valores das massas secas ( $m_s$ ). Em seguida, as amostras foram imergidas em água por um período de 72 horas, com temperaturas na faixa de  $(23 \pm 2)$  °C, e com o auxílio de uma balança hidrostática, foi registrada a massa imersa ( $m_i$ ), dos corpos de prova. As amostras foram retiradas, enxugadas com um pano úmido e registradas suas massas saturadas ( $m_{sat}$ ).

A absorção dos corpos de prova foi calculada pela Equação 19 e índice de vazios pela Equação 20.

$$A = \frac{msat - ms}{ms} * 100 \quad \text{Equação 19}$$

$$Iv = \frac{msat - ms}{msat - mi} * 100 \quad \text{Equação 20}$$

Onde:

A = absorção;

$m_{sat}$  = massa da amostra saturada (g);

$m_s$  = massa da amostra seca (g);

$m_i$  = massa da amostra saturada imersa em água após a fervura (g).

### 3.2.1.12.6 Ataque por sulfato de magnésio e ataque por sulfato de sódio, conforme a NBR 13583 (ABNT, 2014)

Os ataques por sulfato de magnésio e por sulfato de sódio, foram realizados no Laboratório de Construção e Estruturas – Timoshenko, na Escola Politécnica da UFBA. Para a realização destes ensaios, seguiu-se as recomendações descritas na NBR 13583 (ABNT, 2014), da qual, estabelece um método para a determinação da variação dimensional de barras de argamassa expostas à solução de sulfato de sódio.

Para este ensaio, foram moldados corpos de prova prismáticos com dimensões de 25 mm x 25 mm x 285 mm, dos quais foram mantidos em sala climatizada com temperatura de aproximadamente 23 °C e umidade relativa entre 40% a 60%, por um período de 40 a 48 horas para posterior desmoldagem. No entanto, para os corpos de provas das argamassas que foram submetidas à cura em estufa, foram mantidos na estufa à 50 °C durante as suas primeiras 24 horas de cura, e posteriormente, os mesmos completaram as suas 48 h para desmoldagem, na sala climatizada ( T ≈ 23 °C e umidade entre 40% a 60%).

Após a desmoldagem dos corpos de provas, os mesmos permaneceram na sala climatizada por mais 12 dias. Ao fim deste período foi realizada a determinação do comprimento inicial dos corpos de prova.

Nos primeiros 14 dias de idade das amostras e realizadas as leituras do comprimento inicial, as barras foram imersas e mantidas em solução de sulfato de sódio e solução de sulfato de magnésio, na concentração de 100 g/L de solução, durante 42 dias a uma temperatura de 40 °C. Deste modo, leituras do comprimento das barras para acompanhamento da influência dos íons de sulfato devem ser realizadas no 14º, 28º e 42º dia de exposição. A determinação da expansão resultante é o valor da subtração dos resultados da expansão das barras imersas em solução de sulfato de sódio e de magnésio por aqueles obtidos após os 12 dias de cura úmida.

#### 3.2.1.12.7 Método de exposição à elevadas temperaturas

Para caracterizar as argamassas álcali-ativadas em relação à exposição a elevadas temperaturas, foram realizados ensaios de termogravimetria (TG) com o objetivo de avaliar a perda de massa das matrizes quando expostas a elevadas temperaturas e análise térmica diferencial (ATD), a fim de identificar as temperaturas nas quais ocorrem transformações de fase do material.

O método de exposição consiste em submeter os corpos de prova ao aquecimento em uma mufla, visando simular uma situação real de incêndio.

Este tipo de exposição foi escolhido pela possibilidade de controle da temperatura de exposição e pela facilidade em ajustar a temperatura dos patamares.

Para isso foram moldados dois corpos de prova cilíndricos de Ø 50 mm x 100 mm para cada tipo de cura (CA e CE), que foram submetidos ao ensaio de compressão axial aos 28 dias de idade sem exposição a temperaturas elevadas. Paralelamente, outros dois corpos de prova para cada tipo de cura (CA e CE) foram expostos a diferentes temperaturas, e em seguida, foram submetidos ao ensaio de compressão axial. Os corpos de prova foram expostos a temperaturas de 100, 300, 500 e 700°C a uma taxa de aquecimento de 27°C/min, como recomenda NBR 5628 (ABNT, 2001). Uma vez atingido o patamar de temperatura previamente determinado, os corpos de prova foram mantidos nesta temperatura por 60 minutos, tempo médio requerido que se espera que um elemento construtivo resista ao fogo, de acordo com a NBR 14432 (ABNT, 2000).

Em seguida os corpos de prova foram retirados da mufla e submetidos à compressão axial, de acordo com as recomendações da NBR 5739 (ABNT, 2007). Esse ensaio tem o intuito de avaliar a resistência residual dos corpos de prova após a exposição a elevadas temperaturas.

O equipamento empregado, mostrado na Figura 41, consiste num forno mufla digital – com 1 rampa - modelo SP-1200, da marca SPLABOR, com controlador de temperatura e precisão de  $\pm 5$  °C, podendo alcançar temperaturas de até 1200 °C.

Figura 41 - Forno mufla empregado no aquecimento dos corpos de prova.



(a) Mufla



(b) Mufla com os corpos de prova no seu interior

Fonte: A autora.

Os ensaios foram embasados pelos estudos de Rocha (2017) e realizados no Laboratório de Geotecnia Ambiental (GEOAMB) e no Laboratório de Construção e Estruturas – Timoshenko, da UFBA.

#### 3.2.1.12.7.1 Comportamento mecânico residual

O ensaio de resistência à compressão axial foi adotado como parâmetro para determinar a resistência mecânica residual das argamassas álcali-ativadas submetidas a elevadas temperaturas. Foram ensaiados corpos de prova sem a degradação provocada pela temperatura e após a degradação, para comparar a resistência residual dessas argamassas.

O ensaio de resistência à compressão axial, mostrado na Figura 42 foi realizado na prensa Instron® HDX 1000.com capacidade de carga de 100 toneladas de acordo a NBR 5739 (ABNT,2007).

Figura 42 - Ensaio de resistência à compressão axial em argamassas álcali-ativadas.



Fonte: A autora.

O ensaio foi realizado utilizando a velocidade de 0,1 mm/s. O cálculo da resistência foi feito por meio da Equação 21:

$$F_c = \frac{F}{\pi * r^2}$$

Equação 21

Onde:

$F_c$  = resistência à compressão axial em MPa;

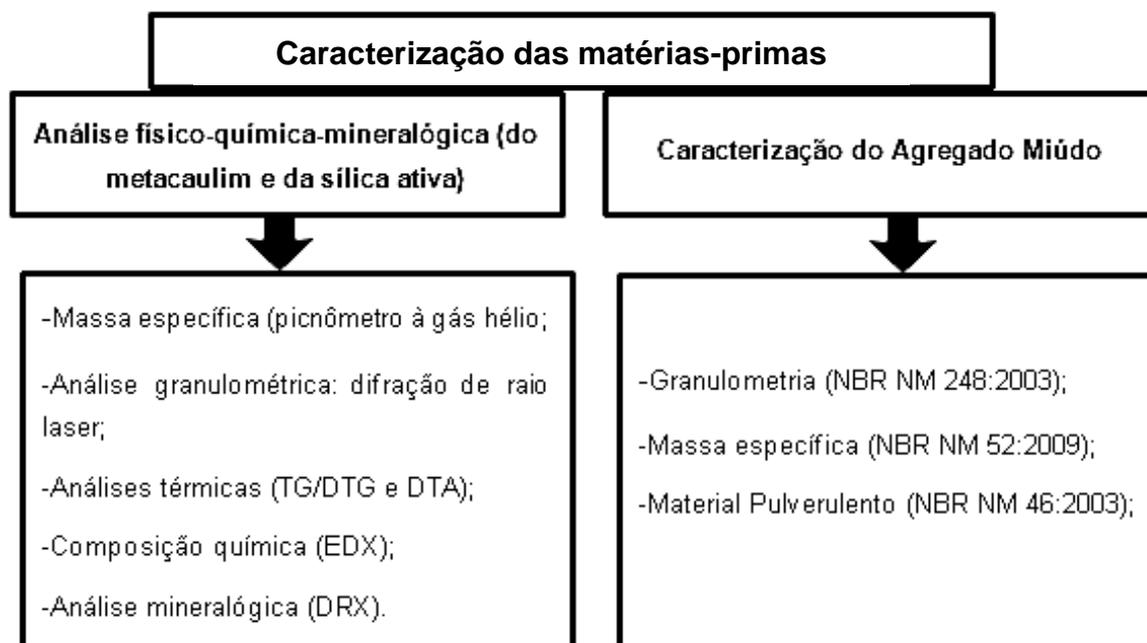
$F$  = força máxima obtida no ensaio, em N;

$r$  = raio do corpo de prova, em mm.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A etapa inicial dessa pesquisa corresponde à caracterização físico-química e mineralógica dos materiais que foram utilizados na pesquisa para produção da pasta e da argamassa álcali-ativada (Figura 43).

Figura 43 - Caracterização das matérias-primas.



Fonte: A autora.

Para utilização do metacaulim e da sílica ativa foi necessário avaliar as propriedades físico-químico e mineralógicas destes materiais, desta forma foram feitos alguns ensaios e obtidos os seguintes resultados.

#### 3.3.1 Sílica Ativa

##### 3.3.1.1 Análise granulométrica da sílica ativa

Foi realizado o ensaio de análise granulométrica da sílica ativa de acordo com o que foi apresentado no item 3.2.1.2.2. Desta forma, a sílica obteve uma distribuição granulométrica conforme a Figura 44.

Figura 44 - Análise granulométrica da Sílica Ativa.

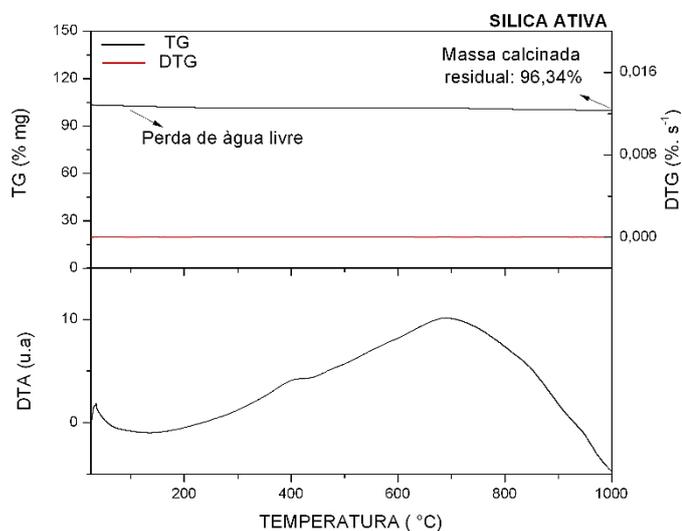


Fonte: A autora.

### 3.3.1.2 Análise térmica da sílica ativa

Das análises térmicas (TG/DTG e DTA), realizadas conforme o procedimento descrito de ensaio descrito no item 3.2.1.7, verificou-se que a massa calcinada a 1000 °C da sílica ativa é 96,21% o que sugere a presença de óxidos de silício e de alumina (Figura 45).

Figura 45 - TG/DTG e DTA da sílica ativa.



Fonte: A autora.

### 3.3.1.3 Composição química da sílica ativa

A Tabela 11 traz a composição química da sílica ativa, considerando e sem considerar a perda ao fogo (PF) da amostra que é de 3,79%, de acordo com o ensaio de termogravimetria (item, 3.2.1.7). 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  $(100 - \text{PF}) / 100$ , e assim obter a composição química correta da amostra.

Tabela 11 - Composição química de óxidos da Sílica (% em massa).

Componentes	CaO	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Outros	P.F*
Sem correção	0,498	3,135	0,838	<b>88,157</b>	2,919	2,224	1,393	0,836	-
Com correção	0,479	3,020	0,807	<b>84,81</b>	2,812	2,142	1,341	0,799	<b>3,79</b>

\*Perda ao Fogo

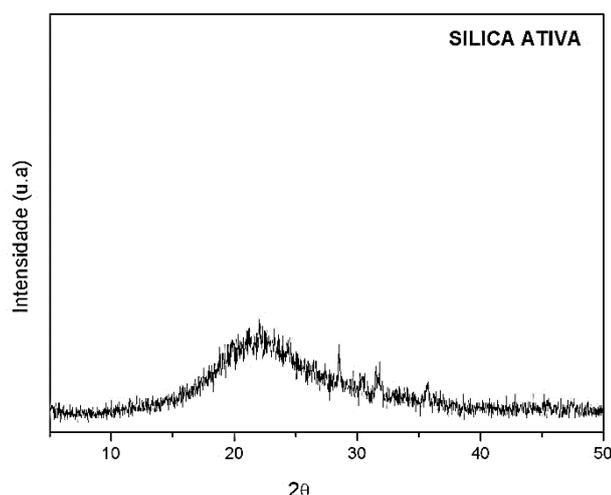
Fonte: A autora.

O resultado da análise química por meio do EDX (Tabela 11), cujo procedimento está descrito no tópico 3.2.1.8, confirma que a sílica ativa é formada em sua maioria por óxidos de silício (SiO<sub>2</sub>).

#### 3.3.1.4 Análise mineralógica da sílica ativa

O resultado da análise de DRX, cujo procedimento está descrito no tópico 3.2.1.9, revela que a sílica é predominantemente amorfa, pois o seu difratograma não apresentou picos cristalinos (Figura 46). 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 alto teor de sílica principalmente na fase amorfa.

Figura 46 - Difratograma da sílica ativa.



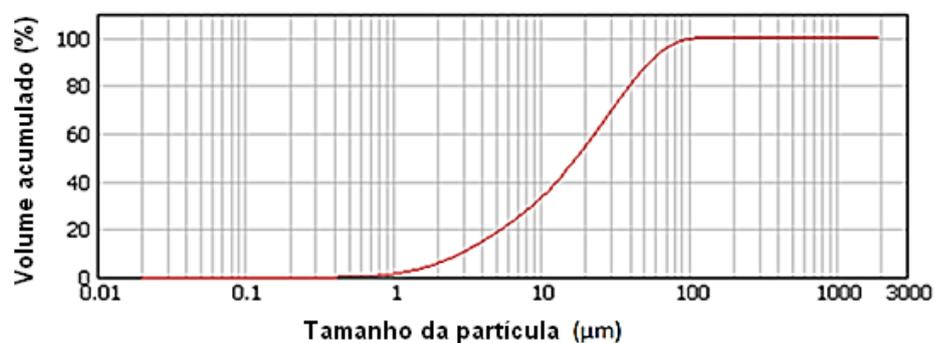
Fonte: A autora.

### 3.3.2 Metacaulim

#### 3.3.2.1 Análise granulométrica da metacaulim

Foi realizado o ensaio de análise granulométrica da sílica ativa de acordo com o que foi apresentado no item 3.2.1.2.2. Desta forma, o metacaulim obteve uma distribuição granulométrica conforme a Figura 47.

Figura 47 - Análise granulométrica do metacaulim

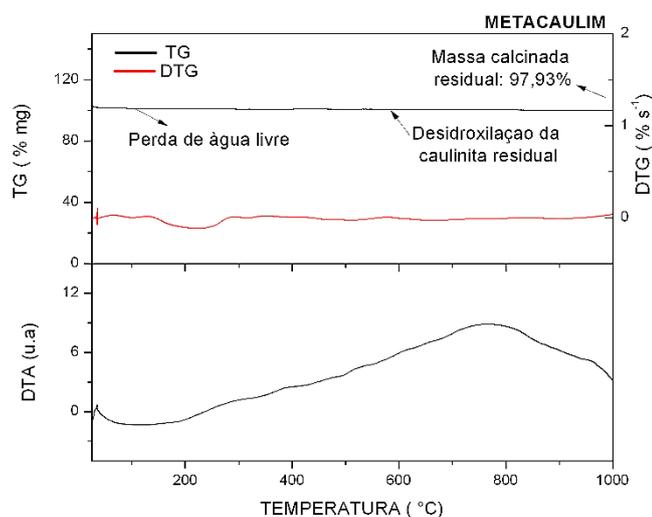


Fonte: A autora.

#### 3.3.2.2 Análise térmica do metacaulim

Das análises térmicas, realizadas conforme o procedimento descrito de ensaio descrito no item 3.2.1.7, verificou-se que a massa calcinada a 1000 °C do metacaulim é 97,37% (Figura 48).

Figura 48 - Curvas de TG/DTG e DTA do metacaulim.



Fonte: A autora.

Do ensaio de termogravimetria as curvas de TG/DTG e DTA do metacaulim (Figura 48) evidenciam uma perda de massa inicial referente a decomposição da água livre, seguida de uma faixa de perda de massa expressiva entre 500 °C e 600 °C, referente a decomposição por desidroxilação da caulinita residual (MEDINA, 2011; NITA, 2006).

### 3.3.2.3 Composição química do metacaulim

A Tabela 12 traz a composição química do metacaulim apresentada pelo equipamento e a corrigida considerando a perda ao fogo da amostra que é de 2,07%, de acordo com o ensaio de termogravimetria.

Tabela 12 - Composição química de óxidos do metacaulim (% em massa).

Componentes	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Outros	P.F*
Sem correção	1,299	0,634	0,081	<b>41,168</b>	6,040	0,118	<b>50,374</b>	0,286	-
Com correção	1,272	0,621	0,079	<b>40,316</b>	5,915	0,116	<b>49,331</b>	0,280	<b>2,07</b>

\*Perda ao Fogo

Fonte: A autora.

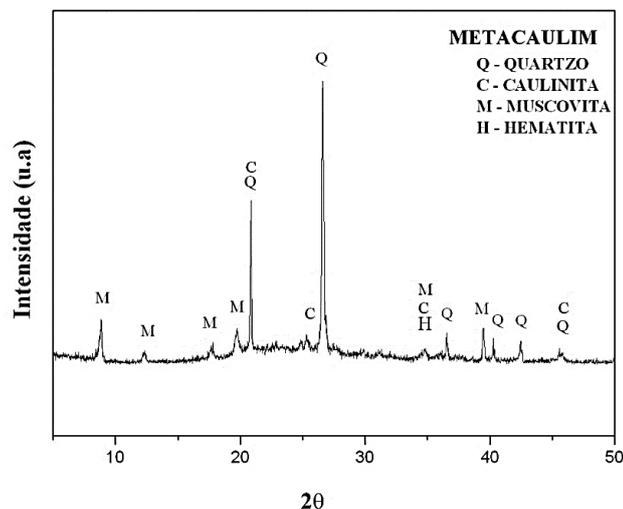
O resultado da análise química por meio do EDX (Tabela 12) cujo procedimento está descrito no tópico 3.2.1.8 confirma que o metacaulim é formada em sua maioria por óxidos de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Os dados da Tabela 12, mostram que a somatória dos teores de SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, correspondem a aproximadamente 96%, após à correção de perda ao fogo. O metacaulim poderia ser classificado como de alta reatividade, de acordo com análise do fabricante, pois apresenta o somatório destes compostos superior a 90% (Souza, 2003). Os resultados desta pesquisa permitem classificá-lo como pozolânico, pois de acordo com as normas NBR 12653, IS 1344 e ASTM C 618 uma porcentagem superior a 70% classifica o material como pozolânico.

### 3.3.2.4 Análise mineralógica do metacaulim

O resultado da análise de DRX, apresentado no item 3.2.1.9, revela que o metacaulim possui alos amorfos e regiões com picos de estruturas cristalinas (Figura 49).

Figura 49 - Difratoograma do metacaulim.



Fonte: A autora.

A partir da análise do difratograma do metacaulim (Figura 49), verifica-se a presença de picos relativos ao quartzo (ISCD# 027832) (01-085-0796), caulinita (ISCD# 20593) (00-014-0164), muscovita (ISCD# 67629) (01\_079\_2363) e hematita (ISCD# 015840) (01-072-0469).

### 3.3.3 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 após secagem ao ar.

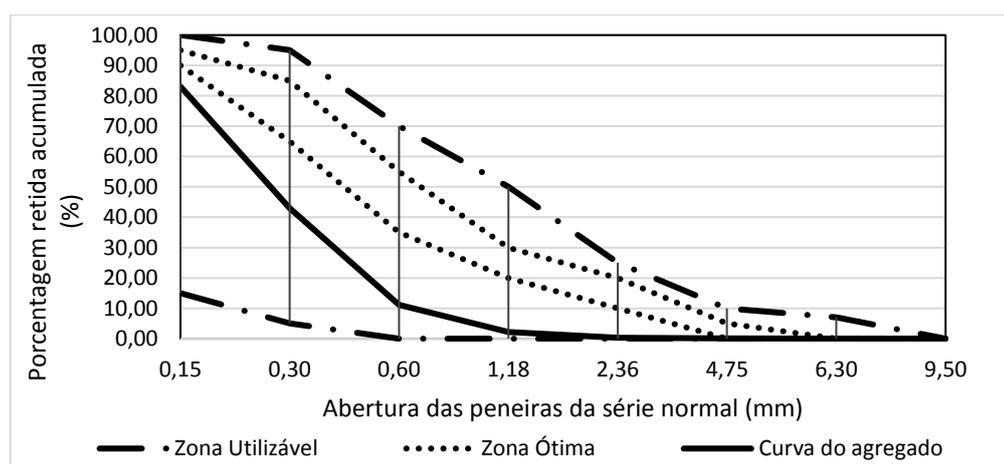
Desta forma, os resultados da granulometria do agregado miúdo estão apresentados no Quadro 3. E a curva granulométrica está apresentada na Figura 50.

Quadro 3 – Granulometria do agregado miúdo.

Peneiras ABNT (mm)	Massa retida (g)		Massa retida individual (%)			%Retida Acumulada
	M1	M2	M1	M2	Md	
Massa inicial (g)	301	301	-	-	-	-
6,3	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0
4,75	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
2,36	0,7	0,6	0,2	0,2	0,2	0,3
1,18	5,8	5,3	1,9	1,8	1,8	2,2
600	27,6	26,2	9,2	8,7	8,9	11,1
300	96,4	95,2	32,0	31,6	31,8	42,9
150	110	131,3	36,6	43,7	40,1	83,0
Fundo	60	42	19,9	14,0	17,0	100,0
TOTAL	300,9	300,8				
% PERDA	0,03	0,07				

Fonte: A autora.

Figura 50 - Curva granulométrica do agregado miúdo.



Fonte: A autora.

Pela curva granulométrica o agregado miúdo se encontra na zona utilizável.

Dimensão máxima característica (% Retida acumulada inferior e mais próxima a 5%) = 1,18 mm.

Módulo de finura (Somatório das porcentagens retidas nas peneiras padrões /100) = 1,41.

Na Tabela 13 encontra-se os resultados dos ensaios de caracterização do Agregado miúdo utilizado na presente pesquisa.

Tabela 13 - Caracterização do agregado miúdo.

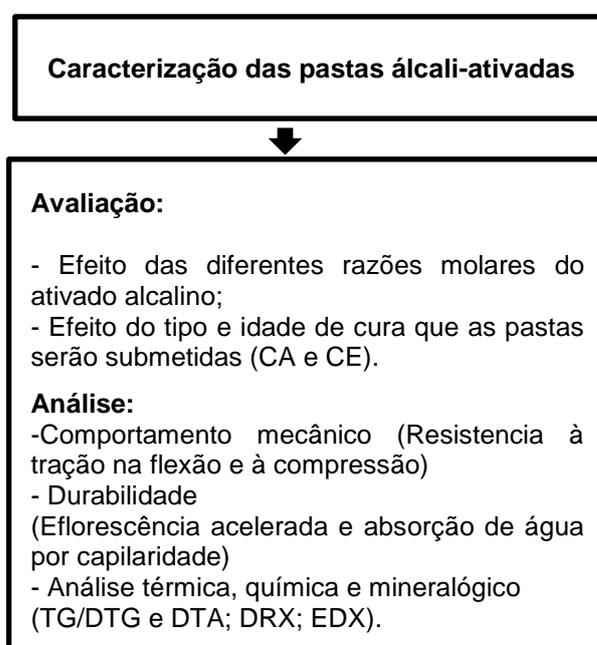
<b>ENSAIO</b>	<b>NORMA UTILIZADA</b>	<b>RESULTADO</b>
Dimensão máxima característica (mm)	NBR NM 248 (ABNT,2003)	1,18
Módulo de finura	NBR NM 248 (ABNT, 2003)	1,41
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	NBR 9776 (ABNT, 1987)	2,62
Material Pulverulento (%)	NBR NM 46 (ABNT, 2009)	1,53

Fonte: A autora.

### 3.4 PRIMEIRO ESTÁGIO

Este estágio tem como objetivo principal a caracterização das pastas álcali-ativadas. Com isso, buscou-se compreender o comportamento de cada pasta com as diferentes razões molares do entre o  $H_2O/Na_2O$ , sendo de 10, 12 e 14 mol/mol. Além disso, entender a influência do tipo de cura (cura ambiente e cura em estufa), que as amostras foram submetidas, nas primeiras 24 horas, 7 dias e 14 dias. E por fim, avaliar o comportamento mecânico e de durabilidade das pastas produzidas, com os diferentes tipos de cura e com as diferentes razões molares do ativador alcalino. (Figura 51).

Figura 51 – Primeiro estágio: preparo e caracterização das pastas álcali-ativadas.



Fonte: A autora.

#### 3.4.1 Resultados e discussões do primeiro estágio

A partir da análise do comportamento mecânico foi possível identificar se há relação entre o efeito das diferentes razões molares entre  $H_2O/Na_2O$ ; e do tipo da idade de cura que as pastas álcali-ativadas foram submetidas.

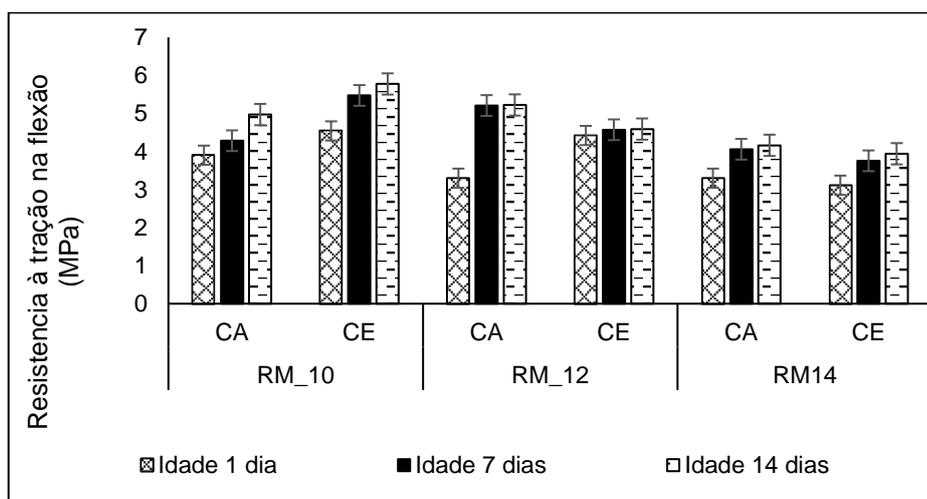
### 3.4.1.1 Resistência à tração na flexão

#### 3.4.1.1.1 Avaliação segundo a razão molar do ativador alcalino

A natureza e a concentração dos ativadores alcalinos influenciam diretamente na estrutura e nas propriedades mecânicas dos produtos originados na geopolimerização. De acordo com Gasteiger et al. (1992) a solubilidade do material aluminossilicato aumenta com o aumento da concentração dos íons hidróxidos. Por outro lado, elevada concentração do ativador provoca atraso na formação do polímero inorgânico, pois o aumento na concentração de espécies iônicas limita a mobilidade dos íons promovendo o retardo na formação de estruturas coaguladas, desta forma, prejudicando a resistência mecânica da amostra (ALONSO e PALOMO, 2001).

O gráfico na Figura 52 possibilita uma análise ampla da resistência à tração na flexão das 3 pastas álcali-ativadas estudadas (de razão molar entre  $H_2O/Na_2O$  de 10, 12 e 14) ao longo das idades e sob as duas condições de cura que foram submetidas (CA e CE). Desse gráfico é possível observar que em todas as idades de cura, o grupo de pastas álcali-ativadas de razão molar igual 10, e que foram submetidos à cura em estufa, apresentou, de modo geral, resistências superiores às observadas nas pastas de maior razão molar do ativador alcalino, tendo destaque, as pastas de razão molar igual 10 e que foram submetidas à cura em estufa, das quais obtiveram aos 14 dias a maior resistência à tração na flexão (5,472 MPa) (Figura 52).

Figura 52 - Resistência à tração na flexão.



Fonte: A autora.

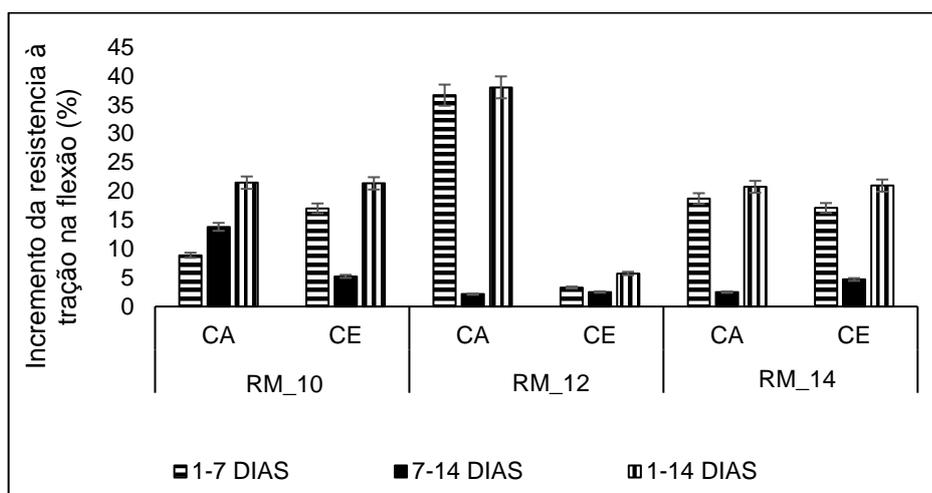
As pastas álcali-ativadas que apresentaram as maiores resistências à tração na flexão na idade de 1 dia foram as de razão molar de 10 (3,9 MPa para CA e de 4,54 MPa para CE). O que sugere que são materiais adequados para aplicações em sistemas que exigem altas resistências já nas primeiras idades.

Wang et al. (2005) demonstraram experimentalmente que a resistência à tração na flexão e à compressão, bem como a densidade aparente e o conteúdo da fase amorfa de metacaulim ativado por álcalis de sódio, aumentou juntamente com o aumento da concentração de hidróxido de sódio, dentro do intervalo de 4-12 mol/l. Isto pode ser atribuído a maior dissolução das partículas de metacaulinita e, conseqüentemente, a condensação acelerada dos monômeros na presença de concentrações mais elevadas de NaOH. Ficando evidente que como as pastas de razão molar igual a 10, apresentam em sua concentração molar uma maior quantidade de hidróxido de sódio na solução de ativação, acaba por contribuir no aumento da resistência mecânica dessa amostra, como mostrou Wang et al. (2005) em sua pesquisa.

#### 3.4.1.1.2 Avaliação em função da idade de cura

Do ensaio de resistência à tração na flexão, foi possível notar que todas as pastas álcali-ativadas apresentaram resistências médias que variaram de aproximadamente 3,5 MPa (nas amostras de CA) e de 4 MPa (nas amostras de CE) já nas primeiras 24 horas; no 7º dia elas apresentaram uma resistência média de 4,5 MPa (CA) e de 4,6 MPa (CE) e na idade de 14 dias apresentaram resistência média de 4,8 MPa, nas amostras de CA e de CE. Dessa forma, em todas as amostras nota-se um ganho de resistência à tração na flexão mais expressivo nas primeiras 24 horas. Já entre o 7º e o 14º dia, o maior valor de incremento de resistência foi de 38%, nas amostras de razão molar de 12 e de cura ambiente (Figura 53).

Figura 53 - Incremento da resistência à tração na flexão para cada intervalo de tempo.



Fonte: A autora.

Esse comportamento mecânico observado nas pastas estudadas ao longo da idade de cura, 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 álcali-ativados apresentam altas resistências mecânicas nas idades iniciais e que o incremento mais significativo na resistência se dá nas primeiras horas. 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).

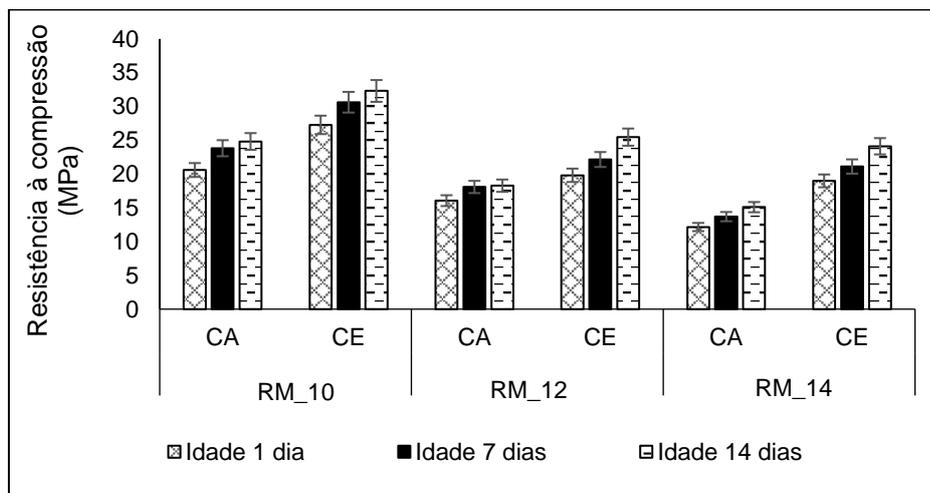
### 3.4.1.2 Resistência à compressão

#### 3.4.1.2.1 Avaliação segundo a razão molar do ativador alcalino

Comportamento similar no ensaio de resistência à compressão (item 3.2.1.11.3), ocorre com as amostras submetidas ao ensaio de resistência à compressão.

O gráfico na Figura 54 possibilita uma análise ampla da resistência à compressão das 3 pastas álcali-ativadas estudadas sob as duas condições de cura que foram submetidas (CA e CE). Desse gráfico é possível observar que em todas as idades de cura, o grupo de pastas álcali-ativadas de razão molar igual 10, e que foram submetidos à cura em estufa, apresentou, de modo geral, resistências superiores às observadas nas pastas de maior razão molar do ativador alcalino. Tendo destaque, as pastas de razão molar igual 10 e que foram submetidas à cura em estufa, das quais obtiveram aos 14 dias a maior resistência à compressão (32,3 MPa) (Figura 54).

Figura 54 - Resistência à compressão.



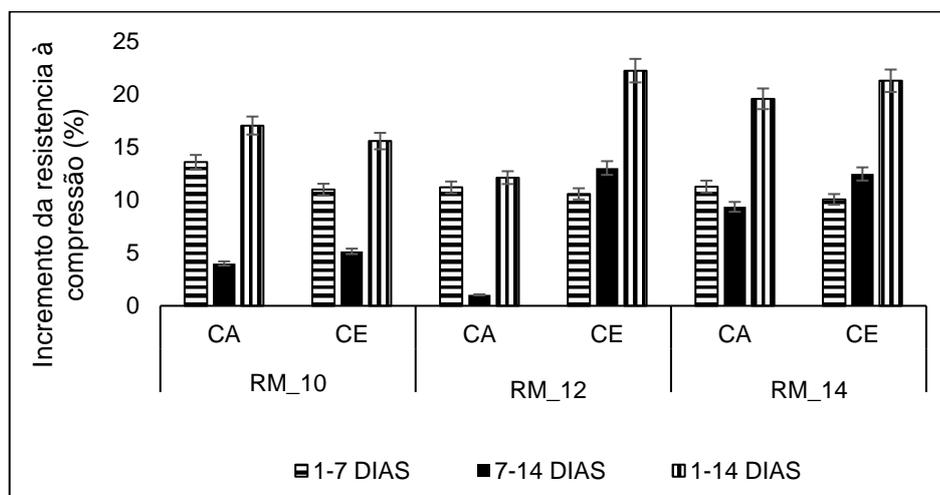
Fonte: A autora.

Ficou evidente que como as pastas de razão molar igual a 10, apresentam em sua concentração molar uma maior quantidade de hidróxido de sódio na solução de ativação, acaba por contribuir no aumento da resistência mecânica dessa amostra, como mostrou Wang et al. (2005) em sua pesquisa.

#### 3.4.1.2.2 Avaliação em função da idade de cura

Do ensaio de resistência à compressão, foi possível notar que todas as pastas álcali-ativadas apresentaram resistências médias que variaram de aproximadamente 16,3 MPa (nas amostras de CA) e de 22 MPa (nas amostras de CE) já nas primeiras 24 horas; no 7º dia elas apresentaram uma resistência média de 18,5 MPa (CA) e de 25 MPa (CE) e na idade de 14 dias apresentaram resistência média de 19,4 MPa (CA) e de 27,3 MPa (CE). Dessa forma, em todas as amostras nota-se um ganho de resistência à compressão mais expressivo nas primeiras 24 horas. Já entre o 7º e o 14º dia, o maior valor de incremento de resistência foi de 21%, nas amostras de razão molar de 14 e de cura em estufa (Figura 55).

Figura 55 - Incremento da resistência à compressão para cada intervalo de tempo.



Fonte: A autora.

Esse comportamento mecânico observado nas pastas estudadas ao longo da idade de cura, 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 álcali-ativados apresentam altas resistências mecânicas nas idades iniciais e que o incremento mais significativo na resistência se dá nas primeiras horas. 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).

#### 3.4.1.3 Avaliação da formação de eflorescência nas amostras

Nas Figura 56 à Figura 65, estão apresentados todo o desenvolvimento do ensaio de eflorescência acelerada. Este ensaio foi no Laboratório de Construção e Estruturas – Timoshenko, da Escola Politécnica da UFBA e seguiu o procedimento de ensaio descrito no item 3.2.1.12.3.

Figura 56 - Corpos de prova após 14 dias em CA.



a) Razão molar de 10



b) Razão molar de 12



c) Razão molar de 14

Fonte: A autora.

Figura 57 - Corpos de prova após 14 dias (1º dia em CE e os respectivos 13 dias em CA).



a) Razão molar de 10



b) Razão molar de 12



c) Razão molar de 14

Fonte: A autora.

Figura 58 - Corpos de prova que foram submetidos à CA por 14 dias, após 1 hora em estufa por 55 °C para secagem superficial (antes da imersão em água destilada).



a) Razão molar de 10



b) Razão molar de 12



c) Razão molar de 14

Fonte: A autora.

Figura 59 - Corpos de prova que foram submetidos CE por 1 dia e CA por 13 dias, após 1 hora em estufa por 55 °C para secagem superficial (antes da imersão em água destilada).



a) Razão molar de 10



b) Razão molar de 12



c) Razão molar de 14

Fonte: A autora.

Figura 60 - Corpos de prova de Razão molar igual a 10 após 1 hora em estufa por 55 °C para secagem superficial (antes da imersão em água destilada).



(a) Amostras de CA e Razão Molar de 10



(b) Amostras de CE e Razão Molar de 10

Fonte: A autora.

Figura 61 - Corpos de prova de razão molar igual a 12 após 1 hora em estufa por 55 °C para secagem superficial (antes da imersão em água destilada).



(a) Amostras de CA e Razão Molar de 12



(b) Amostras de CE e Razão Molar de 12

Fonte: A autora.

Figura 62 - Corpos de prova de Razão molar igual a 14 após 1 hora em estufa por 55 °C para secagem superficial (antes da imersão em água destilada).



(a) Amostras de CA e Razão Molar de 14



(b) Amostras de CE e Razão Molar de 14

Fonte: A autora.

Figura 63 - Início do ensaio de efluorescência acelerada – imersão dos corpos de prova em água destilada.



Fonte: A autora.

Figura 64 - Corpos de provas após 15 dias em imersão em água destilada (CP's 14 dias em CA).



a) Razão molar de 10



b) Razão molar de 12



c) Razão molar de 14

Fonte: A autora.

Figura 65 - Corpos de provas após 15 dias em imersão em água destilada (CP's 1 dia em CE e 13 dias em CA).



a) Razão molar de 10



b) Razão molar de 12



c) Razão molar de 14

Fonte: A autora.

### 3.4.1.3.1 Avaliação segundo a razão molar do ativador alcalino

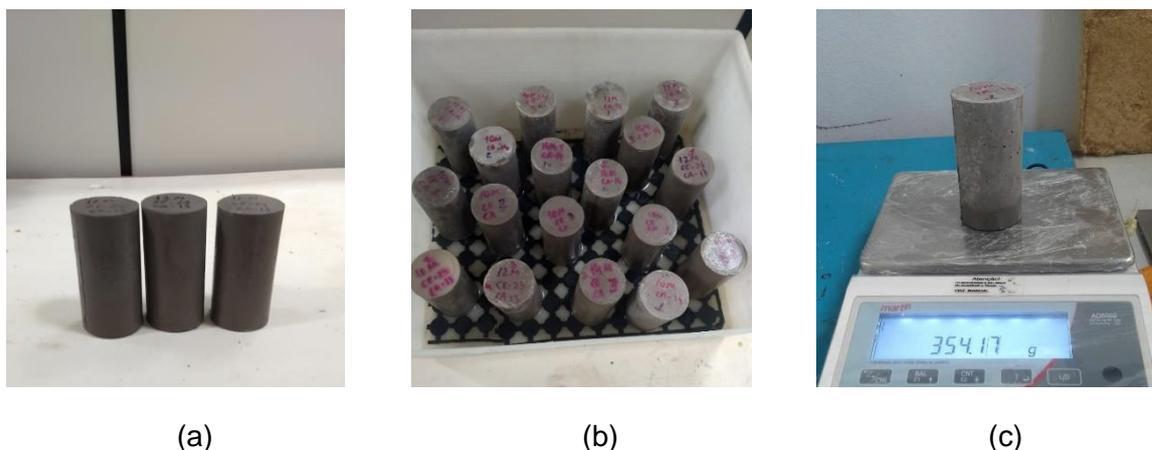
Nas Figura 56 à Figura 65, mostraram que, seguindo o procedimento abordado no item 3.2.1.12.3, por meio da análise qualitativa, as pastas álcali-ativadas avaliadas, tiveram pouca susceptibilidade ao desenvolvimento de eflorescência. Esta patologia foi mais acentuada durante o ciclo de cura, uma vez que após 14 dias, os corpos de prova já apresentam um tom mais esbranquiçado do que o obtido pós-desmoldagem, sendo este aspecto visual pouco alterado após 15 dias de imersão parcial em água destilada. Este fato indica que as razões molares estão equilibradas, uma vez que não houve o excesso de sais de álcalis de sódio suficientes na superfície para o desenvolvimento de significativa eflorescência.

As amostras de razão molar de 12 e de 14, revelaram um efeito mais intenso de eflorescência. Entretanto, nas amostras de razão molar de 10 não se seguiu a mesma tendência, de forma que não se pode concluir que a maior concentração molar do ativador alcalino, contribua negativamente em termos de aumentar a tendência ao desenvolvimento de eflorescência.

### *3.4.1.4 Absorção de água por capilaridade*

Na Figura 66, estão apresentadas, o desenvolvimento do ensaio de absorção de água por capilaridade:

Figura 66 - Absorção de água por capilaridade.

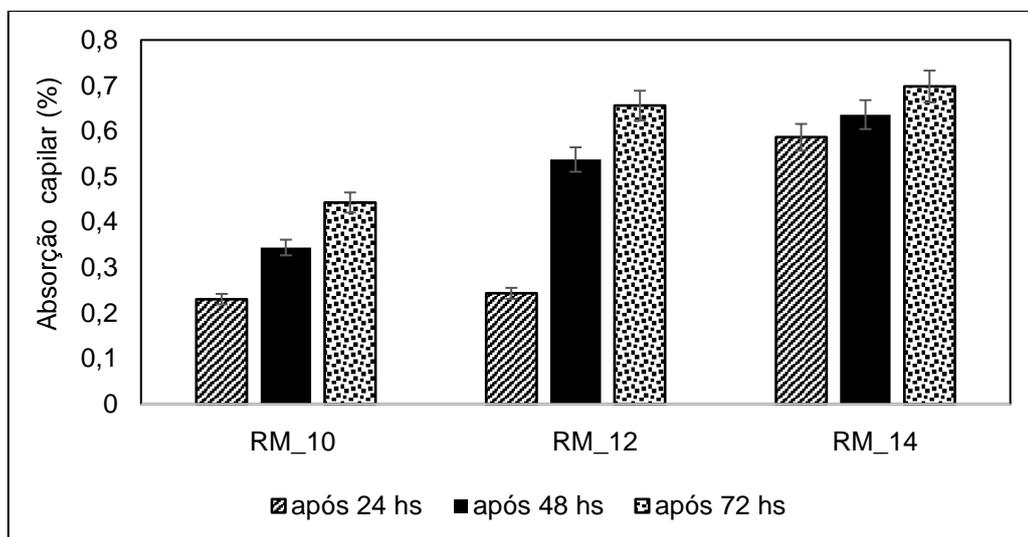


(a) CP's após a moldagem e desforma (b) após os CP's atingirem a constância de massa foram imersos em água (5 mm) por 72 horas (b) pesagem dos corpos de prova imersos em água (até atingirem 72 horas).

Fonte: A autora.

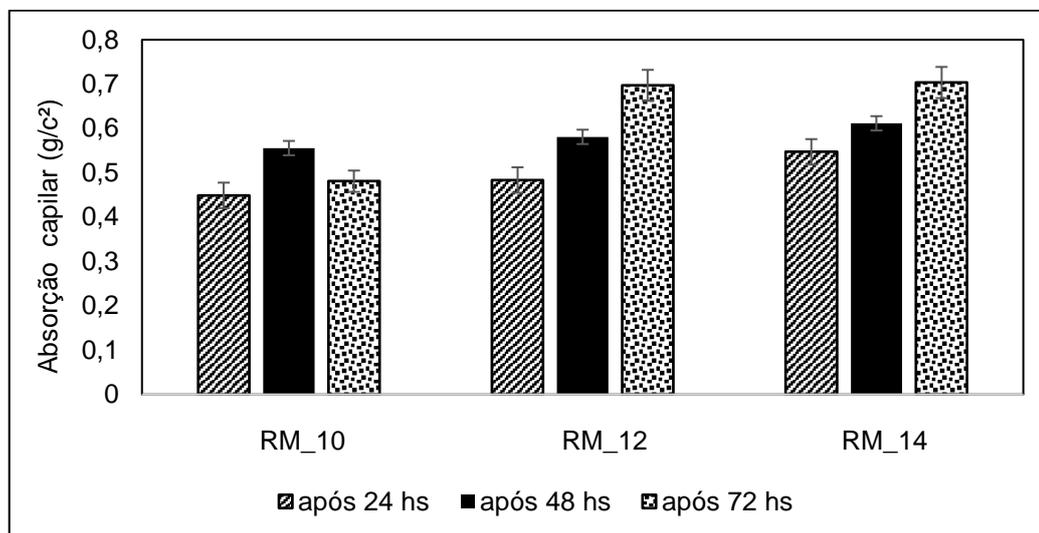
Nas Figura 67 e Figura 68, estão apresentadas a média da absorção de água por capilaridade das pastas álcali-ativadas em função do seu tempo de permanência em imersão parcial de água.

Figura 67 - Absorção de água por capilaridade das pastas álcali-ativadas submetidas à CA.



Fonte: A autora.

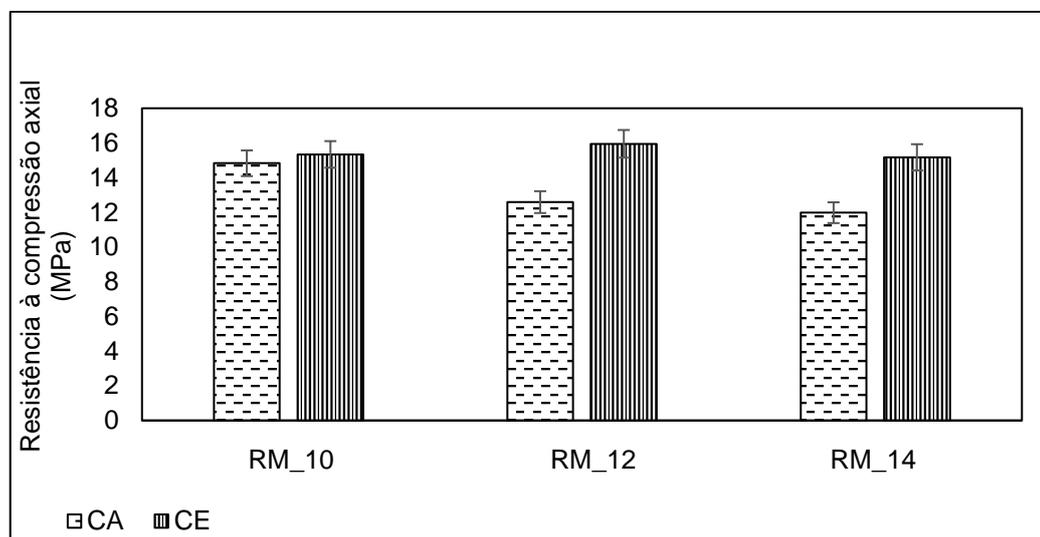
Figura 68 - Absorção de água por capilaridade das pastas álcali-ativadas submetidas à CE (nas primeira 24 horas) e CA.



Fonte: A autora.

Desta forma, após completar as 72 horas de imersão em água, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de resistência à compressão axial (Figura 69).

Figura 69 - Média da resistência à compressão axial das pastas álcali-ativadas.



Fonte: A autora.

#### 3.4.1.4.1 Avaliação segundo a razão molar do ativador alcalino

Observa-se que com o aumento da concentração molar do ativador alcalino nas pastas álcali-ativadas implicou numa queda dos seus valores de absorção de água por capilaridade.

De acordo com Pavía e Treacy (2006), geralmente, quanto menores as dimensões e mais conectados forem os poros, mais evidenciado é o efeito da capilaridade. Martins (2001) salientou em seu trabalho que, segundo a literatura, nos produtos com cimento Portland observa-se que poros com diâmetro maiores que 10  $\mu\text{m}$  apenas contribuem nas taxas de absorção capilar inicial, de modo que após determinado período de tempo, somente os poros menores atuam nesse processo de absorção de água. Isso revela que os poros das amostras contendo uma menor quantidade de NaOH, possivelmente são de maiores dimensões e conectados.

Segundo Shi, et al. 2006, a dissolução de hidróxido de sódio libera quantidade significativa de calor (exotérmica) em baixas concentrações e a viscosidade da solução aumenta proporcionalmente à concentração. Desta forma, nas pastas de razão molar entre  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  de 10, foi observada uma menor absorção de água capilar. Isto se deu devido à maior quantidade de NaOH presente na mistura, fazendo

com que as reações fossem catalisadas, conseqüentemente, mais rápido a geopolimerização, mais rápida a formações das fases, maior estabilidade nas ligações da matriz formada e uma menor conectividade dos poros.

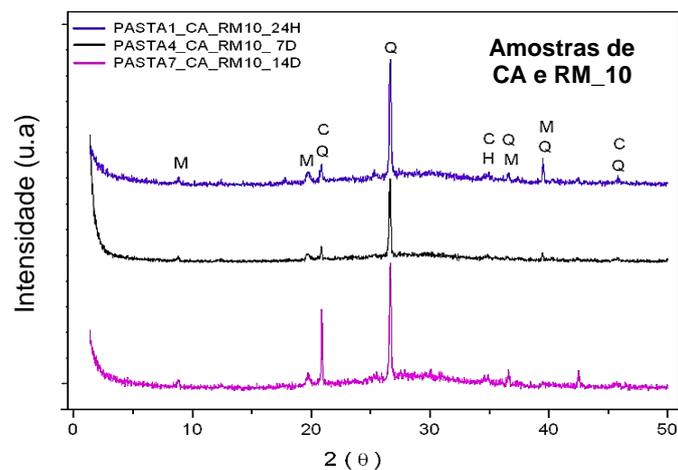
#### *3.4.1.5 Análise mineralógica (DRX)*

Sabe-se que a Difração de Raios X (DRX) é uma técnica frequentemente utilizada pelos pesquisadores que estudam aluminossilicatos ativados, por se tratar de uma análise útil para identificar novas fases formadas na microestrutura dos materiais partir da análise das pastas álcali-ativadas, verificou-se a presença de picos relativos ao quartzo (Q) (ISCD# 027832), caulinita (C) (ISCD# 20593), muscovita (M) (ISCD# 67629) e hematita (H) (ISCD# 015840).

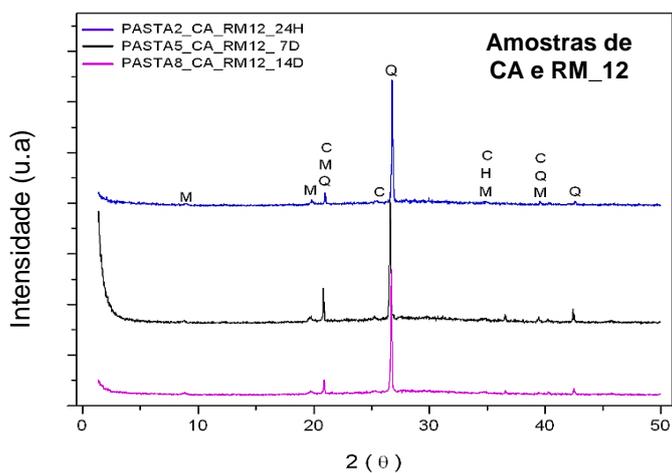
##### 3.4.1.5.1 Avaliação segundo a razão molar do ativador alcalino

Os padrões de DRX encontrados nas pastas álcali-ativadas submetidas à cura ambiente e à cura em estufa (durante as primeiras 24 horas após moldagem), em função da razão molar entre o ativador alcalino ( $H_2O/Na_2O$ ), então apresentadas nas Figura 70 e Figura 71.

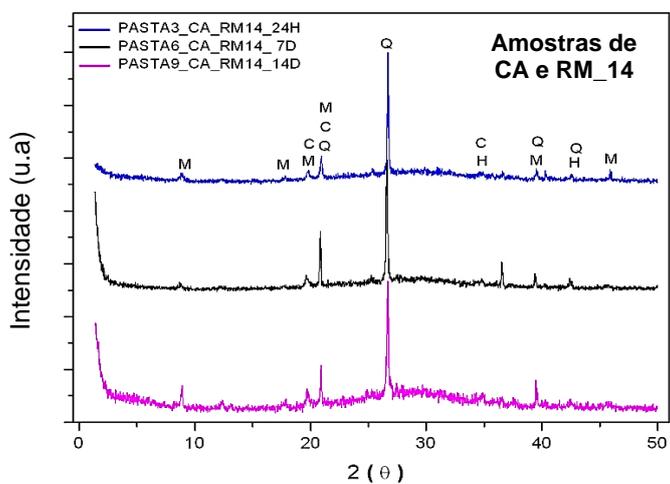
Figura 70 - Difratoograma das pastas álcali-ativadas, de cura ambiente, em função da razão molar do ativador alcalino.



(a) DRX de pastas de razão molar igual a 10.



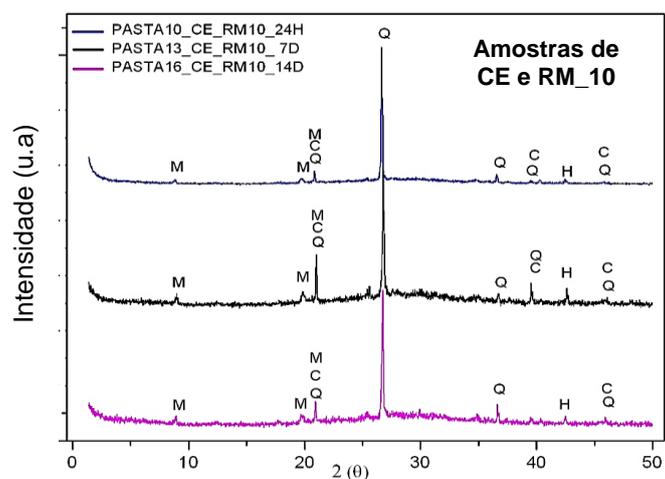
(b) DRX de pastas de razão molar igual a 12.



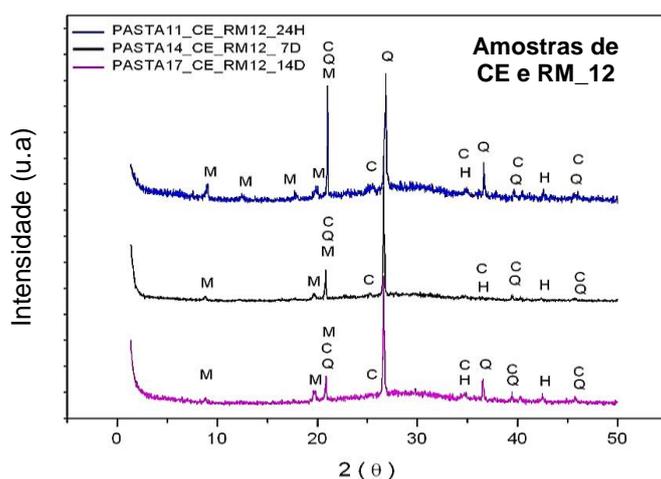
(c) DRX de pastas de razão molar igual a 14.

Fonte: A autora.

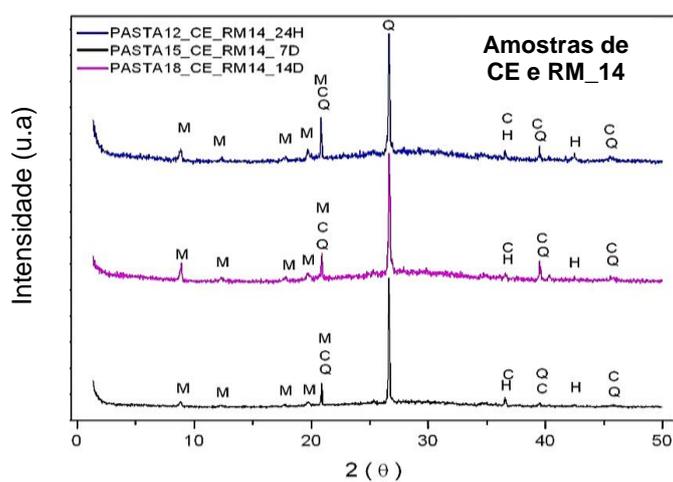
Figura 71 - Difratoograma das pastas álcali-ativadas, de cura em estufa nas primeiras 24 horas após à moldagem, em função da razão molar do ativador alcalino.



(a) DRX de pastas de razão molar igual a 10.



(b) DRX de pastas de razão molar igual a 12.



(c) DRX de pastas de razão molar igual a 14.

Diversos autores (Bakharev 2005, Criado et al. 2005, Fernandez-Jimenez et al. 2005b, Krivenko 1992, Palomo et al. 2004a) têm mostrado que tanto a temperatura de cura como a natureza do ativador alcalino podem afetar a cinética do processo geopolimerização. Mais especificamente, a taxa de reação aumenta com o aumento da temperatura de cura, e da quantidade de sílica ativa presente na mistura. Além disso, diferentes produtos de reação podem ser obtidos variando o tempo de reação, a temperatura de cura e a taxa do ativador alcalino. Sendo assim, ao longo tempo de reação, em amostras com maior quantidade de ativador, elevam a velocidade da reação de ativação, como consequência, levam à formação de maiores proporções de Si no produto final, com o aumento concomitante das propriedades mecânicas (DUXSON et al. 2007a).

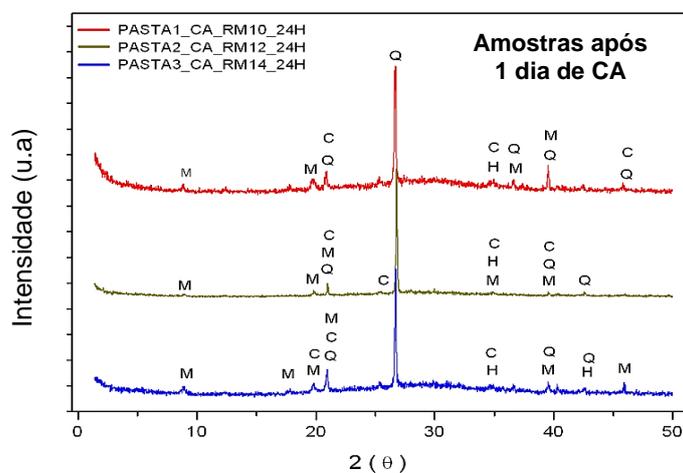
No que diz respeito à natureza do ativador alcalino, a Si que faz parte do gel N-A-S-H não precisa vir exclusivamente da matéria-prima utilizada como fonte primária do aglutinante: também pode estar presente no ativador alcalino. Em fato, a sílica presente no silicato de sódio (um dos ativadores mais comumente utilizado nestes sistemas) é altamente solúvel e conseqüentemente incorporado imediatamente no gel N-A-S-H. No entanto, o grau de geopolimerização da sílica na solução de silicato de sódio, depende das razões molares utilizadas ( $H_2O/Na_2O$  e/ou  $SiO_2/Na_2O$ ), que condiciona decisivamente a nas estrutura metaestáveis envolvidos na formação do N-A-S-H.

A principal conclusão que pode ser extraída das Figura 70 e Figura 71 (Criado et al. 2007b) é que a natureza do ativador alcalino desempenha um papel fundamental na cinética, estrutura e composição do gel inicialmente formado. A adição de sílica solúvel afeta os estágios intermediários da reação de ativação, mas não o resultado final. Desta forma, as amostras de razão molar ( $H_2O/Na_2O$ ) de 10, apresentaram uma estrutura metaestável mais organizada, o que contribuiu para a formação do gel N-A-S-H, assim corroborando para obtenção de um material com uma estrutura mais estável.

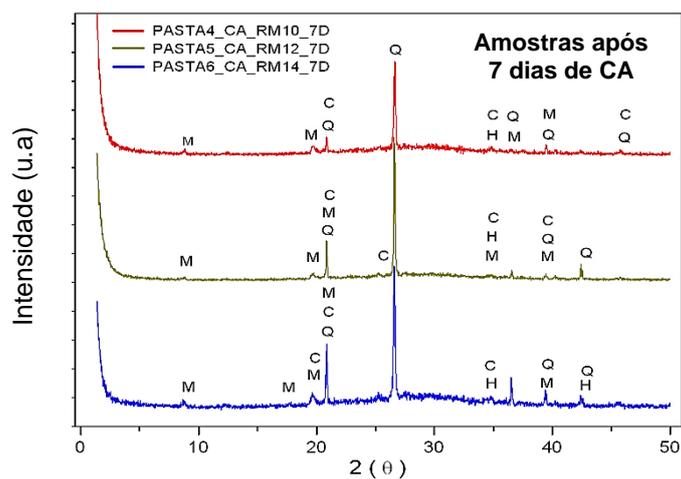
#### 3.4.1.5.2 Avaliação em função da idade de cura

Os difratogramas das pastas que foram submetidas à cura ambiente e à cura em estufa, em relação à idade de cura, estão apresentados nas Figura 72 e Figura 73.

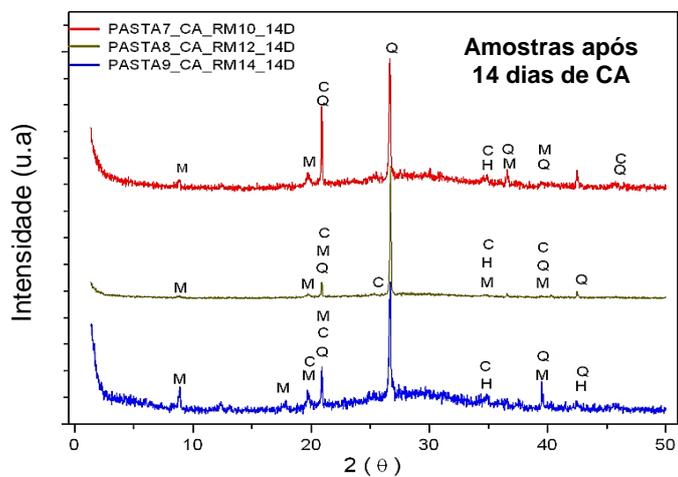
Figura 72 - Difratoograma das pastas álcali-ativadas, de CA, em relação à idade de cura.



(a) DRX de pastas álcali-ativadas após 1 dia de cura.



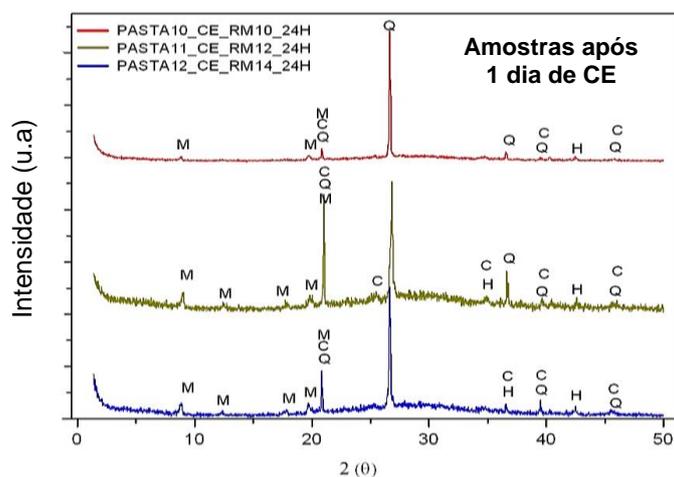
(b) DRX de pastas álcali-ativadas após 7 dias de cura.



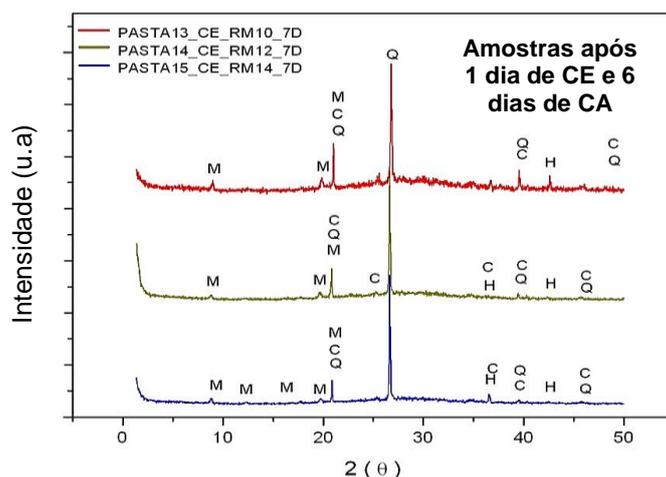
(c) DRX de pastas álcali-ativadas após 14 dias de cura.

Fonte: A autora.

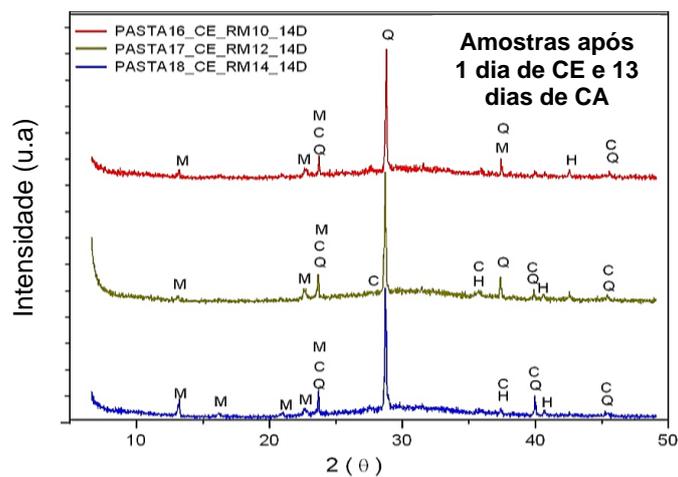
Figura 73 - Difratoograma das pastas álcali-ativadas de CE, em relação à idade de cura.



(a) DRX de pastas álcali-ativadas após 1 dia de cura.



(b) DRX de pastas álcali-ativadas após 7 dias de cura.



(c) DRX de pastas álcali-ativadas após 14 dias de cura.

Fonte: A autora.

Para Fernández-Jiménez et al. (2005) quando o precursor, fonte de aluminossilicato, sofre ativação alcalina, o principal componente resultante da reação é um gel de aluminossilicato com baixa ordem de estrutura cristalina que não as presentes na matéria-prima. Quando comparados os difratogramas do material de origem com os difratogramas dos materiais álcali-ativado já endurecidos, é possível observar que as fases onde se encontravam os cristais permanecem, pois a geopolimerização não dissolve os cristais, no entanto os picos aparecem mais baixos e espalhadas, tornando-se mais evidentes ao avanço das idades de cura.

As informações acima citadas estão sendo visualizadas nos difratogramas da Figura 72 e Figura 73, realizados no material de estudo que, após sofrer ativação alcalina, seguida de dissolução do aluminossilicato, reorganização polimérica, formação da fase gel e endurecimento, forma uma nova fase amorfa. Isso pode ser identificado pelo halo amorfo e os picos da matéria-prima que sofreram alteração de ângulo. Como pode ser visto, o difratograma do metacaulim (Figura 49), que inicialmente apresenta um halo em valores de  $2\theta = 20^\circ - 30^\circ$  característica de materiais amorfos, que move-se para valores de  $2\theta = 25^\circ - 35^\circ$  nos difratogramas dos materiais ativados. Esse deslocamento indica que foi formado, como principal produto de reação, um polímero inorgânico alcalino, isto é, um gel N-A-S-H, de natureza amorfa e com propriedades cimentantes (DUXSON et al. 2007).

Mendonça, (2007), também afirma que, as mudanças no halo (corcova) dos materiais álcali-ativados foram promovidas pelos cátions alcalinos que dissolveram o material e posteriormente destruíram a estrutura do aluminossilicato da matéria-prima original e as transformaram em géis de aluminossilicatos de sódio.

Nota-se que nas pastas que sofreram a cura ambiente, há um aumento dos picos ao avanço das idades de cura. Isso se reflete em todas as razões molares estudadas. Porém nas amostras que sofreram a cura em estufa, nas primeiras 24 horas após moldagem, ocorre uma diminuição dos picos ao longo das idades de cura. Fernandez-Jimenez et al. 2005b, explicam que como as reações de geopolimerização aumento ao longo do tempo, faz com que a fase metaestável /intermediária rica em Al (Gel 1) muda para uma fase rica em Si mais estável ou Gel 2, no metacaulim álcali-ativados. A dissolução das taxas para as fases ricas em Al e Si do gel N-A-S-H, um "precursor de zeólito", indicam que o último é mais estável. Logo, maior o tempo de cura, os

tempos de reação levam a maiores proporções de Si no produto final, com o aumento concomitante das propriedades mecânicas (PALOMO et al. 2004a, DUXSON et al. 2007a).

#### 3.4.1.6 Análise Química (EDX)

A Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), é uma análise quantitativa, foi utilizado o uso de curvas analíticas. Lembrando que, 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.

Na Tabela 14 estão apresentadas as composições químicas das pastas álcali-ativadas com as devidas correções de perda ao fogo.

Tabela 14 - Composições química das pastas álcali-ativadas com correção de perda ao fogo.

Amostra corrigida	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Outros	P.F*
<b>PASTA_CA_RM10_14D.</b>	0,961	0,988	0,155	<b>40,666</b>	5,521	0,143	<b>25,060</b>	0,826	<b>25,68</b>
<b>PASTA_CE_RM10_14D</b>	0,947	0,996	0,197	<b>39,828</b>	5,537	0,147	<b>25,727</b>	1,058	<b>25,58</b>
<b>PASTA_CA_RM12_14D.</b>	0,912	0,925	0,149	<b>38,809</b>	4,959	0,149	<b>25,727</b>	0,586	<b>28,79</b>
<b>PASTA_CE_RM12_14D</b>	0,862	0,864	0,159	<b>37,061</b>	4,631	0,123	<b>23,778</b>	0,537	<b>32,00</b>
<b>PASTA_CA_RM14_14D.</b>	0,937	0,937	0,171	<b>37,911</b>	5,223	0,138	<b>23,114</b>	0,600	<b>30,98</b>
<b>PASTA_CE_RM14_14D</b>	0,842	0,884	0,150	<b>35,101</b>	4,885	0,132	<b>21,380</b>	0,616	<b>36,01</b>

Fonte: A autora.

##### 3.4.1.6.1 Avaliação segundo a razão molar do ativador alcalino

A partir da análise dos dados contidos na Tabela 14, pode-se notar que todas as pastas álcali-ativadas estudadas, são ricas em óxidos de silício e óxidos de alumínio. A presença de sílica solúvel na solução de ativação leva à formação de géis com maior relação Si/Al e menor zeolitização, tendo ambos fatores contribuí para o aumento da resistência mecânica (MONZÓ et al. 2008). As pastas de razão molar de 10, apresentaram uma maior quantidade desses óxidos (SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o que contribuiu para que as pastas com essa razão molar apresentassem melhores resultados (tanto

nas amostras curadas à temperatura ambiente, quanto as amostras curadas em estufa), ao longo da idade de cura.

#### *3.4.1.7 Análise Térmica*

Para a realização das análises termogravimétricas (TG/DTG e DTA), foram retiradas pequenas amostras dos corpos de prova de cada idade e tipo de cura e em seguida maceradas manualmente com auxílio de um martelo, até reduzi-las a um pó muito fino. Destas amostras foram retiradas aproximadamente 10 mg para serem realizados os ensaios de TG/DTG e DTA.

Para uma melhor compreensão do presente método, são mostrados nas figuras abaixo, as curvas respectivas de TG, DTG e DTA para as amostras de razão molar igual a 10, 12 e 14. E com idades de 24 horas, 7 dias e 14 dias de cura (cura ambiente e cura em estufa), em base a massa inicial do metacaulim.

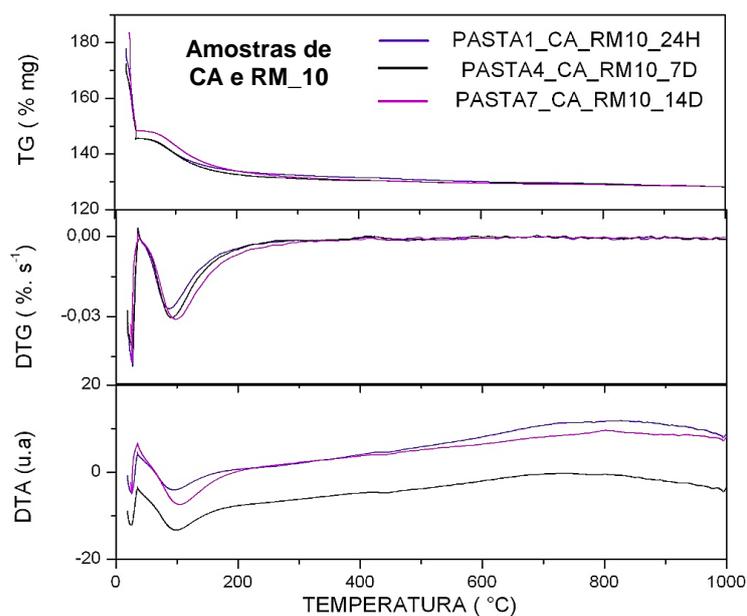
Como pode ser observado, em cada base, as mudanças de massa de cada um dos passos de decomposição são diferentes, porque foram calculadas em bases diferentes. Outra observação importante é que a conversão da base em massa calcinada do metacaulim, para base em massa inicial do metacaulim para todas as amostras é obtida multiplicando os dados antigos por uma mesma constante e são, em cada caso, em base de mesma composição.

Assim, os dados calculados em qualquer uma destas bases, podem ser usados para comparar corretamente o mesmo parâmetro entre as amostras e, em qualquer destes casos, os mesmos índices de massa sejam obtidos.

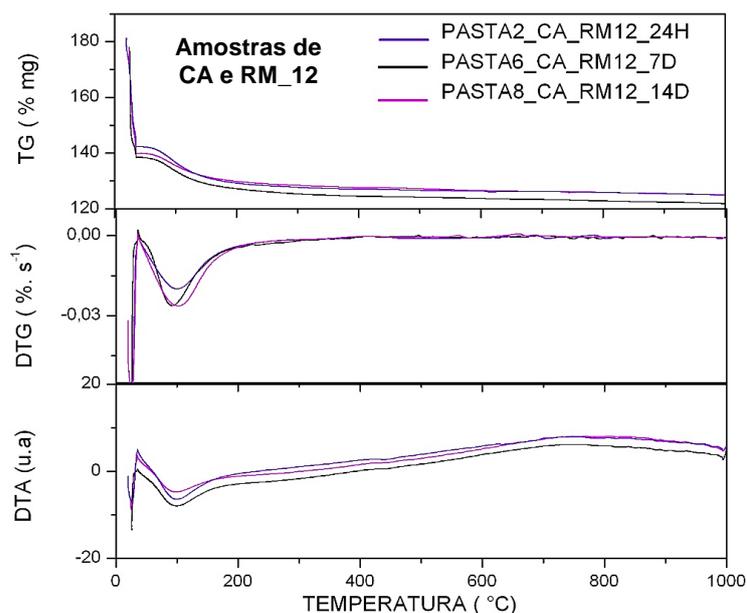
### 3.4.1.7.1 Avaliação segundo a razão molar do ativador alcalino

Nos gráficos de TG/DTG e DTA, das pastas álcali-ativadas submetidas à cura ambiente e à cura em estufa, então apresentadas nas Figura 74 e Figura 75 respectivamente, avaliadas segundo à razão molar do ativador alcalino ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ).

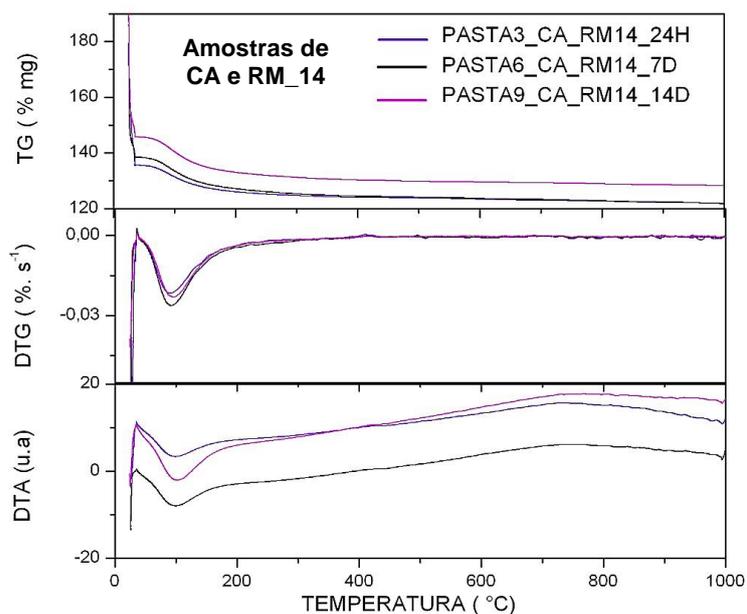
Figura 74 - Curvas representativas de TG, DTG e DTA das amostras que tiveram cura ambiente, em base a massa inicial do metacaulim, e em função da razão molar do ativador alcalino.



(a) Pastas de razão molar igual a 10.



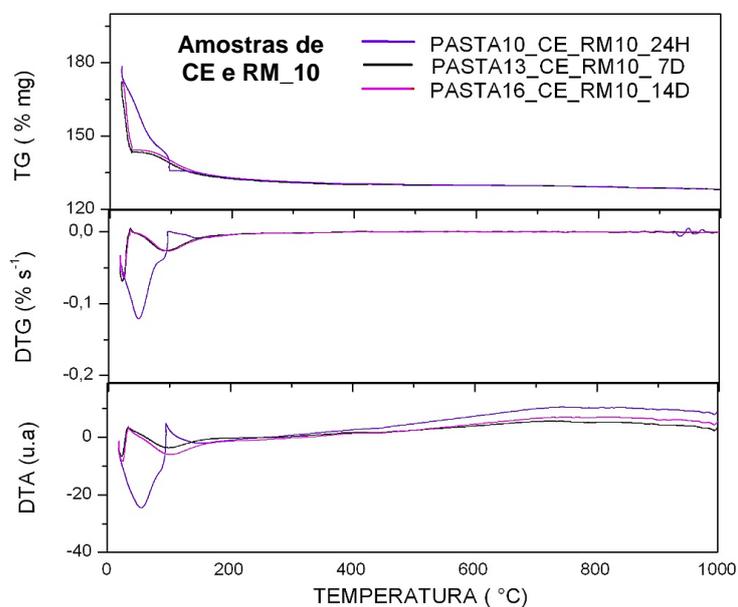
(b) Pastas de razão molar igual a 12.



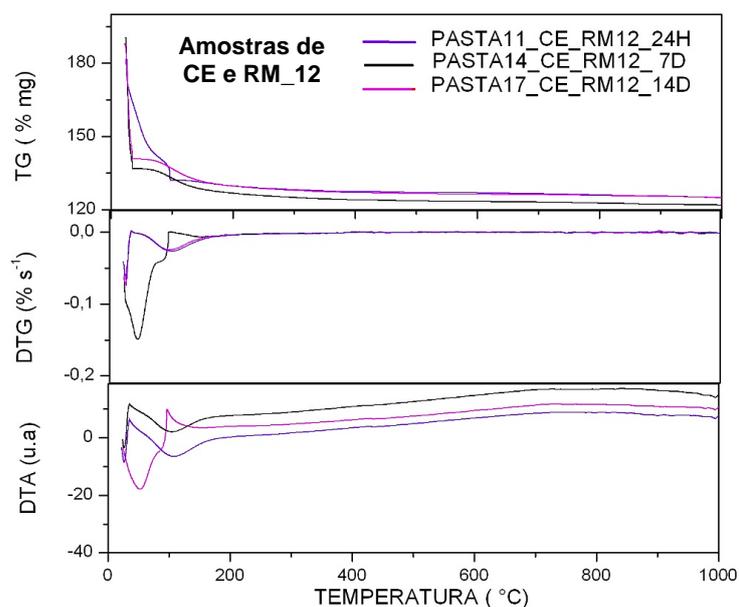
(c) Pastas de razão molar igual a 14.

Fonte: A autora.

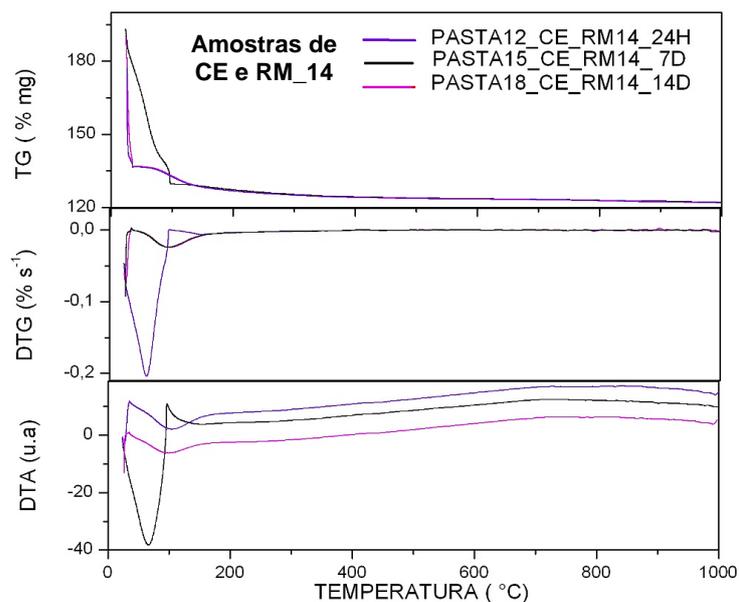
Figura 75 - Curvas representativas de TG, DTG e DTA das amostras que tiveram cura em estufa, em base a massa inicial do metacaulim, e em função da razão molar do ativador alcalino.



(a) Pastas de razão molar igual a 10.



(b) Pastas de razão molar igual a 12.



(c) Pastas de razão molar igual a 14.

Fonte: A autora.

Nas Figura 74 e Figura 75, podem ser visualizadas as curvas obtidas das análises térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) assim como a curva resultante da derivação dos resultados da TG (DTG), logo após ativação do metacaulim com diferentes soluções de  $H_2O/Na_2O$ . As curvas de TG e sua derivada (DTG) foram utilizadas para avaliar o desenvolvimento da ativação por meio da

variação de massa durante o aquecimento controlado e as curvas de DTA permitiram avaliar a energia despendida no processo.

Em todas as molaridades estudadas, observa-se que o maior percentual de perda, é referente à água livre (entre 0-35 °C), que é em torno de 23-43 % para cura ambiente e entre 12-51% para as amostras que passaram pela cura em estufa.

Segundo Rickard, (2008), a perda de massa devido à desidratação da água adsorvida, começa em temperaturas inferior à temperatura ambiente, e o percentual dessa perda é proporcional à água inicial do conteúdo da amostra. Isso fica bastante claro nas amostras de menor razão molar do ativador alcalino, de 10 mol/mol. Uma vez que, essas amostras possuem em sua composição uma menor quantidade de água, logo, favorecendo a uma menor perda de percentual de massa referente à água livre. Já nas amostras de maior razão molar do ativador alcalino (14 mol/mol), tem-se a maior percentagem de perda de massa (Tabela 34). A água continua a evaporar até aproximadamente 300 °C, onde a maior parte da água livre foi liberada. Um número de estudos mostrou que pelo menos 80% da perda de peso ocorre abaixo de 200 °C (BARBOSA, 2003; DUXSON et al. 2007; RICKARF, 2008; KONG et al. 2008).

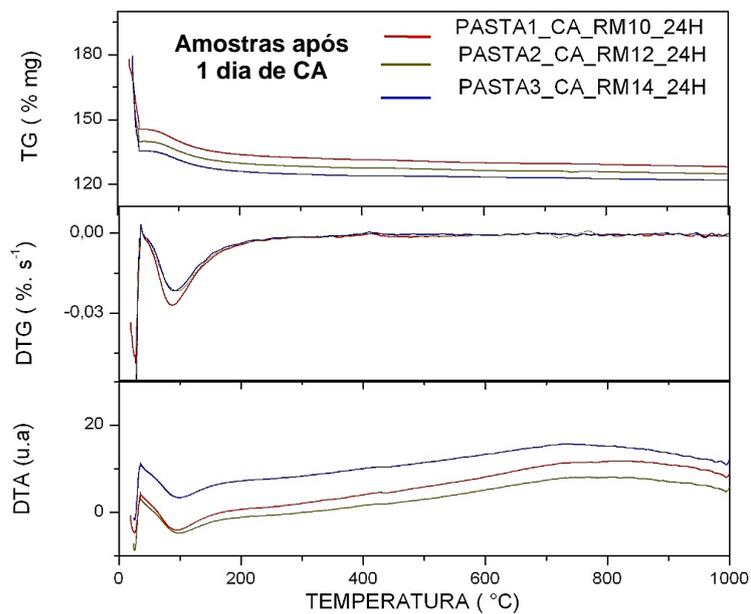
A desidratação é um evento endotérmico, que é evidente nos termogramas da DTA das Figura 74 e Figura 75. Acima de 300 ° C, a perda de massa nos dados da TG é atribuída à desidroxilação da água quimicamente combinada. A densificação de materiais álcali-ativados à temperaturas superiores aos 600 °C observados em resultados de expansão térmica não corresponde a qualquer perda de massa nos termogramas de TG observados.

. O pico exotérmico na faixa dos 400 °C, segundo Rickard et al. (2008) foi causada pela liberação de energia como o óxido de ferro mal ordenado (possivelmente ferridrite) presente no metacaulim, cristalizado em hematita. A perda de massa resultou da perda do grupo de hidroxila durante a mudança de fase (RICKARD et al. 2008).

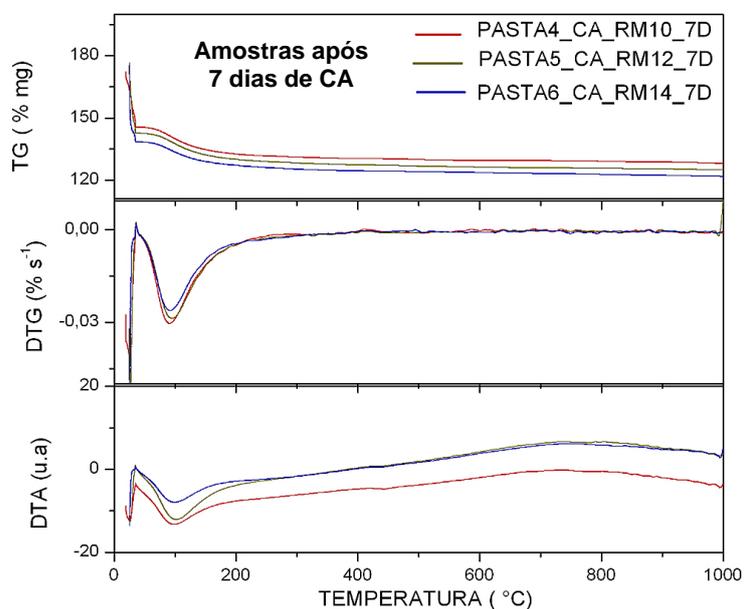
#### 3.4.1.7.2 Avaliação em função da idade de cura

Nos gráficos de TG/DTG e DTA, das pastas álcali-ativadas submetidas à cura ambiente e à cura em estufa, então apresentadas nas Figura 76 e Figura 77 respectivamente, avaliadas segundo à idade de cura.

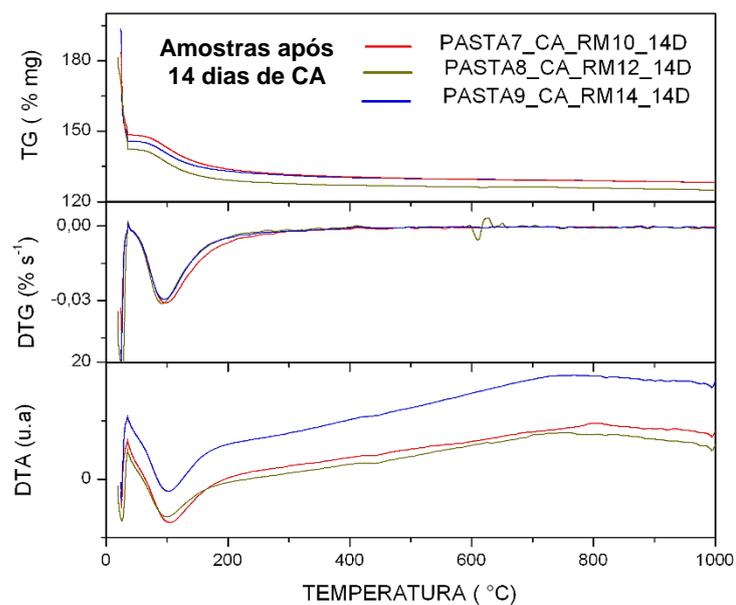
Figura 76 - Curvas representativas de TG, DTG e DTA das amostras que tiveram cura ambiente, em base a massa inicial do metacaulim, e em relação à idade de cura.



(a) Pastas álcali-ativadas após 24 horas de cura.



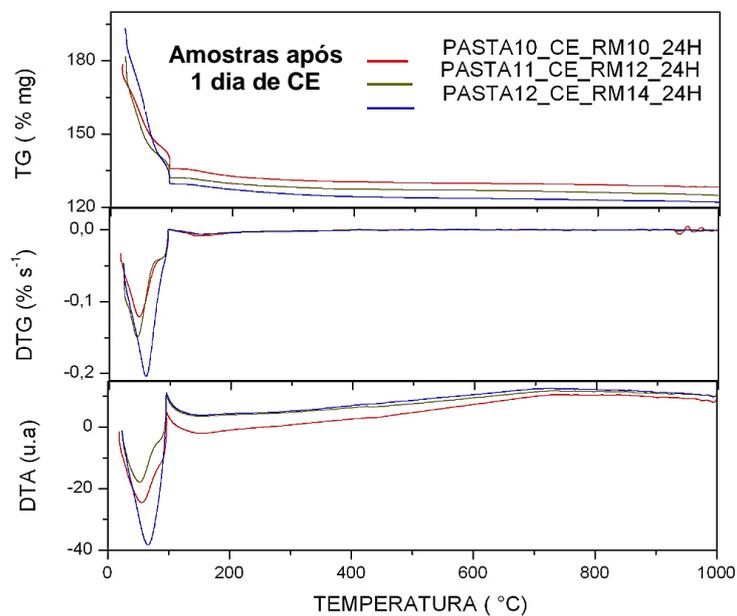
(b) Pastas álcali-ativadas após 7 dias de cura.



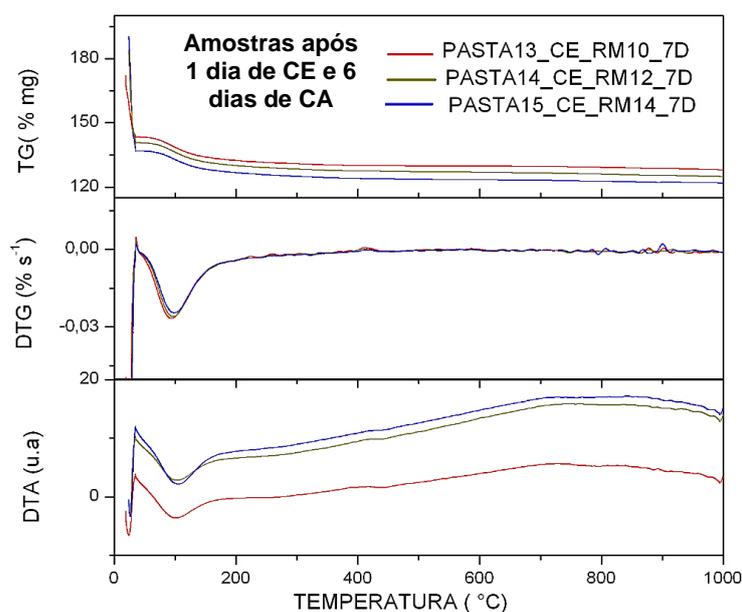
(c) Pastas álcali-ativadas após 14 dias de cura.

Fonte: A autora.

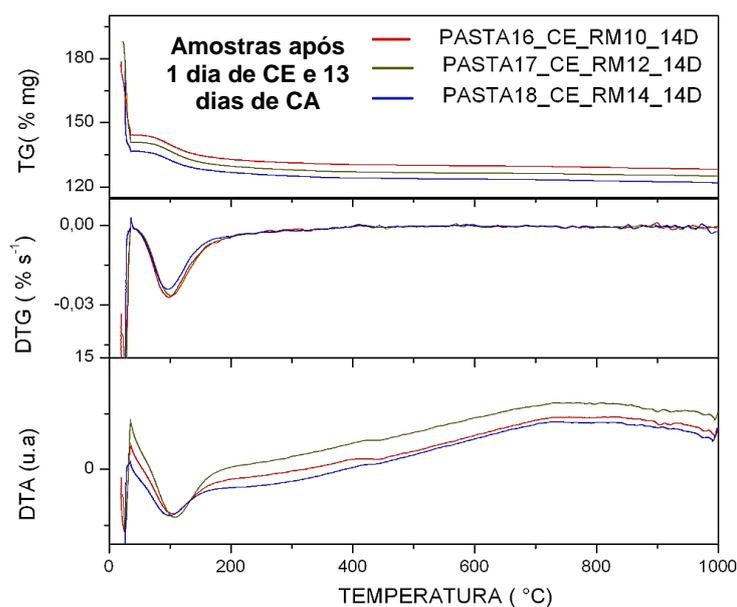
Figura 77 - Curvas representativas de TG, DTG e DTA das amostras que tiveram cura em estufa, em base a massa inicial do metacaulim, e em relação à idade de cura.



(a) Pastas álcali-ativadas após 24 horas de cura.



(b) Pastas álcali-ativas após 7 dias de cura.



(c) Pastas álcali-ativadas após 14 dias de cura.

Fonte: A autora.

O tempo de cura não influencia significativamente nos parâmetros térmicos apresentados nas Figura 76 e Figura 77. Entretanto, nas amostras após os 7 dias de cura, tenderam a uma diminuição da porcentagem de perda de massa, em todas as molaridades do ativador alcalino. Isso pode ter sido influenciado em virtude da perda de água livre ao ambiente. Segundo os estudos de Rickard (2008), a perda de massa

devido à desidratação da água, começa em temperaturas inferior à temperatura ambiente, e o percentual dessa perda é proporcional à água inicial do conteúdo da amostra.

As curvas de DTA e TG/DTG são típicas para estes sistemas: elas revelam térmicas efeitos listados abaixo:

- 0 – 35 °C: perda de água livre, a partir da temperatura ambiente até a isoterma de 35 °C (SILVA, 2015); (PROVIS, et al. 2009);
- Endotérmica: 125–340 °C, relacionado à evaporação da água adsorvida por estruturas N-A-S-H e evaporação de hidratos de produtos de carbonatação. Forma, intensidade e temperatura destes efeitos dependem da composição e das condições de pré-cura (PROVIS, et al. 2009);
- Exotérmico: aprox. 350 °C, relacionado às transformações estruturais de óxido de ferro da composição do metacaulim (hematita) (PROVIS, et al. 2009);
- Efeito exotérmico fraco: 350 – 600 °C, está associado ao processo de desidroxilação da caulinita (FÖLDEVÁRI, 2011; GARDOLINSK et al. 2003);
- Efeito exotérmico fraco: 600-900 °C, relacionado com a cristalização da nefelina. (PROVIS, et al. 2009).

### **3.4.2 Conclusões do primeiro estágio**

O comportamento mecânico observado nas pastas álcali-ativadas estudadas apresentou altas resistências mecânicas nas idades iniciais.

Comparando a resistência à tração na flexão e a resistência à compressão das pastas álcali-ativadas, percebe-se que de um modo geral, as pastas apresentaram maiores incrementos de resistência à tração na flexão (com cerca de 82% nas primeiras 24 horas) do que à compressão (com 73% de resistência nas primeiras 24 horas), em todas as idades de cura estudadas (24 horas, 7 dias e 14 dias).

No ensaio de eflorescência acelerada, numa análise qualitativa das amostras estudadas, foi observado que todas as pastas álcali-ativadas estudadas, tiveram pouca susceptibilidade ao desenvolvimento de eflorescência. Esta patologia foi mais acentuada durante o ciclo de cura, uma vez que após 14 dias, os corpos de prova já

apresentam um tom mais esbranquiçado do que o obtido pós-desmoldagem, sendo este aspecto visual pouco alterado após 15 dias de imersão parcial em água destilada. Este fato indica que as razões molares utilizadas, estão equilibradas, uma vez que não houve o excesso de sais de álcalis de sódio suficientes na superfície para o desenvolvimento significativo de eflorescência.

Para o ensaio de absorção por capilaridade, foi observado que, o aumento da quantidade de NaOH dissolvido na pasta álcali-ativada implicou no aumento da resistência à compressão, e conseqüentemente, uma queda dos valores de absorção de água por capilaridade. Isto ficou claro nas pastas de razão molar entre o ativador alcalino ( $H_2O/Na_2O$ ) igual a 10 (ou seja, em relação às pastas álcali-ativadas estudadas, a pasta com maior quantidade de NaOH é a pasta de 10 mols/mols), apresentou uma menor quantidade de poros conectados, logo uma menor absorção água capilar.

A partir da análise química (EDX), notou-se que as pastas de razão molar de 10, apresentaram uma maior quantidade de óxido de silício e óxido de alumínio. O que contribui para a formação de géis com maior relação Si/Al e menor zeolitização, sendo ambos fatores contribuindo com o aumento da resistência mecânica das amostras. Conseqüência observada nos ensaios de resistência à tração na flexão e à compressão, onde as amostras de razão molar de 10, apresentaram melhores resultados (tanto nas amostras curadas à temperatura ambiente, quanto as amostras curadas em estufa), ao longo do avanço da idade de cura.

Na análise mineralógica (DRX), notou-se que a natureza do ativador alcalino desempenha um papel fundamental na cinética, estrutura e composição do gel inicialmente formado na geopolimerização. A adição de sílica solúvel no ativador afeta os estágios intermediários da reação de ativação. Desta forma, as amostras de razão molar ( $H_2O/Na_2O$ ) de 10, apresentaram uma estrutura metaestável mais organizada, o que contribuiu para a formação do gel N-A-S-H, assim corroborando para obtenção de um material com uma estrutura mais estável.

Na análise mineralógica (DRX), em relação à idade de cura, observou-se que as pastas que sofreram a cura ambiente, tiveram um aumento dos picos ao longo das idades. Isso se refletiu em todas as razões molares estudadas. Porém nas amostras que sofreram a cura em estufa, nas primeiras 24 horas após moldagem, ocorreu uma

diminuição dos picos ao avanço das idades de cura. Isso ficou evidente, uma vez que para as amostras de cura em estufa, o processo de geopolimerização nas primeiras 24 horas foi acelerado, o que tornou o material mais amorfo, logo, com picos de maior intensidade nas amostras de 24 horas de cura em estufa.

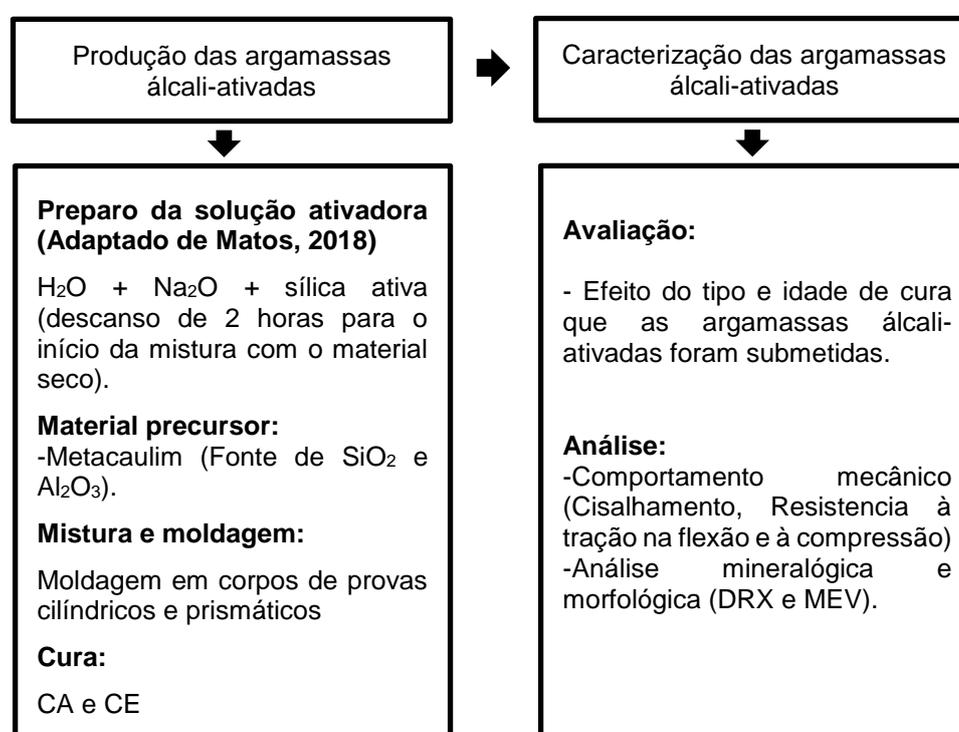
Nas análises térmicas, foi observado que em todas as molaridades estudadas, o maior percentual de perda de massa, foi na faixa referente à água livre (0-35 °C). Com as amostras que tiveram a maior perda de massa, foram as amostras de razão molar igual a 14. Isto, em virtude que o percentual de perda é proporcional à água inicial do conteúdo da amostra. Assim, quanto maior a relação entre  $H_2O/Na_2O$ , maior é a quantidade de água inicial disponível na amostra, logo um maior percentual de perda de massa na análise termográfica.

Tendo em vista, todos os resultados apresentados neste estágio, foi possível determinar a pasta que mais se destacou em seu comportamento mecânicos e de durabilidade para uso como material de reparo, sendo a pasta álcali-ativada cuja razão molar do ativador alcalino foi igual a 10. Desta forma, a pasta álcali-ativada que será utilizada no próximo estágio, para a produção das argamassas álcali-ativadas, será a pasta de RM\_10 (razão molar de 10).

### 3.5 SEGUNDO ESTÁGIO

Neste estágio, permaneceu as condições de contorno para a produção das argamassas álcali-ativadas (AAA), a fixação de um volume total, e os parâmetros de cura (continuaram sendo, cura ambiente e cura em estufa). Posteriormente foi feita a caracterização dessas argamassas, mediante os ensaios mecânico (resistência a tração na flexão, resistência à compressão e cisalhamento), comportamento físico (eflorescência acelerada, absorção de água total, densidade aparente e porosidade aparente), análise mineralógica (DRX) e análise morfológica (MEV) (Figura 78).

Figura 78 - Segundo estágio: preparação e caracterização das argamassas álcali-ativadas (AAA).



Fonte: A autora.

#### 3.5.1 Resultados e Discursões do segundo estágio

##### 3.5.1.1 Produção da argamassa álcali-ativada

Para a produção da argamassa álcali-ativada, utilizou-se um misturador mecânico (argamassadeira) com capacidade de 5 litros, modelo (Contenco, I-3020), do Laboratório de Construção e Estruturas – Timoshenko, da UFBA, e seguiu o mesmo método de produção das pastas álcali-ativadas (item 3.2.1.4).

Inicialmente foi adicionado o silicato de sódio (alternativo ao comercial), dentro da argamassadeira, e deixado em agitação durante 1 minuto. Em seguida, foi colocado todo o metacaulim com o misturador desligado. Estes materiais permaneceram em agitação durante 1 minuto. Posteriormente, a mistura foi homogeneizada manualmente e agitados por mais 1 minuto na argamassadeira, formando a pasta álcali-ativada. Em seguida, foi adicionado o agregado miúdo 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 álcali-ativada homogênea. Totalizando 5 minutos de agitação em argamassadeira, do início da produção da pasta AA até a finalização da argamassa AA.

#### *3.5.1.2 Cura dos corpos de prova do AAA*

Os corpos de prova das argamassas álcali-ativadas, foram submetidos ao método de cura, de acordo com o item 3.2.1.6.

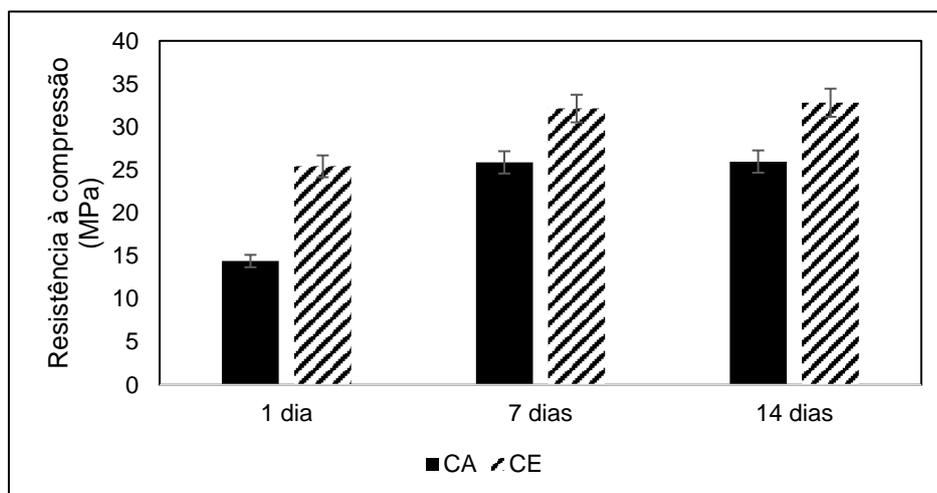
#### *3.5.1.3 Ensaios mecânicos*

##### 3.5.1.3.1 Resistência à compressão NBR 13279 (ABNT, 2005).

###### 3.5.1.3.1.1 Avaliação em relação à idade e o tipo de cura

O gráfico na Figura 79 possibilita uma análise ampla da resistência à compressão da argamassa álcali-ativada escolhida (de razão molar igual a 10), estudadas ao longo das idades (1, 7 e 14 dias) e sob as 2 condições de cura que foram submetidas (CA e CE). Desse gráfico é possível observar que na idade de 1 dia a argamassa álcali-ativada que foi submetida à cura em estufa (durante as primeiras 24 horas), após moldagem apresentou, em todas as idades, resistência à compressão superior à argamassa que foi submetida à cura ambiente. E permanecendo esse cenário nas argamassas nas idades de 7 dias e de 14 dias (Figura 79).

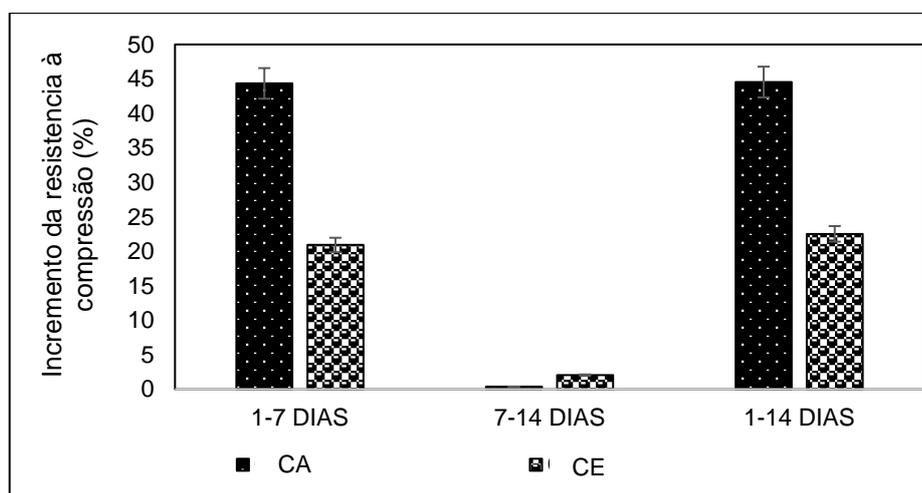
Figura 79 - Resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas.



Fonte: A autora.

As argamassas que apresentaram as maiores resistências à compressão na idade de 1 dia foram as argamassas que tiveram a CE (25,41 MPa). O que sugere que são materiais adequados para aplicações em sistemas que exigem altas resistências já nas primeiras idades.

Figura 80 - Incremento da resistência à compressão para cada intervalo de tempo.



Fonte: A autora.

Observa-se na Figura 80 que a taxa de aumento entre a idade de 1 dia e 7 dias, é bastante significativa, nas duas situações de cura (sendo cerca de 44% e de 21% de aumento entre essas idades, para as amostras de cura ambiente e as amostras de cura em estufa, respectivamente). Entre as idades de 7 e 14 dias, a taxa de aumento

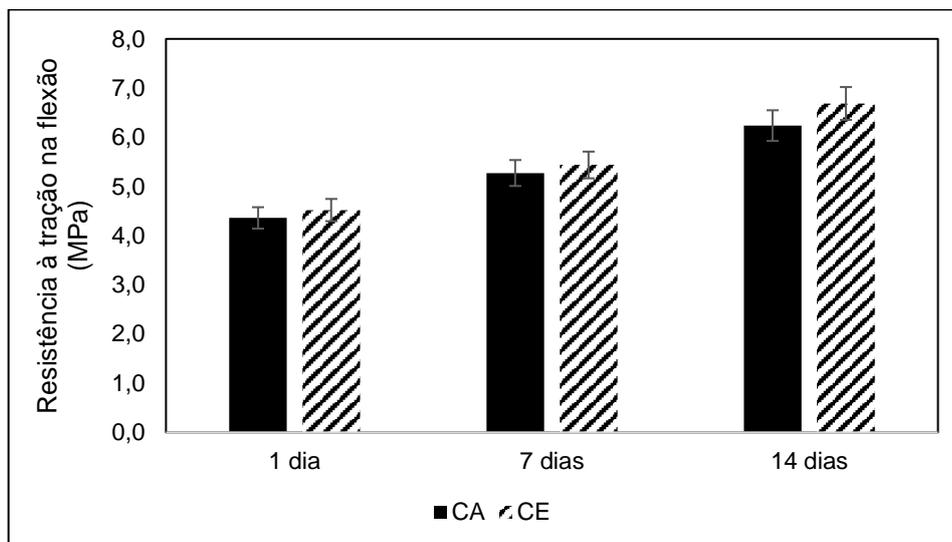
da resistência à compressão foi muito baixa. E nas idades de 1 aos 14 dias de cura, a taxa de aumento de resistência foi bastante próxima entre as idades de 1 e 7 dias, sendo de cerca de 45% de aumento para as amostras de cura ambiente e de 23% para as amostras que passaram pela cura ambiente. Esse comportamento mecânico observado nas pastas 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 as argamassas álcali- 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).

#### 3.5.1.3.2 Resistência à tração na flexão NBR 13279 (ABNT, 2005)

##### 3. 5.1.3.2.1 Avaliação em relação ao tipo de cura

O gráfico na Figura 81 possibilita uma análise ampla da resistência à tração na flexão das argamassas álcali-ativadas escolhidas (de razão molar igual a 10), estudadas ao longo das idades de 1, 7 e 14 dias e sob as 2 condições de cura (CA e CE). Desse gráfico é possível observar que na idade de 1 dia a argamassas álcali-ativadas que foram submetidas à cura em estufa apresentaram resistências superiores às argamassas que foram submetidas à cura ambiente. E permanecendo esse cenário nas argamassas nas idades de 7 dias e de 14 dias.

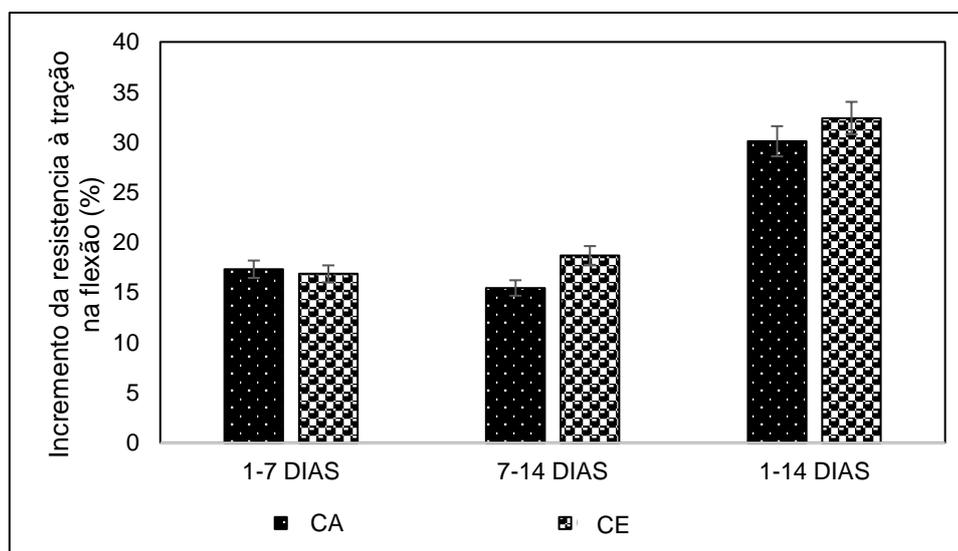
Figura 81 - Resistência à tração na flexão das argamassas álcali-ativadas.



Fonte: A autora.

As argamassas que apresentaram as maiores resistências a tração na flexão na idade de 1 dia foram as argamassas que tiveram a CE (4,52 MPa). O que sugere que são materiais adequados para aplicações em sistemas que exigem altas resistências já nas primeiras idades.

Figura 82 - Incremento da resistência à tração na flexão para cada intervalo de tempo.



Fonte: A autora.

Observa-se na Figura 82, que a taxa de aumento entre a idade de 1 dia e 7 dias, é muito baixa, nas duas situações de cura (sendo cerca de 17 % de aumento entre

essas idades). A taxa de variação da resistência à tração na flexão, se torna mais expressiva, entre a idade de 1 aos 14 dias de cura, sendo cerca de 31% de aumento para as amostras de cura ambiente e de 32,4% para as amostras que passaram pela cura ambiente. Esse comportamento mecânico observado nas pastas 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 as argamassas alcali-ativadas 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).

### 3.5.1.3.3 Resistencia ao Cisalhamento

#### 3. 5.1.3.3.1 Avaliação em relação ao tipo de cura

Na Figura 83 são mostrados os corpos de prova, de (7,5x7,5x10) cm obtidos após a moldagem e endurecimento dos corpos de provas de dimensões (7,5x7,5x30) cm, utilizados neste trabalho. Foram utilizados 3 corpos de provas para cada idade de cura (1, 7 e 14 dias) e para cada situação de cura (CA e CE), totalizando 18 corpos de prova prismáticos de dimensões 7,5 cm x7,5 cm x10 cm.

Figura 83 – Vista dos corpos de prova



Fonte: A autora.

O cálculo do cisalhamento é feito por meio da Equação 22:

$$\tau = \frac{F}{A}$$

Equação 22

Onde:

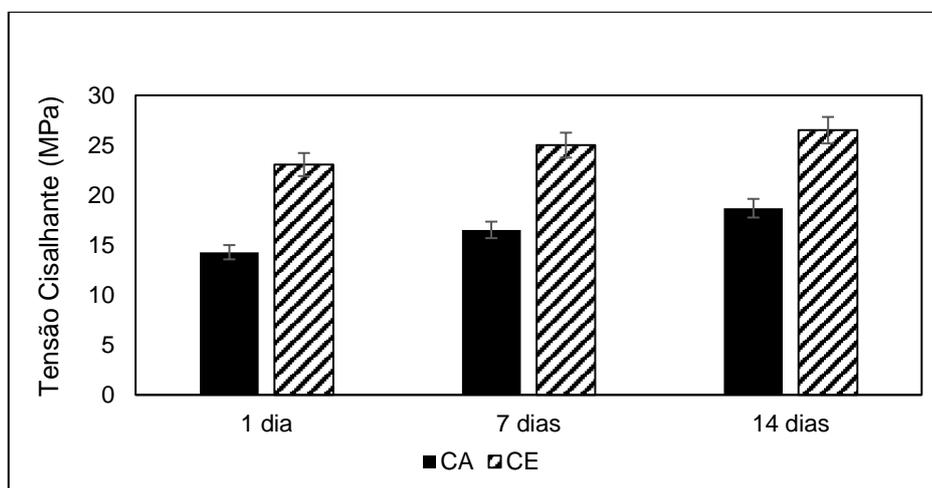
$\tau$  = Tensão cisalhante (MPa);

F = Força aplicada (N);

A = Área da seção cisalhada (m<sup>2</sup>).

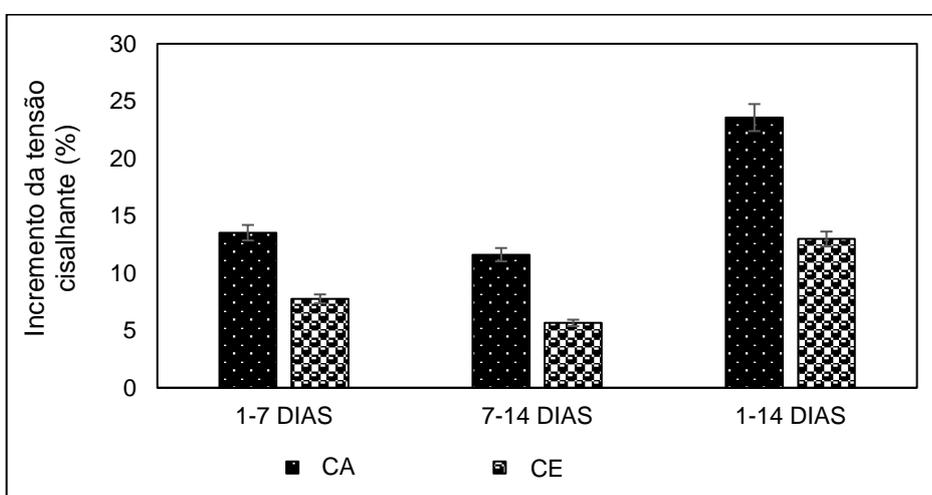
Na Figura 84 são apresentados os dados obtidos nos ensaios de resistência ao cisalhamento das argamassas álcali-ativadas.

Figura 84 – Resistência ao cisalhamento de argamassas álcali-ativadas



Fonte: A autora.

Figura 85 - Incremento da tensão cisalhante para cada intervalo de tempo.



Fonte: A autora.

Verifica-se nas Figura 84 e Figura 85 um aumento nos valores das propriedades mecânicas das argamassas com a idade, conforme esperado. Os resultados mostram que a resistência ao cisalhamento evolui percentualmente entre as idades adjacentes. Entre a faixa de idades de 1 a 7 dias, nota-se um aumento da tensão cisalhante de 13% para as amostras submetidas à cura ambiente e de 8 % para as amostras de cura em estufa. Entre a faixa de idade de 7 a 14 dias o aumento da tensão foi de 11%, para as amostras de CA e de 6% para as amostras de CE. E com o aumento de tensão mais representativo entre as idades de 1 a 14 dias, que foi de 24% para amostras de cura ambiente e de 13% para as amostras de cura em estufa.

A resistência ao cisalhamento apresentou magnitude de valores maiores que os valores da resistência à tração na flexão e à compressão. A relação entre a resistência à tração na flexão e de resistência à compressão varia entre 0,18 a 0,30, conforme esperado. Enquanto que a relação entre a tensão de cisalhamento e a resistência à compressão varia de 0,64 a 0,99.

Os resultados mostram que é possível avaliar a resistência ao cisalhamento de argamassas álcali-ativadas a partir do método aplicado. Inclusive, os valores do coeficiente de variação (CV) foram menores aos encontrados nos demais ensaios consagrados, o que reforça a adequação do método (Tabela 15).

Tabela 15 – Comparação dos valores de resistência mecânica, dos ensaios realizados.

	Resistência à tração na flexão -Rf- (MPa)		Resistência à compressão - Rc- (MPa)		Relação entre: Rf/Rc		Tensão cisalhante - $\tau_c$ - (MPa)		Relação entre: $\tau_c$ /Rc	
	CA	CE	CA	CE	CA	CE	CA	CE	CA	CE
<b>1 dia</b>	4,36	4,52	14,4	25,41	0,30	0,18	14,29	23,07	0,99	0,91
<b>7 dias</b>	5,27	5,44	25,87	32,13	0,20	0,17	16,53	25,01	0,64	0,78
<b>14 dias</b>	6,24	6,69	25,96	32,8	0,24	0,20	18,70	26,51	0,72	0,81
<b>Média (MPa)</b>	5,29	5,55	22,08	30,11			16,50	24,86		
<b>DesvPad</b>	0,63	0,76	5,12	3,14			1,48	1,20		
<b>CV (%)</b>	11,93	13,69	23,19	10,41			8,94	4,81		

Fonte: A autora.

No entanto, novos estudos precisam ser realizados para confirmação e maior esclarecimento do comportamento desta propriedade em materiais álcali-ativados.

#### 3.5.1.3.4 Tratamento estatístico dos ensaios mecânicos

Para que haja diferença significativa entre os tratamentos estatístico tem que atender esta condição: valor-F > Valor- F crítico; valor-p < 0,05 (para os casos que consideram um nível de confiança de 95%). Desta forma, rejeitaria a hipótese de que as médias seriam estatisticamente iguais.

A Tabela 16, traz os resultados das médias e desvio padrão do ensaio de resistência à tração na flexão, e na Tabela 17 encontra-se a análise de variância dos dados obtidos neste ensaio.

Tabela 16 - Resistência à tração na flexão das argamassas álcali-ativadas em relação ao tipo de cura (cura em estufa-CE e cura ambiente\_CA) e à idade de cura (1, 7 e 14 dias).

Resistência à tração na flexão (MPa)						
Idade de cura	1 dia		7 dias		14 dias	
Tipo de cura	CA	CE	CA	CE	CA	CE
<b>Média</b>	4,36	4,52	5,27	5,44	6,24	6,69
<b>DesvPad</b>	0,22	0,29	0,12	0,16	0,82	0,48

Fonte: A autora.

Tabela 17- Análise de variância (ANOVA) dos dados que originaram as médias da Tabela 16.

FONTE	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-F	Valor-p	Valor-F crítico
<b>Cura</b>	<b>1</b>	0,099	0,099	<b>7,192</b>	<b>0,1154</b>	<b>18,5128</b>
<b>Idade</b>	<b>2</b>	4,099	2,049	<b>147,913</b>	<b>0,0067</b>	<b>19</b>

Fonte: A autora.

Tabela 18 - Tabela resumo.

Variáveis	Valor-F	Valor-p	Valor-Fcrítico	Resultado
Cura	7,192	0,1154	18,5128	Valor-F > valor-Fcrítico; valor-p > 0,05
Idade de cura	147,913	0,0067	19	Valor-F < valor-Fcrítico; valor-p < 0,05

Fonte: A autora.

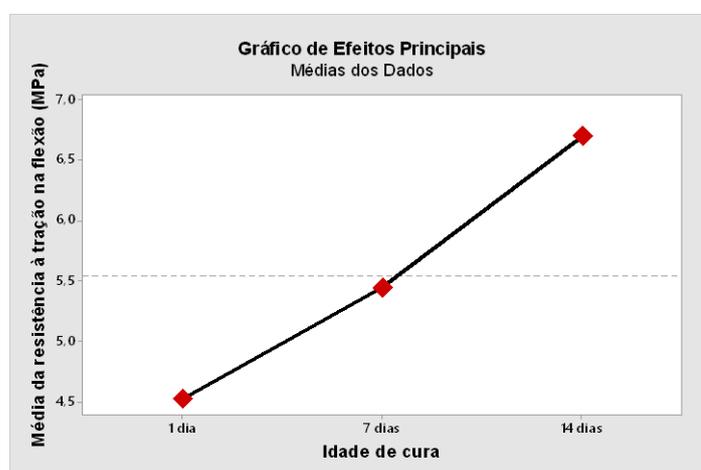
Desta forma, os valores-p da Tabela 18 revelaram que se tratando de resistência à tração na flexão o único fator que está matematicamente relacionado a esta propriedade é a idade de cura (Valor-F < valor-Fcrítico; valor-p < 0,05). Sendo assim,

não houve diferença significativa nos valores de resistência à tração na flexão para o tipo de cura que as amostras foram submetidas.

De acordo com a Tabela 18, ao menos uma idade de cura é diferente das demais de acordo com valor-p < 0,05 e o valor-F é menor que o valor-F crítico, negando a hipótese nula.

Com o objetivo de avaliar a resistência à tração na flexão média das amostras em função da idade cura, elaborou-se o gráfico de efeitos principais, conforme a Figura 88.

Figura 86 - Gráfico de efeitos principais: resistência média à tração na flexão.



Fonte: A autora.

A partir da análise da Figura 88, observa-se a tendência de crescimento da resistência à tração na flexão de acordo com os dias de cura das amostras estudadas.

A Tabela 19, traz os resultados das médias e desvio padrão do ensaio de resistência à compressão, e na Tabela 20 tem-se a análise de variância dos dados obtidos neste ensaio.

Tabela 19 - Resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas em relação ao tipo de cura (cura em estufa-CE e cura ambiente\_CA) e à idade de cura (1, 7 e 14 dias).

Resistência à compressão (MPa)						
Idade de cura	1 dia		7 dias		14 dias	
	CA	CE	CA	CE	CA	CE
<b>Média</b>	14,397	25,41	25,87	32,13	25,964	32,8
<b>DesvPad</b>	1,302	1,296	2,352	3,144	,638	1,539

Fonte: A autora.

Tabela 20- Análise de variância (ANOVA) dos dados que originaram as médias da Tabela 19.

FONTE	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-F	Valor-p	Valor-F crítico
Cura	1	96,8767	96,8767	28,7923	0,0330	18,5128
Idade	2	115,1603	57,5801	17,1131	0,0552	19

Fonte: A autora.

Tabela 21 - Tabela resumo.

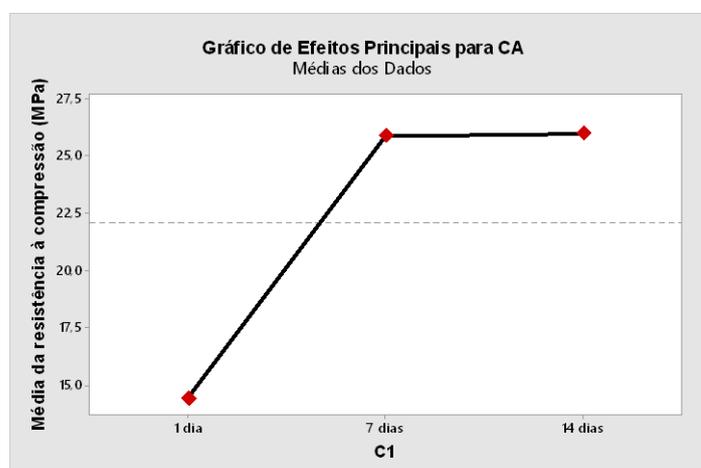
Variáveis	Valor-F	Valor-p	Valor-Fcrítico	Resultado
Cura	28,7923	0,0330	18,5128	Valor-F < valor-Fcrítico; valor-p < 0,05
Idade de cura	17,1131	0,0552	19	Valor-F > valor-Fcrítico; valor-p > 0,05

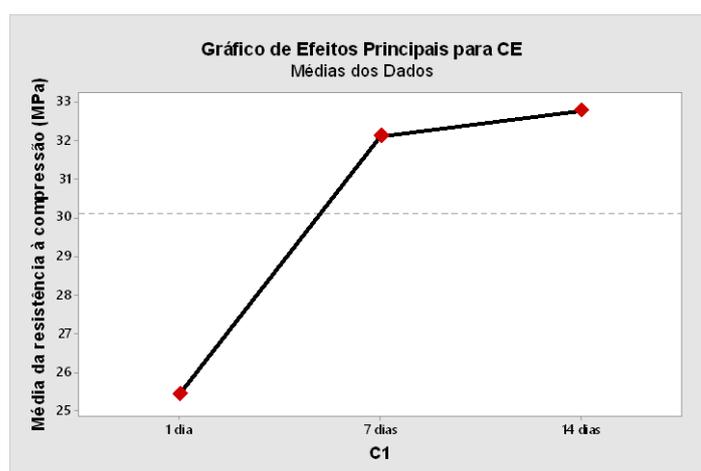
Fonte: A autora.

Diferente da resistência à tração na flexão, os valores-p da Tabela 21 revelaram que para resistência à compressão o único fator que está matematicamente relacionado a esta propriedade é o tipo de cura (Valor-F < valor-Fcrítico; valor-p < 0,05). Sendo assim, não houve diferença significativa nos valores de resistência à compressão para a idade de cura das amostras. Logo, a propriedade de resistência à compressão não possui, necessariamente, relação direta com a propriedade de resistência à tração na flexão, pois sofre interferência dos defeitos presentes no elemento como zona de transição aglomerante agregado, poros, entre outros.

Com o objetivo de avaliar a resistência à compressão média das amostras em função do tipo cura, elaborou-se o gráfico de efeitos principais, conforme a Figura 87.

Figura 87 - Gráfico de efeitos principais: resistência à compressão.





Fonte: A autora.

A partir da análise da Figura 87, observa-se a tendência de crescimento da resistência à compressão de acordo com o tipo de cura que as amostras foram submetidas. Sendo que para as amostras de cura em estufa, a média dos valores de resistência à compressão foram superiores aos das amostras que passaram somente pela cura em estufa.

A Tabela 22, traz os resultados das médias e desvio padrão do ensaio de resistência ao cisalhamento, e na Tabela 23 encontra-se a análise de variância dos dados obtidos neste ensaio.

Tabela 22 - Resistência ao cisalhamento das argamassas álcali-ativadas em relação ao tipo de cura (cura em estufa-CE e cura ambiente\_CA) e à idade de cura (1, 7 e 14 dias).

Tensão cisalhante (MPa)						
Idade de cura	1 dia		7 dias		14 dias	
Tipo de cura	CA	CE	CA	CE	CA	CE
<b>Média</b>	14,29	23,07	16,525	25,01	18,695	26,51
<b>DesvPad</b>	1,302	1,296	0,885	0,98	1,135	0,55

Fonte: A autora.

Tabela 23- Análise de variância (ANOVA) dos dados que originaram as médias da Tabela 22.

FONTE	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-F	Valor-p	Valor-F crítico
<b>Cura</b>	<b>1</b>	104,8344	104,8344	<b>857,4534</b>	<b>0,0012</b>	<b>18,5128</b>
<b>Idade</b>	<b>2</b>	15,4073	7,7036	<b>63,0089</b>	<b>0,0156</b>	<b>19</b>

Fonte: A autora.

Tabela 24 - Tabela resumo.

Variáveis	Valor-F	Valor-p	Valor-Fcrítico	Resultado
Cura	857,4534	0,0012	18,5128	Valor-F < valor-Fcrítico; valor-p < 0,05
Idade de cura	63,0089	0,0156	19	Valor-F < valor-Fcrítico; valor-p < 0,05

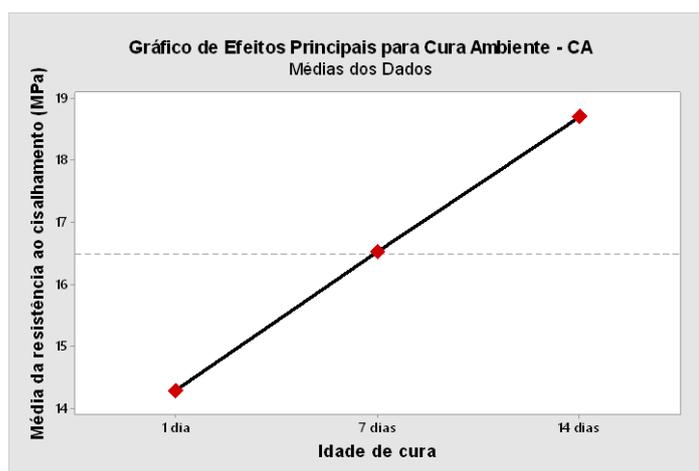
Fonte: A autora.

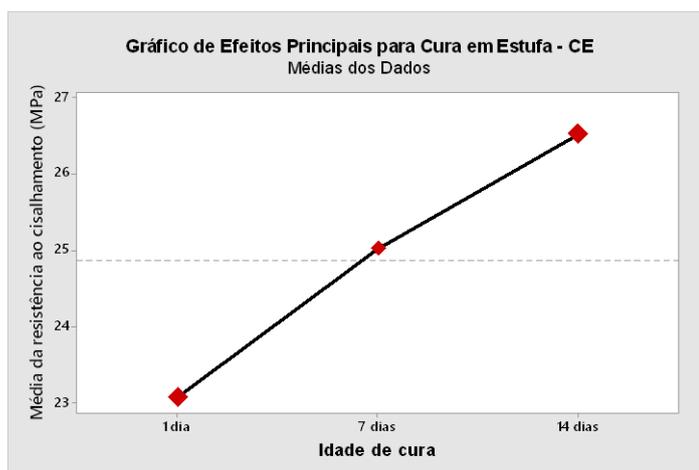
Diferente da resistência à tração na flexão e da resistência à compressão, os valores-p da Tabela 24 revelaram que para resistência ao cisalhamento, as duas variáveis em estudo (idade e tipo de cura), estão matematicamente relacionadas com os resultados da resistência ao cisalhamento, ou seja, as duas variáveis tem relação direta com a propriedade de resistência ao cisalhamento.

De acordo com a Tabela 24, ao menos uma idade de cura e um tipo de cura é diferente das demais de acordo com valor-p < 0,05 e o valor-F é menor que o valor-F crítico, negando a hipótese nula.

Com o objetivo de avaliar a resistência ao cisalhamento média das amostras em função da idade e tipos de cura, elaborou-se o gráfico de efeitos principais, conforme a Figura 88.

Figura 88 - Gráfico de efeitos principais: resistência ao cisalhamento.





Fonte: A autora.

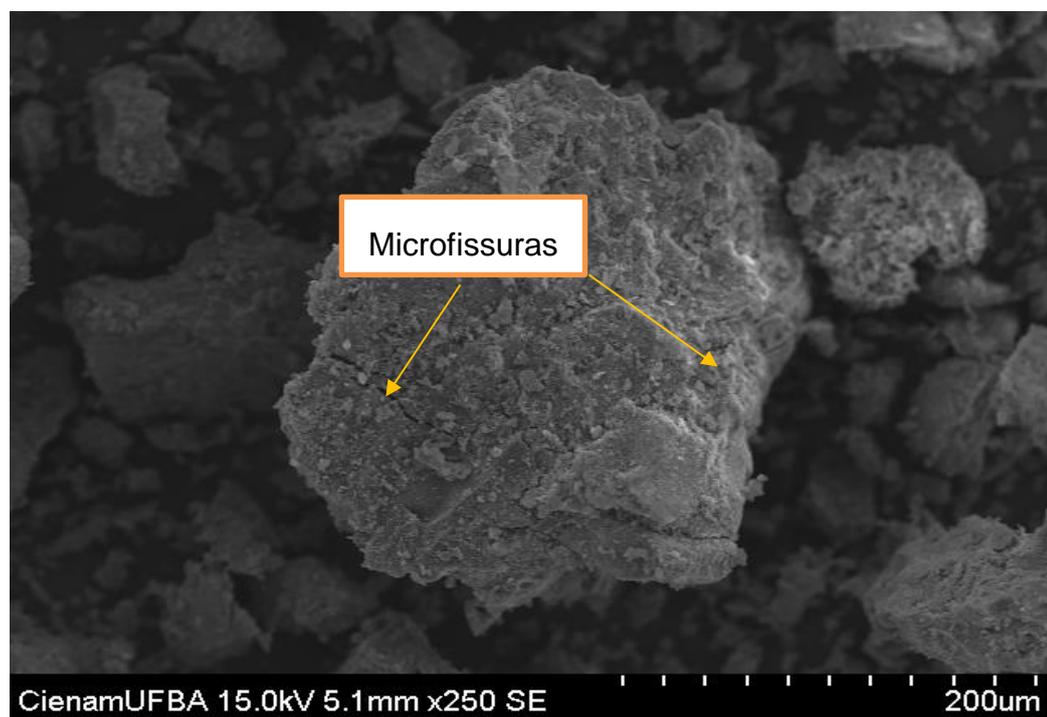
A partir da análise da Figura 88, observa-se a tendência de crescimento da tensão cisalhante em relação à idade de cura da amostra e do tipo de cura. Observa-se que para as amostras que foram submetidas à cura em estufa, os resultados médios da tensão cisalhante, foram superiores aos das amostras de cura ambiente, como esperado.

### 3.5.1.3 Análises morfológica e mineralógica

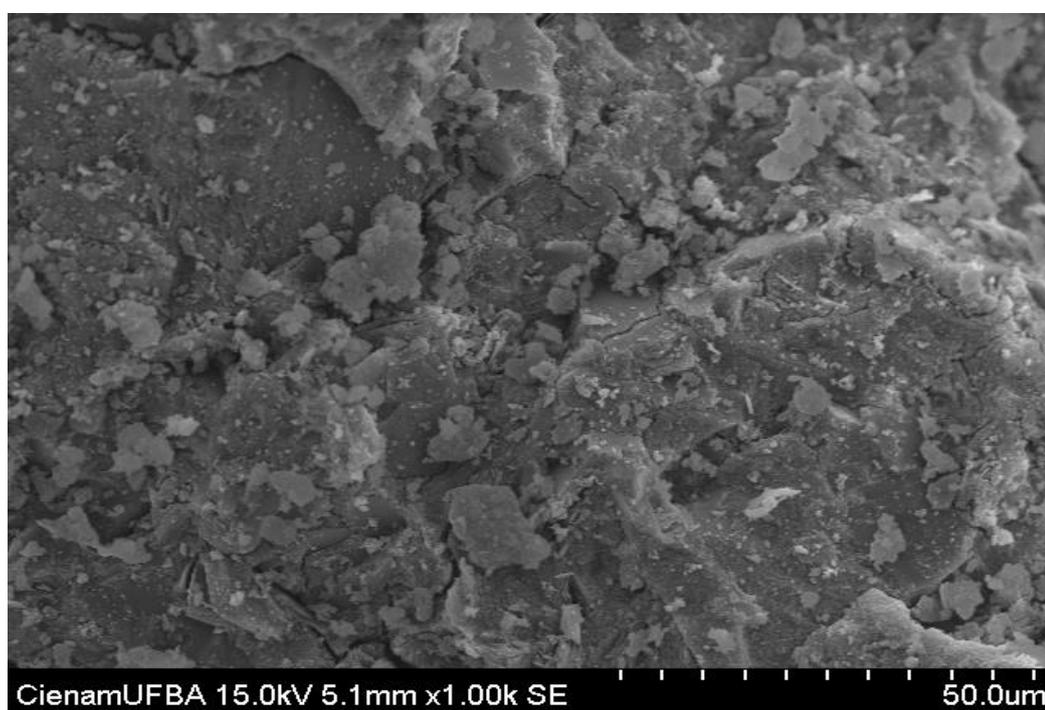
#### 3.5.1.3.1 Análise morfológica - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figura 89 e Figura 90 apresentam a morfologia das argamassas álcali-ativadas obtidas pela ativação do metacaulim com a solução ativadora alcalina, após 28 dias de cura: Figura 89 cura ambiente durante os 28 dias e Figura 90: cura em estufa durante as primeiras 24 horas, e posteriormente, completando a idade de cura, em temperatura ambiente.

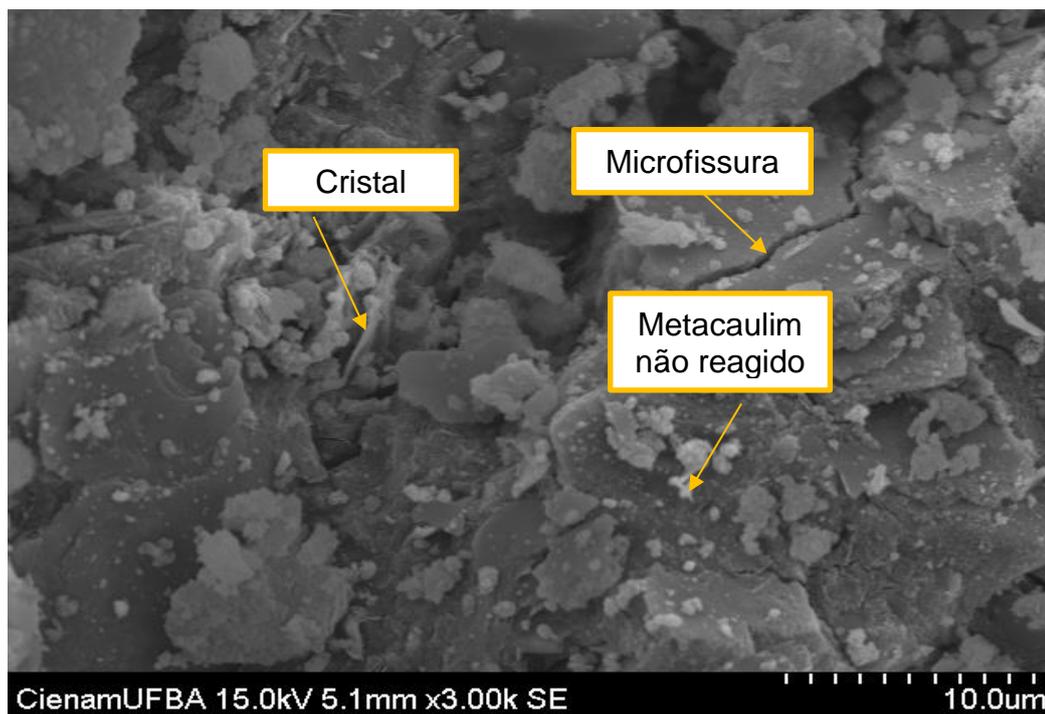
Figura 89 - MEV da argamassa álcali-ativada - 28 dias em CA - Razão molar de 10.



(a) Aumento de 250x



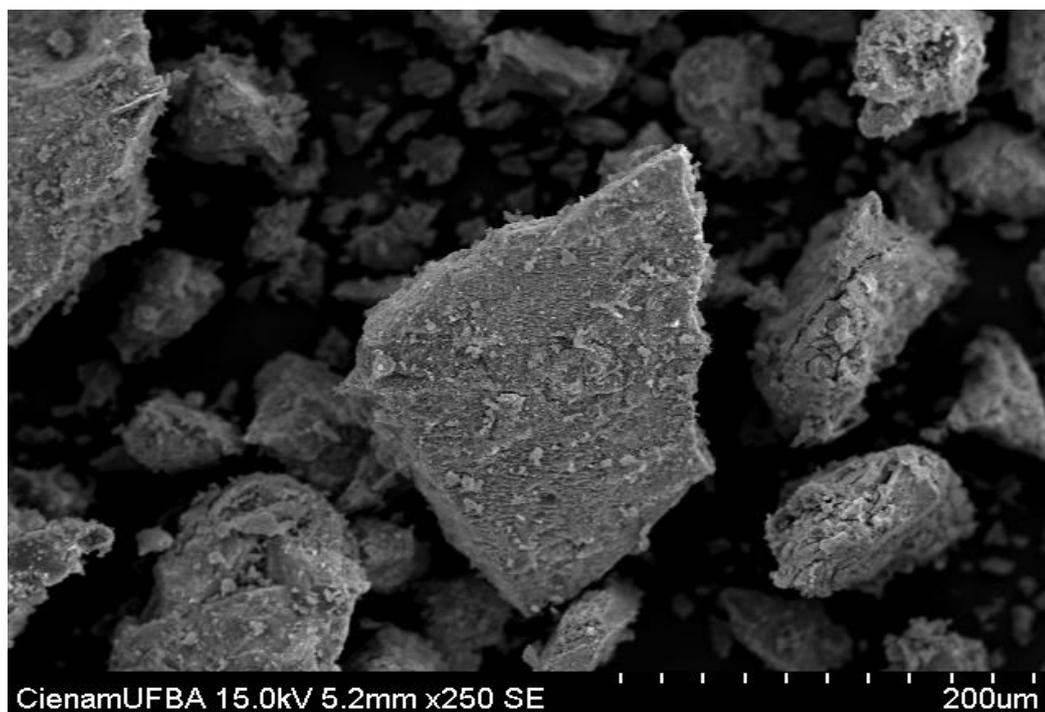
(b) Aumento de 1000x



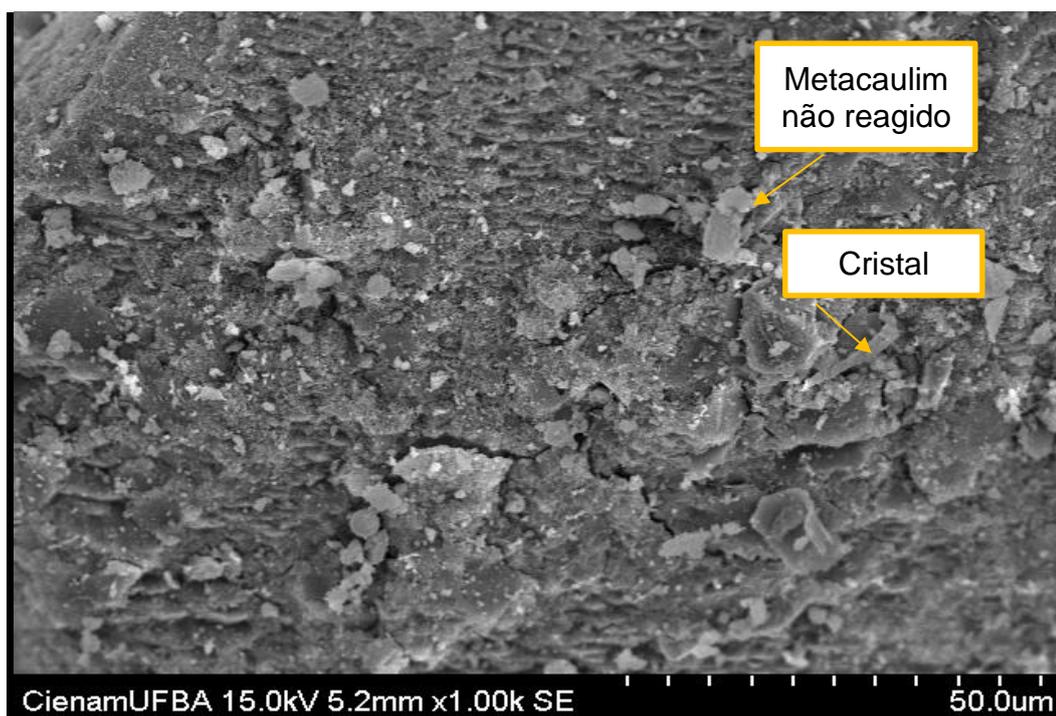
(c) Aumento de 3000x.

Fonte: A autora.

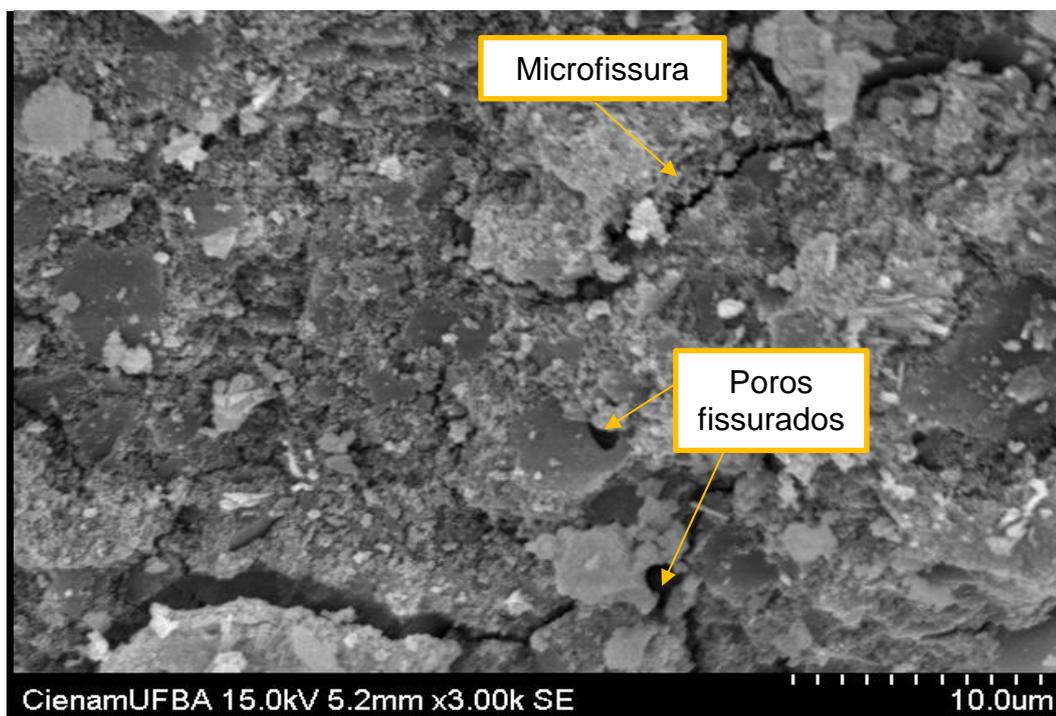
Figura 90 - MEV da argamassa álcali-ativada- 28 dias de cura (1 dia em CE e os seguintes 27 dias em CA) - Razão molar de 10.



(a) Aumento de 250x



a) Aumento de 1000x



b) Aumento de 3000x.

Fonte: A autora.

### 3.6.3.1.1.1 Avaliação em relação ao tipo de cura

De acordo com as Figura 89 e Figura 90, foi possível observar que as duas amostras apresentaram a formação de um gel aluminossilicato (N-A-S-H), que foi o responsável pelo aumento da resistência mecânica da matriz após o enrijecimento da argamassa. Algumas partículas de metacaulim não reagidas estavam presentes juntamente do material formado e se encontraram embebidas pelo gel aluminossilicato formado após a geopolimerização. Em especial, nas argamassas de CA (Figura 89), encontrou-se uma maior quantidade de partículas de metacaulim não reagidas, conseqüentemente, observou-se nessas amostras uma maior quantidade de microfissuras (KAMSEU et al. 2010).

A presença dessas partículas intactas mesmo após o contato do material precursor com a solução alcalina pode ser associada com a baixa eficiência de ativação promovida, em virtude da baixa temperatura utilizada no processo de cura ambiente, quando comparada com as amostras que passaram pela cura em estufa durante a primeira 24 horas de cura. Desta forma, confirma-se o potencial de catalisação que a temperatura acima de 50 °C promove nos materiais álcali-ativados (ALEJANDRA et al. 2015).

Na Figura 89, existe uma matriz mais heterogênea do que na Figura 90 (amostras de CE) e com partículas de metacaulim parcialmente não reagidas (o que leva a uma estrutura mais porosa). A morfologia microfissurada excessivamente pode indicar uma geopolimerização acelerada. De acordo com Yuan et al. (2016), a geopolimerização acelerada pode ser atribuída a dois fatores: ao processo de ativação lenta nas primeiras idades devido ao baixo teor de álcali ou à ativação rápida nas primeiras idades. Neste caso, o gel aluminossilicato formado pode envolver as partículas de metacaulim que não reagiram e impedi-las parcialmente de serem envolvidas quimicamente pelo ativador alcalino.

Dentre as duas hipóteses que causam a geopolimerização acelerada, a que pode ser atribuída a este estudo, principalmente para argamassa da Figura 90 (da qual sofreu a CE), é a da ativação rápida nas primeiras idades. Isso porque, além do ganho elevado de resistência nas primeiras idades (em 24 horas a resistência média à compressão axial da argamassa de cura ambiente foi de 25,41 MPa e da de cura

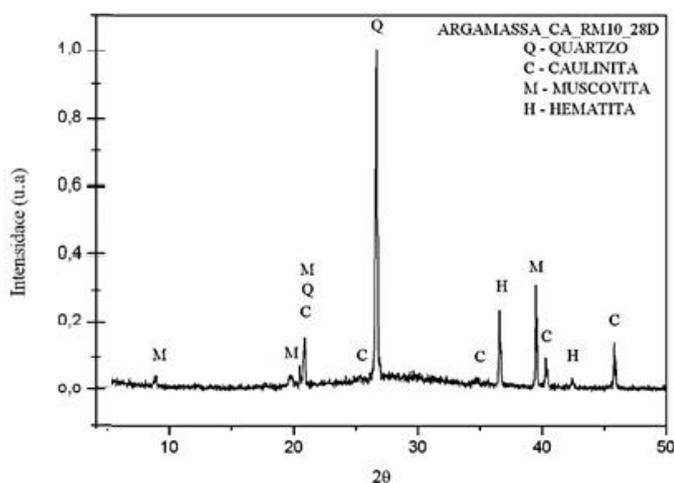
em estufa foi de 14,4 MPa), os poros apresentaram microfissuras características de secagem rápida.

### 3.6.3.1.2 Análise mineralógica - Difração de Raio-X (DRX)

#### 3.6.3.1.2.1 Avaliação em relação ao tipo de cura

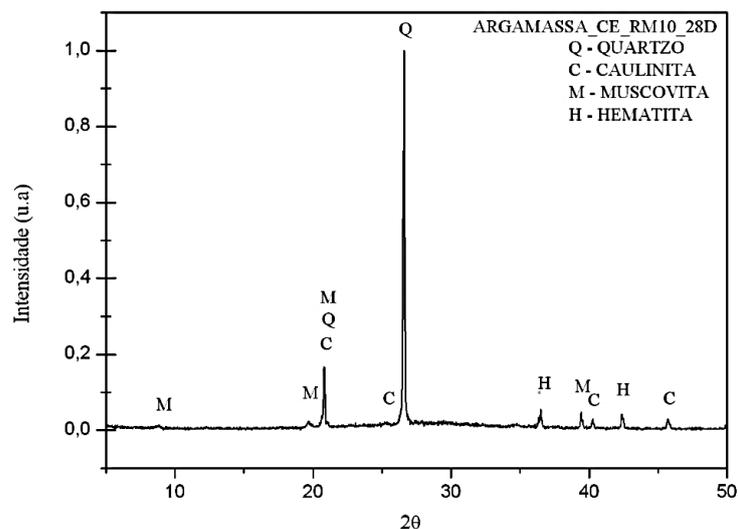
A Figura 91 e Figura 92 apresentam os resultados de DRX das amostras de argamassas álcali-ativadas que foram submetidas à cura ambiente e da amostra que foram submetidas à cura em estufa, durante as primeiras 24 horas após mistura, respectivamente. É possível observar em todos os difratogramas que os picos referentes às fases de elevado ordenamento atômico continuam presentes mesmo após o contato do material precursor com a solução ativadora. Tal resultado reforça a ideia de que as espécies cristalinas não contribuem (ou contribuem muito pouco) com o processo de dissolução e a consequente liberação de Si e Al para a formação das cadeias poliméricas (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. 2005).

Figura 91 - Difratograma de raio-X da Argamassa\_CA\_RM10\_28D.



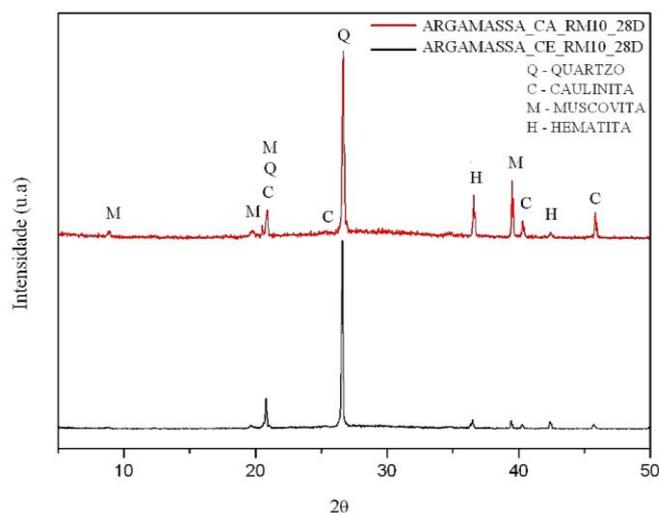
Fonte: A autora.

Figura 92- Difratoograma de raio-X da Argamassa\_CE\_RM10\_28D.



Fonte: A autora.

Figura 93 - Comparação dos difratogramas de raio X das duas amostras acima.



Fonte: A autora.

Através da Figura 93 é possível observar as características da reação de geopolimerização, porém a quantidade de informações que pode ser obtida é limitada, devido à natureza amorfa dos materiais álcali-ativados. Apesar das vantagens da técnica, o resultado da análise obtida através da DRX não fornece informações sobre a medida que as matérias-primas cristalinas reagiram durante a geopolimerização (KOMNITSAS et al. 2007).

Para Fernández-Jiménez et al. (2005) quando a fonte de aluminossilicato sofre ativação alcalina, o principal componente resultante da reação é um gel de aluminossilicato com baixa ordem de estrutura cristalina que não os presentes na matéria-prima. Quando comparados os difratogramas do material de origem (metacaulim Figura 49) com os difratogramas da amostra álcali-ativadas já endurecidos, é possível observar que as fases onde se encontravam os cristais permanecem, pois a geopolimerização não dissolve os cristais, no entanto as bandas aparecem mais baixas e espalhadas.

As informações acima citadas podem ser visualizadas nos difratogramas da Figura 93, que após sofrer ativação alcalina, seguida de dissolução do aluminossilicato, reorganização polimérica, formação da fase gel e endurecimento, forma uma nova fase amorfa. Isso pode ser identificado pelo halo amorfo e os picos da matéria-prima que sofreram alteração. As mudanças no halo dos materiais álcali-ativados foram promovidas pelos cátions alcalinos que dissolveram o material e posteriormente destruíram a estrutura do aluminossilicato da matéria-prima original e as transformaram em géis de aluminossilicatos de sódio (MENDONÇA, 2007).

No difratograma da Figura 91 correspondente à argamassa que sofreu apenas a cura ambiente, é possível observar que a intensidade dos picos são maiores em comparação à Figura 92 onde apresenta uma característica mais amorfa e intensidade picos menores. De acordo com Tosheva e Valtchev, (2005), a temperatura no processo de cura de amostra, afeta a taxa de cristalização e no processo de sínteses de zeólito, logo, é de se esperar que a taxa de cristalização dos géis álcali-ativados é também fortemente dependente da temperatura.

#### **3.5.4 Conclusões do segundo estágio**

Após os ensaios realizados nesta etapa, concluiu-se que, em relação ao comportamento mecânico, a resistência ao cisalhamento evolui percentualmente entre as idades adjacentes. A relação entre a tensão de cisalhamento e a resistência à compressão variou de 0,64 a 0,99. Por fim, os resultados mostraram que é possível avaliar a resistência ao cisalhamento de argamassas álcali-ativadas a partir do método estudado. Inclusive, os valores do coeficiente de variação (CV) foram menores aos encontrados nos demais ensaios consagrados, o que reforçou a adequação do método.

Na análise morfológica (MEV), existe uma matriz mais heterogênea nas amostras que passaram pela cura em estufa (nas primeiras 24 horas, após moldagem) e com partículas de metacaulim parcialmente não reagidas, o que levou as amostras de CE, a apresentarem uma estrutura mais porosa, do que as amostras de cura ambiente. A morfologia microfissurada excessiva, das AAA de CE foi um indicativo de uma geopolimerização acelerada. Isto, devido à ativação rápida nas primeiras idades.

Em relação à análise mineralógica das AAA estudadas, foi possível observar nos difratogramas que os picos referentes às fases de elevado ordenamento atômico continuaram presentes, mesmo após o contato do material precursor (metacaulim) com a solução ativadora. Concluindo, que as espécies cristalinas não contribuem (ou contribuem muito pouco) com o processo de dissolução e a consequente liberação de Si e Al para a formação das cadeias poliméricas.

### 3.6 TERCEIRO ESTÁGIO

No terceiro estágio foi realizada a avaliação de durabilidade das argamassas álcali-ativadas para uso como material de reparo (Figura 94).

Figura 94 – Terceiro estágio: Avaliação de durabilidade das AAA.



Fonte: A autora.

#### 3.6.1 Resultados e discussões do terceiro estágio

##### 3.6.1.1 Análise físico-químico

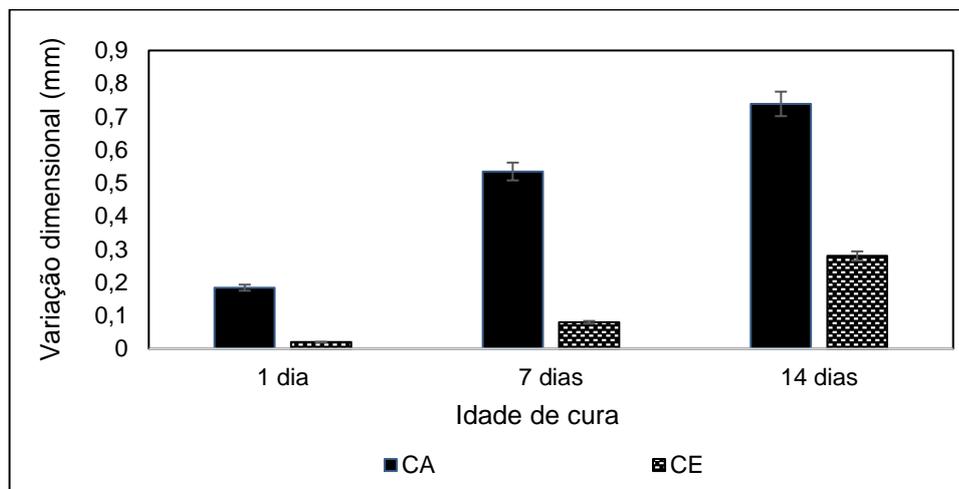
##### 3.6.1.1.1 Variação Linear

##### 3.6.1.1.1.1 Avaliação em relação ao tipo de cura

Foi estudada a retração por secagem em corpos-de-prova prismáticos de dimensões (25x25x285) mm com idades de 1, 7 e 14 dias. Com o objetivo de caracterizar o seu comportamento no estado livre.

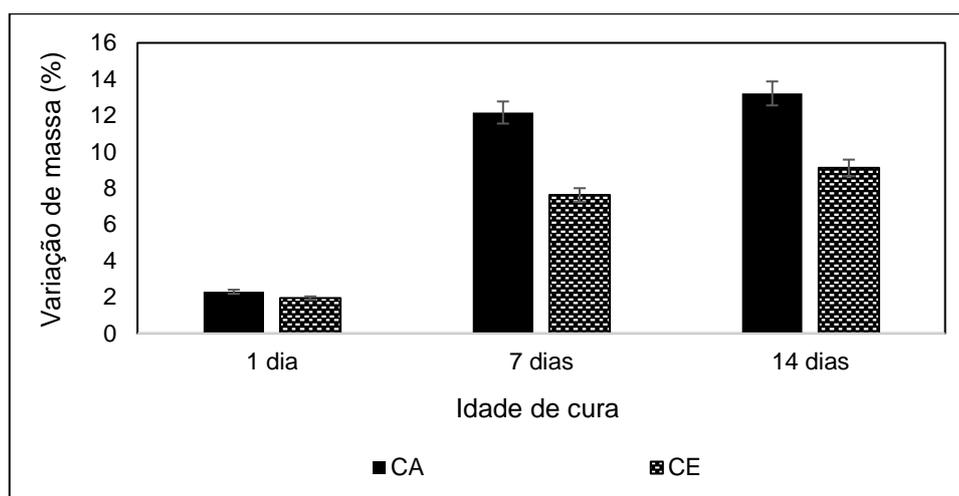
Na Figura 95 estão apresentadas as médias da variação dimensional, de cada amostra, para cada condição de cura. Cada curva apresenta a média aritmética da retração dos resultados obtidos. Na Figura 96 estão apresentadas as médias da variação de massa obtidas no momento da realização das leituras da retração.

Figura 95 - Média da variação dimensional de cada amostra.



Fonte: A autora.

Figura 96 - Médias da variação de massas.



Fonte: A autora.

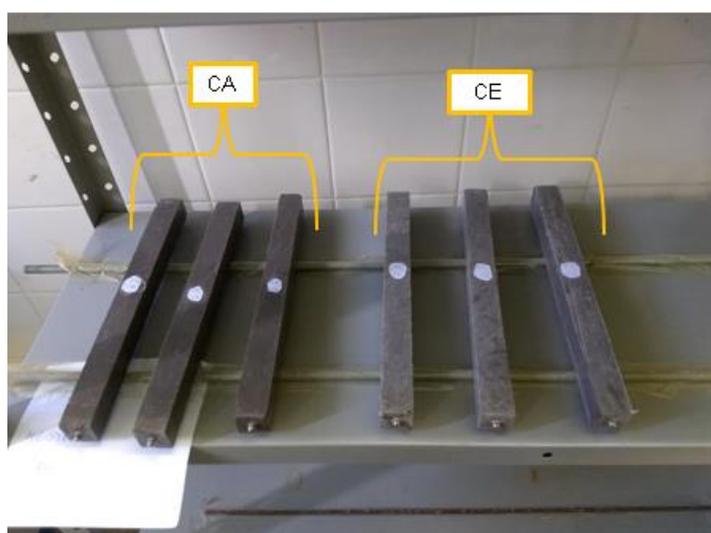
Existem poucos estudos realizados em retração de argamassas ativadas alcalinamente, sendo a maioria dos estudos realizados para argamassas e pastas de ativação de escória de alto-forno. Aydin e Baradan (2012) e Wallah e Rangan (2006) afirmam que realizar cura das argamassas de ativação alcalina em estufa, propiciam menores retração por secagem além da menor perda de massa, fato que acarretaria nesta menor retração das argamassas quando submetidas à cura em estufa.

Isso explica o que estão ocorrendo nas Figura 95 e Figura 96, das quais se observa uma menor variação dimensional e variação de massa, nas amostras que

sofreram a cura em estufa, durante as primeiras 24 horas. Ficando claro que, ao longo da evaporação da água durante o processo de cura em estufa, mesmo quando completamente vedadas, não sendo recorrente esta situação quando realizada a cura ambiente, causando maiores retrações durante o período mais prolongado de evaporação da água nestas amostras.

As amostras ensaiadas para o ensaio de retração linear podem ser observadas na Figura 97.

Figura 97 - Aspecto das amostras para realização de retração linear.



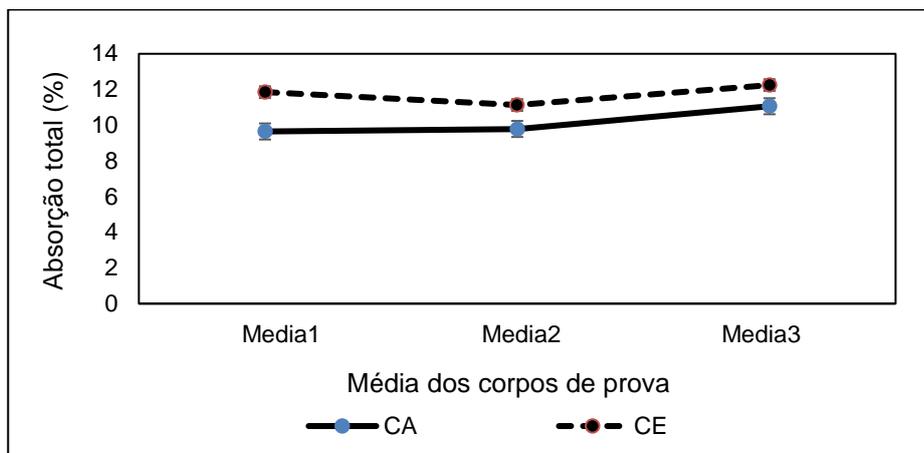
Fonte: A autora.

### 3.6.1.1.2 Absorção de água por imersão e índice de vazios

#### 3.6.1.1.2.1 Avaliação em relação ao tipo de cura

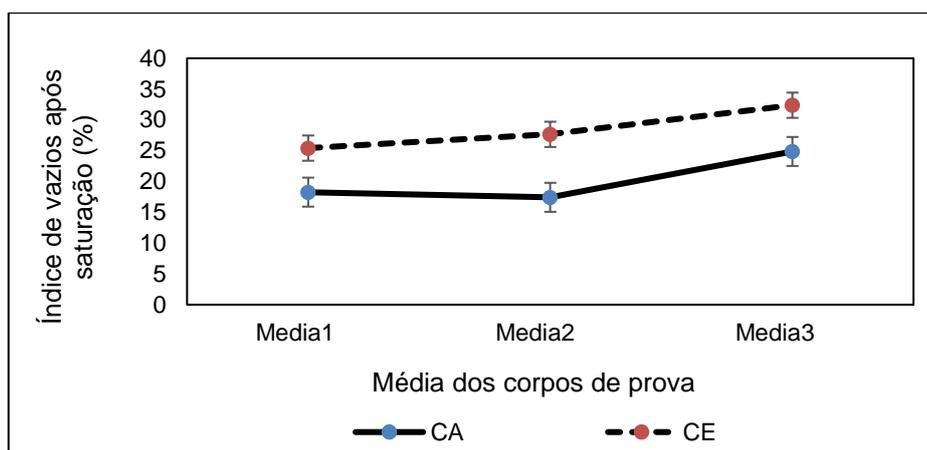
O ensaio de absorção total de água foi realizado no Laboratório de Construção e Estruturas – Timoshenko, da UFBA, conforme os procedimentos estabelecidos na NBR 9778 (ABNT, 2005). Desta forma os resultados para a absorção total de água estão apresentados na Figura 98 e o índice de vazios estão na Figura 99.

Figura 98 - Valores do ensaio de absorção total realizados nas amostras.



Fonte: A autora.

Figura 99 - Índice de vazios das amostras, após saturação.



Fonte: A autora.

Os dados apresentados nas Figura 98 e Figura 99 mostraram que as argamassas álcali-ativadas que passaram pelo processo de cura em estufa, durante as primeiras 24 horas, tiveram um maior percentual de absorção de água e de índice de vazios, do que as amostras que só passaram pela cura ambiente.

Isto é frequentemente associado com a perda excessiva de água durante a cura à temperaturas elevadas, causando uma “secagem” rápida nas amostras. A dissipação de umidade é a principal causa de danos à estrutura dos materiais ativados alcalinamente. Causando assim, um aumento da porosidade, e conseqüentemente uma maior absorção de água e índice de vazios dessas amostras (KONG et al. 2008).

### 3.6.1.2 Avaliação da formação de eflorescência nas amostras

#### 3.6.1.2.1 Avaliação em relação ao tipo de cura

Para a avaliação do desenvolvimento de eflorescência acelerada das argamassas álcali-ativadas de razão molar igual a 10, foi utilizado o mesmo procedimento proposto no tópico 3.2.1.12.3.

Na Figura 100 estão apresentadas todo o desenvolvimento do ensaio de eflorescência acelerada para as argamassas álcali-ativadas.

Figura 100 - Etapas do ensaio de eflorescência acelerada em argamassas álcali-ativadas.



a) Cp's de CA após desmoldagem



b) Cp's de CE após desmoldagem



a) Cp's de CA após 14 dias em água destilada



b) Cp's de CE após 14 dias em água destilada



a) Cp's de CA após 1 hora em estufa à 50 °C



b) Cp's de CE após 1 hora em estufa à 50 °C

Fonte: A autora.

Na Figura 100, mostrou que, seguindo o procedimento abordado por meio de análise qualitativa, as argamassas álcali-ativadas preparadas tiveram pouca susceptibilidade ao desenvolvimento de eflorescência. Esta patologia foi mais acentuada durante o ciclo de cura, uma vez que após 28 dias, os corpos de prova já apresentaram um tom mais esbranquiçado do que o obtido pós-desmoldagem, sendo este aspecto visual pouco alterado após 15 dias de imersão parcial em água destilada. Este fato indica que as razões molares estão equilibradas, uma vez que não houve o excesso de sais de álcalis de sódio suficientes na superfície para o desenvolvimento de significativa eflorescência.

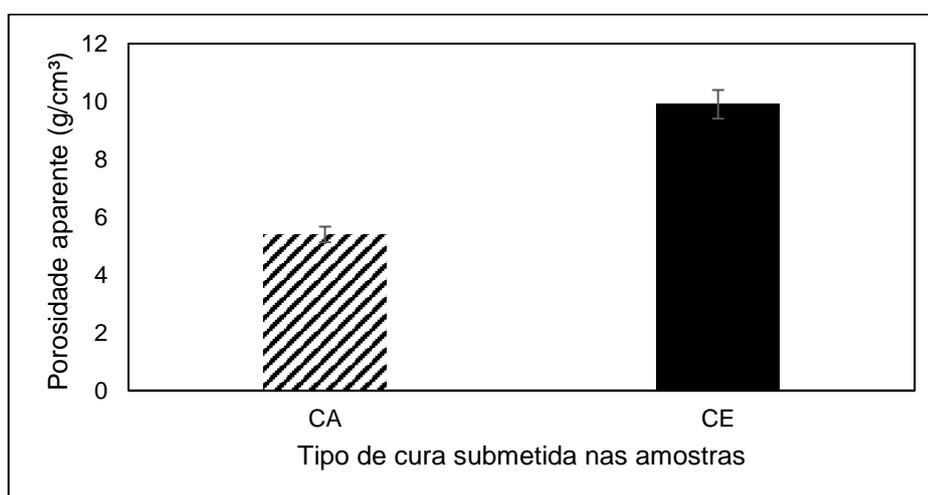
### 3.6.1.3 Densidade e porosidade aparente

#### 3.6.1.3.1 Avaliação em relação ao tipo de cura

Os ensaios para a determinação da densidade e porosidade aparentes fundamentam-se no princípio de Arquimedes, de acordo com o item 3.2.1.12.2.

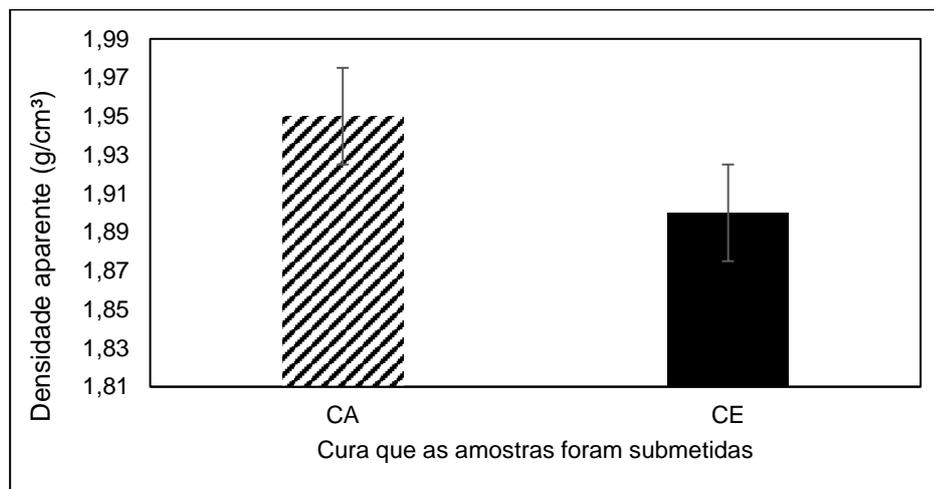
Os resultados obtidos para a densidade e porosidade aparentes dos concretos moldados são apresentados nas Figura 101 e Figura 102.

Figura 101 – Porosidade Aparente, aos 28 dias.



Fonte: A autora.

Figura 102 - Densidade Aparente, aos 28 dias.



Fonte: A autora.

Observa-se que, os corpos-de-prova que foram submetidos à cura em estufa, apresentaram uma maior porosidade aparente e conseqüente menor densidade aparente. Isso pode ser justificado, em virtude ao processo de rápida ativação que os corpos de provas com CE, sofreram nas primeiras 24 horas após a moldagem. Logo, esses corpos de provas apresentaram poros com muitas microfissuras características de uma secagem rápida, sendo assim, contribuindo para o aumento da porosidade aparente.

Os valores encontrados para densidade aparente (Figura 102) obtiveram pouca variação para os dois tipos de cura. Essa variação se deu de 1,95 g/cm<sup>3</sup>, para as amostras de cura ambiente e de 1,90 g/cm<sup>3</sup>, para as amostras de cura em estufa. Com relação aos resultados, Behera et al. (2018) obtiveram valores em suas composições álcali-ativadas de 1,26 g/cm<sup>3</sup> a 1,51 g/cm<sup>3</sup>, já Fan et al. (2018) encontraram densidades de 1,96 g/cm<sup>3</sup> a 2,05 g/cm<sup>3</sup> e Islam et al. (2017), valores de 1,82 g/cm<sup>3</sup> a 2,33 g/cm<sup>3</sup>. Nesses estudos foram utilizados precursores diferentes para a fabricação das amostras, apesar disso, os valores encontrados de densidade aparente não apresentam grandes variações, em relação aos valores obtidos no presente estudo.

A porosidade aparente se comportou inversamente proporcional a densidade aparente. Demonstrando que o tipo de cura que as amostras foram submetidas, influenciaram diretamente nesse resultado.

#### 3.6.1.4 Ataque por sulfato de sódio e sulfato de magnésio

Conforme citado no item 3.2.1.12.6, após os dois procedimentos de cura inicial, os corpos de prova foram imersos nas soluções finais agressivas, em estufa a 40 °C, onde permaneceram por 42 dias (Figura 103). A NBR 13.583:2014 recomenda que a concentração de sulfato de sódio anidro seja de 100g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l e de sulfato de magnésio, 100g de MgSO<sub>4</sub>/l.

Figura 103 - Corpos de provas em estufa, imersos nas soluções de ataque.



Fonte: A autora.

A Figura 104 mostra um exemplo de estocagem das amostras de argamassas álcali-ativadas, sendo 3 corpos de provas submetidos à cura ambiente e os outros 3, submetidos à cura em estufa durante as primeiras 24 horas, após leitura inicial e imersas em solução agressiva.

Figura 104 – Estocagem das amostras nas soluções de sulfatos de sódio e de magnésio.



(a) Amostras imersas em sulfato de sódio



(b) Amostras imersas em sulfato de magnésio

Fonte: A autora.

Para a realização das leituras, as amostras foram retiradas da estufa e em seguida das soluções agressivas e deixadas em bancada para estabilização de suas temperaturas, por 10 minutos. Só então foram efetuados os testes e leituras dentro de um prazo de, no máximo, 5 minutos. Também, se teve atenção no manuseio dos corpos de prova, principalmente nas datas de maior exposição, para que os mesmos não fossem avariados devido à manipulação, tendo em vista o elevado grau de deterioração destes.

#### 3.6.1.4.1 Variação dimensional linear

##### 3.6.1.4.1.1 Avaliação em relação ao tipo de cura

A avaliação da variação dimensional linear seguiu as recomendações da NBR 13.583, porém, com o auxílio de um paquímetro digital. Sendo assim, terminados os períodos de cura inicial (48 horas) e cura intermediária (12 dias), as barras tiveram seus comprimentos mensurados com auxílio do paquímetro, para que então, fossem expostas às soluções finais. Com a exposição das amostras nas soluções, as leituras para acompanhamento da variação dimensional linear foram realizadas após 14, 28 e 42 dias de exposição.

A variação dimensional de uma série de amostras devido ao ataque da solução de sulfato de sódio ou de magnésio é calculada em relação à variação dimensional da mesma série que não fora exposta à nenhuma solução.

A expansão ou retração individual das barras é dada pela diferença entre o valor medido no tempo de exposição correspondente e a leitura inicial, dividido pelo seu comprimento inicial e multiplicado por 100. Vale destacar que valores negativos implicam em retração e positivos em expansão. Além disso, os resultados obtidos foram arredondados ao milésimo mais próximo e o resultado de uma série foi obtido a partir da média entre as 3 barras referentes à mesma.

Cabe ressaltar que a NBR 13.583 não especifica um valor ao qual se pode considerar uma composição resistente, ou não, ao sulfato de sódio, pois se trata apenas de uma análise comparativa.

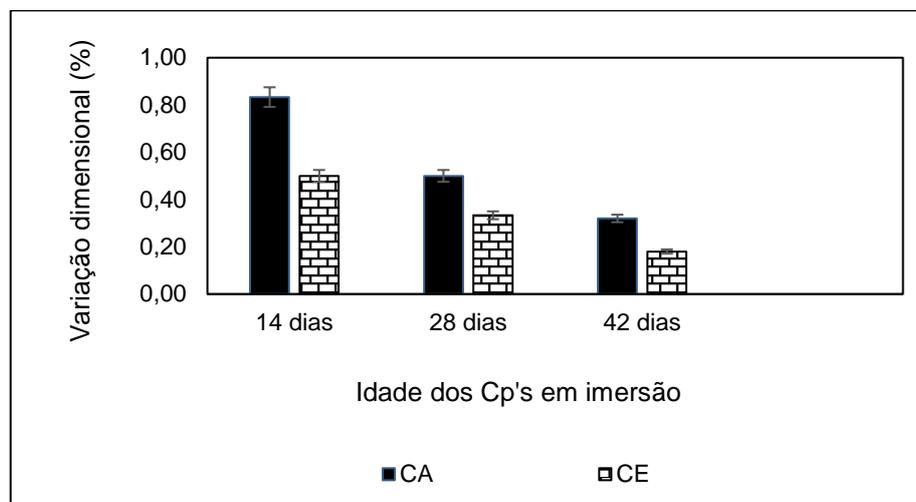
Deste modo, a variação dimensional linear das barras de argamassa é calculada conforme a Equação 23 e obtido os resultados que estão apresentados na Figura 105 e Figura 106:

$$Ae = Es - E \quad \text{Equação 23}$$

Onde:

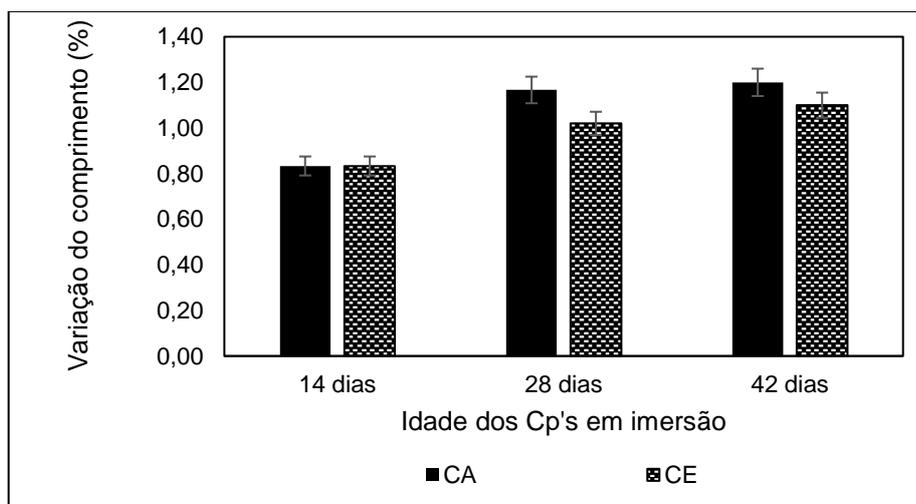
- $Ae$  = variação dimensional linear resultante (%);
- $Es$  = variação dimensional linear média das barras curadas em solução agressiva de sulfato de sódio ou de magnésio (%);
- $Ea$  = variação dimensional linear média das barras curadas em temperatura ambiente.

Figura 105 - Variação dimensional das amostras, ao longo das idades de imersão em solução de sulfato de sódio.



Fonte: A autora.

Figura 106 - Variação dimensional das amostras, ao longo das idades de imersão em solução de sulfato de magnésio.



Fonte: A autora.

Nas Figura 105 e Figura 106, nota-se que as séries de mesma composição não obtiveram o mesmo desempenho quanto à exposição ao sulfato de magnésio, assim como os demais grupos de amostra. De modo geral, as amostras que foram imersas em solução de sulfato de magnésio, tiveram uma expansão de cerca de 1,94 vezes e de 2,9 vezes, em média, superiores às imersas em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , para as amostras de cura ambiente e para as amostras de cura em estufa, respectivamente. Tal fenômeno pode ser explicado pelo fato de que o  $\text{MgSO}_4$  possui solubilidade 5

vezes maior que o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Influenciando assim, na maior taxa de expansão das amostras ao longo do tempo.

Li et al. (2005) indicaram em suas pesquisas que foi observado apenas um pequeno grau de expansão em prismas de argamassas álcali-ativadas (derivada de metacaulim) imersos em 0,31mols de solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . No entanto, em condições semelhantes, prismas de argamassas de OPC exibiram uma grande expansão.

Ataques por sulfatos em concretos ou argamassas de base de cimento Portland é geralmente atribuído à formação de etringita expansiva (AF<sub>t</sub>-fase) e gesso. Os íons de sulfato penetram nas argamassas e reagem com a portlandita  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para gerar o gesso. Com a presença de sulfatos o suficiente, o monossulfoaluminato metaestável transforma-se em etringita. Esta etringita em seguida absorve umidade, gerando expansão, da qual resulta em uma ruptura local da matriz. O gesso mais volumoso e a etringita formada como um resultado de ataque por sulfatos são a causa do craqueamento, expansão e escamação (Malek e Roy 1997; Taylor 1994; Taylor e Gollop 1997). Produtos álcali-ativados (ou geopoliméricos), em geral não contém  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e nem monossulfoaluminato, uma vez que, esses produtos, são formados a partir de materiais de base que contêm pouco ou nenhum cálcio.

Desta forma, fica evidente que quando os materiais álcali-ativados (à base de metacaulim) são expostos à uma solução de sulfato de sódio, não há crescimento de gesso e de etringita na matriz para causar a expansão, o que significa que argamassas álcali-ativadas não podem ser danificadas por ataques por sulfatos de acordo com estes mecanismos.

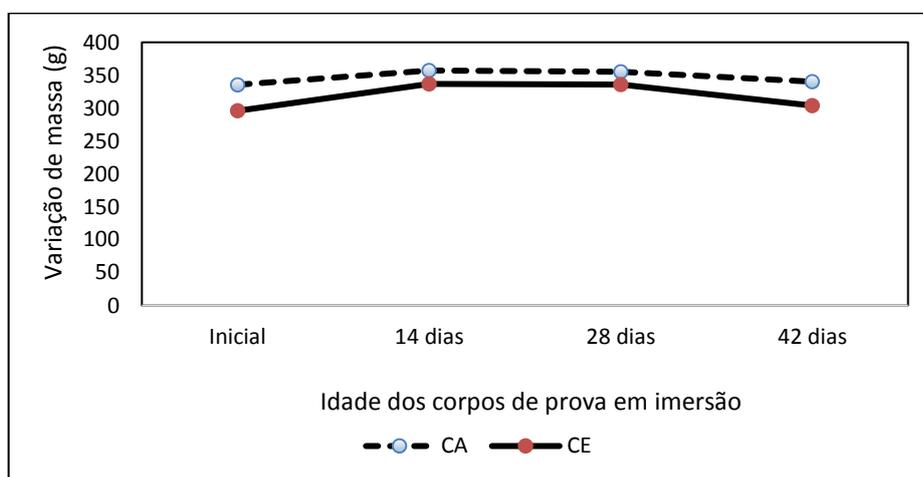
Por fim, o grau do ataque por sulfato está diretamente relacionado com a quantidade de produtos formados a partir da interação entre os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e os produtos da reação de álcali-ativação. Além disso, a interconectividade dos poros também é um fator preponderante, e que está intimamente ligado ao grau do ataque da amostra. Esta afirmação fica clara para as amostras que passaram pelo processo de cura em estufa, durante as primeiras 24 horas, que conseqüente acaba gerando uma maior quantidade de poros interconectados nessas amostras, e como conseqüência, obtiveram uma maior variação dimensional dos corpos de prova (AL-AKHRAS, 2006; MEHTA E MONTEIRO, 2014).

### 3.6.1.4.2 Variação de massa

#### 3.6.1.4.2.1 Avaliação em relação ao tipo de cura

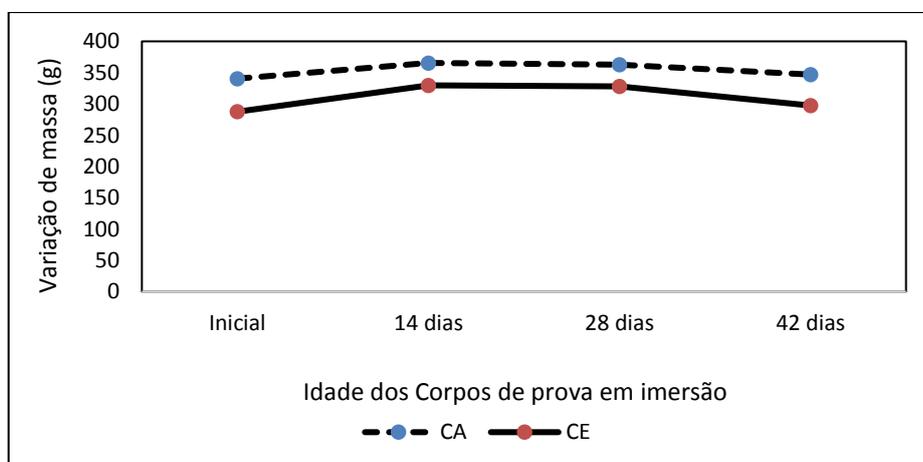
A análise da variação de massa foi realizada, como suporte na explanação quanto às possíveis formações de novos produtos nos vazios capilares da argamassa ou na desagregação de sólidos devido à degradação da estrutura da argamassa álcali-ativada. As leituras foram realizadas em balança com resolução de 0,001 g. A representação dos resultados foi feita pela média aritmética de cada série amostral para cada tempo de exposição pré-determinado, sempre em comparação à mesma série exposta à solução de referência (Figura 107 e Figura 108).

Figura 107 - Variação de massa das amostras, imersas na solução de sulfato de sódio.



Fonte: A autora.

Figura 108 - Variação de massa das amostras, imersas na solução de sulfato de magnésio.



Fonte: A autora.

Observa-se que as amostras que sofreram a cura em estufa durante as primeiras 24 horas, apresentaram uma menor variação de massa ao longo das idades de imersão nas soluções de sulfatos. Aydin e Baradan (2012) e Wallah e Rangan (2006) afirmam que realizar cura das argamassas de ativação alcalina em estufa, propiciam uma menor perda de massa. Fato que acarretou nestas amostras uma menor variação de massa, quando comparadas com as argamassas que foram submetidas somente à cura ambiente.

Nas Figura 107 e Figura 108, nota-se uma menor variação de massa, nas amostras que sofreram a cura em estufa, durante as primeiras 24 horas. Ficando claro que, ao longo da evaporação da água durante o processo de cura em estufa, mesmo quando completamente vedadas, não sendo recorrente esta situação quando realizada a cura ambiente, causando maiores perdas de massa durante o período mais prolongado de evaporação da água nestas amostras.

### *3.6.1.5 Análises térmicas*

#### 3.6.1.5.1 Método de exposição à elevadas temperaturas

O método de exposição consiste em submeter os corpos de prova ao aquecimento em uma mufla elétrica, visando simular uma situação real de incêndio.

Este tipo de exposição foi escolhido pela possibilidade de controle da temperatura de exposição e pela facilidade em ajustar a temperatura dos patamares.

Para isso foram moldados dois corpos de prova cilíndricos de Ø 50 mm x 100 mm para cada tipo de cura (CA e CE), que foram submetidos a ensaios de compressão aos 28 dias de idade sem exposição a temperaturas elevadas. Paralelamente, outros dois corpos de prova de cada tipo de cura, foram expostos a diferentes temperaturas.

Os corpos de prova foram expostos a temperaturas de 100, 300, 500 e 700 °C a uma taxa de aquecimento de 27 °C/min, como recomenda NBR 5628. Uma vez atingido o patamar de temperatura previamente determinado, os corpos de prova foram mantidos nesta temperatura por 60 minutos, tempo médio requerido que se espera que um elemento construtivo resista ao fogo, de acordo com a NBR 14432. Ao término deste intervalo, os corpos de prova foram retirados do interior do forno, e em seguida submetidos ao ensaio de compressão axial.

Os corpos de prova foram ensaiados à compressão axial, de acordo com as recomendações da NBR 5739. Esse ensaio tem o intuito de avaliar a resistência residual dos corpos de prova após a exposição a elevadas temperaturas.

### 3.6.1.5.2 Avaliação termogravimétrica

#### 3.6.1.5.2.1 Avaliação em relação ao tipo de cura

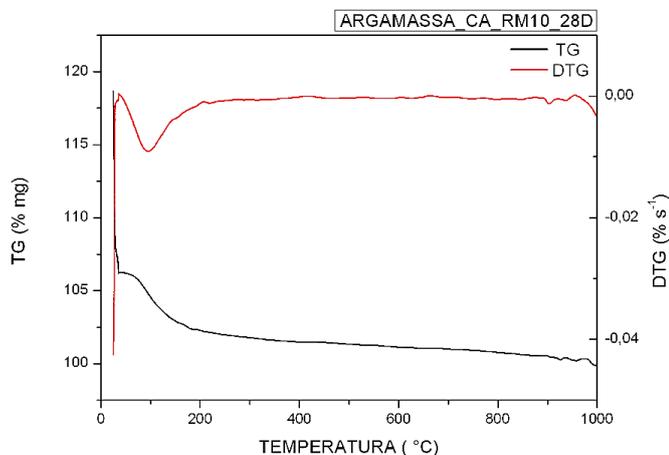
As curvas termogravimétricas (TG/DTG) (Figura 109 e Figura 110), apresentaram um comportamento semelhantes em relação à perda de massa, porem com valores distintos, como mostra na Tabela 25.

Tabela 25 - Perda de massa em função da temperatura e da massa inicial da TG.

Argamassa	Redução em massa (%)				
	100 °C	300 °C	500 °C	700 °C	1000 °C
CA	11,74	12,18	13,97	14,63	14,67
CE	11,25	14,48	15,14	15,43	16,01

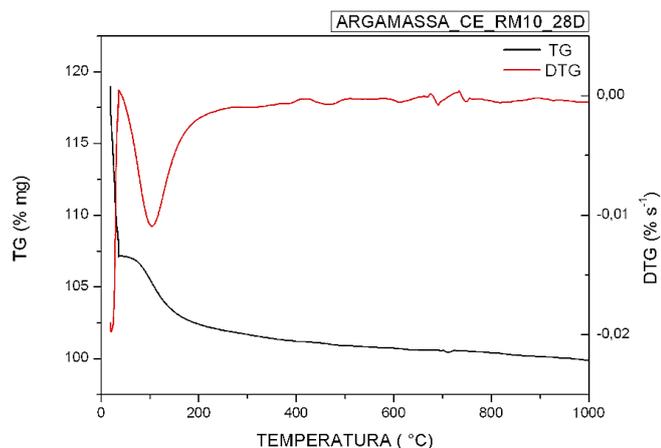
Fonte: A autora.

Figura 109 - TG/DTG – ARGAMASSA\_CA\_RM10\_28D.



Fonte: A autora.

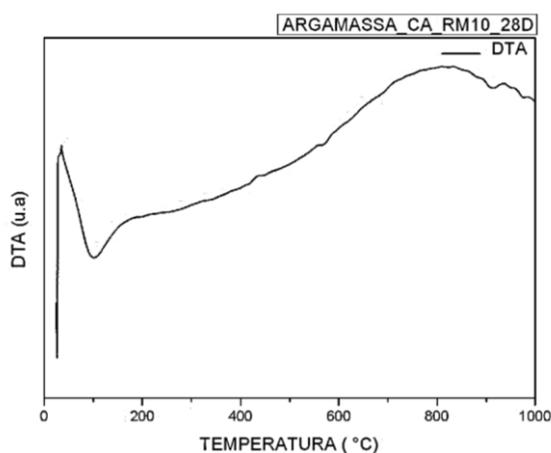
Figura 110 - TG/DTG – ARGAMASSA\_CE\_RM10\_28D.



Fonte: A autora.

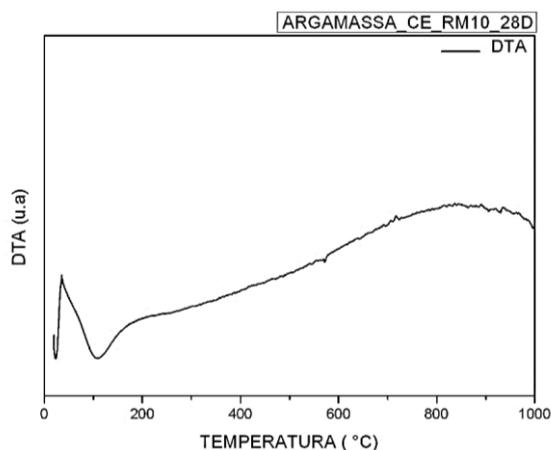
Foi observada uma perda de massa relativamente alta entre a temperatura ambiente e a temperatura de 300°C, sendo quase que 60% da perda de massa total avaliada. Acima de 300 °C houve perda contínua de massa até os 1000 °C, mas a taxa de perda de massa diminuiu consideravelmente. Além disso, a taxa de perda de massa se estabilizou após 780 °C, o que é atribuído à evaporação da água quimicamente combinada e dos grupos hidroxilas OH<sup>-</sup> (ABDULKAREEM et al. 2014). Depois dessa temperatura nenhuma perda de massa significativa foi observada para as argamassas nas duas situações de cura. A perda de massa pode ser atribuída à evaporação tanto da água livre como de parte da água ligada quimicamente da argamassa álcali-ativada, resultando em um pico endotérmico por volta dessa temperatura, o que também é apresentado nos resultados de análise térmica diferencial (DTA), como mostra nas Figura 111 e Figura 112.

Figura 111 - DTA – ARGAMASSA\_CA\_RM10\_28D.



Fonte: A autora.

Figura 112 - DTA – ARGAMASSA\_CE\_RM10\_28D.



Fonte: A autora.

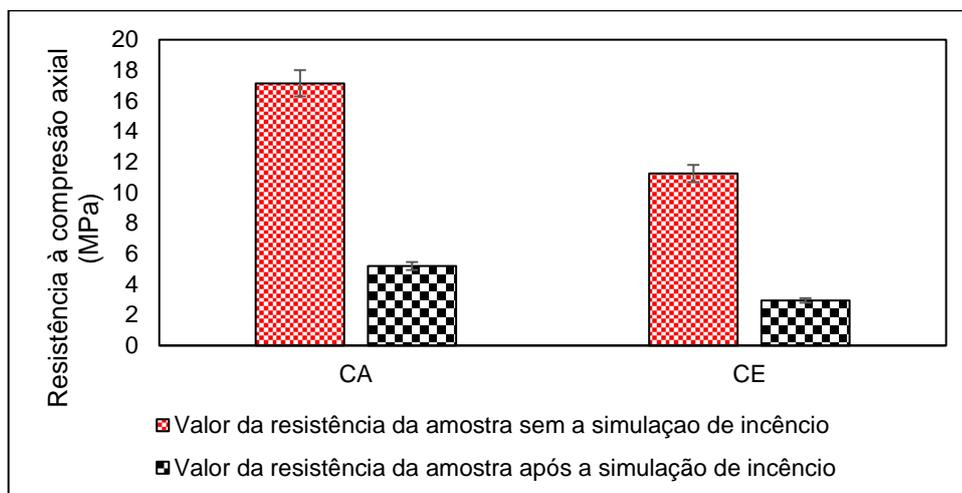
Nas Figura 111 e Figura 112 tem-se os termogramas das análises térmica diferencial (DTA) das argamassas álcali-ativadas (para CA e CE). Como já mencionado, o termograma mostra um pico endotérmico entre 25 e 250 °C que é atribuído à evaporação de água livre e parte da água quimicamente combinada. Davidovits (2008) sugere que a evaporação da água livre não causa tensões prejudiciais à estrutura, exceto uma pequena retração, muito embora a água livre contribua com cerca de 60% do teor de água total na estrutura dos materiais álcali ativados. Entretanto, os 40% restantes de água que evaporam contribuem com cerca de 90% da retração total a altas temperaturas.

### 3.6.1.5.3 Comportamento mecânico residual

#### 3.6.1.5.3.1 Avaliação em relação ao tipo de cura

Ensaio de resistência à compressão axial foram adotados como parâmetro para determinar a resistência mecânica residual das argamassas álcali-ativadas submetidas à elevadas temperaturas. Foram ensaiados corpos de prova sem a degradação provocada pela temperatura e após a degradação, para comparar a resistência residual das argamassas. Os resultados dos ensaios de compressão axial das argamassas álcali-ativadas expostas e não expostas à situação de incêndio estão mostrados na Figura 113.

Figura 113 - Resistência à compressão axial das amostras, com e sem a simulação de incêndio.



Fonte: A autora.

Na Figura 113, observa-se que as argamassas apresentaram queda acentuada na resistência mecânica, após a simulação de incêndio. Sendo que as amostras de cura ambiente tiveram uma redução de 70% do valor da sua resistência à compressão axial inicial, antes do “incêndio” e para as amostras de cura em estufa, tiveram uma redução de 73% da resistência inicial. Este fato pode ser atribuído à expansão da areia, por volta da temperatura de 700 °C, ocorre a transformação do quartzo da forma  $\alpha$  para  $\beta$ , que é associada a uma expansão súbita da ordem de 0,85% (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Como os agregados ocupam um volume significativo nas argamassas, essa expansão causa tensões atrativas internas no material que levam à perda de sua capacidade portante.

Nas Figuras 114 e 115, estão apresentados os aspectos visuais das argamassas alcali-ativadas antes e após serem colocadas na mufla até a temperatura de 700 °C, durante 60 minutos, respectivamente, cujo objetivo foi simular uma situação de incêndio.

Figura 114 - Amostras antes de serem colocadas na mufla a uma temperatura de 700 °C.



(a) Amostra de CA, antes de entrar na mufla



(b) Amostra de CE, antes de entrar na mufla

Fonte: A autora.

Figura 115 - Amostras após ser submetido à uma simulação de incêndio, permanecendo 30 min a temperatura de 700 °C.



(a) Amostra de CA, após ser submetido a uma temperatura de até 700 °C.



(b) Amostra de CE, após ser submetido a uma temperatura de até 700 °C.

Fonte: A autora.

Pode-se observar nas Figura 114 e Figura 115, que as argamassas álcali-ativadas estudadas não apresentaram uma grande degradação externa. Gourley e Johnson (2005) afirmaram que, como o material álcali-ativado possui uma estrutura de rede semelhante à de um vidro, ao contrário do cimento portland comum (OPC)

que é um hidrato, sua capacidade de resistir ao calor (e especificamente ao fogo) é muito melhorada. O volume absoluto de água contido na estrutura dos poros dos álcali-ativados é baixo, e sua estrutura de poros ser contínua. Desta forma, os álcali-ativados quando submetidos à temperaturas superiores aos 1000 °C se decompõe ao invés de liberar água em excesso ou desidratar até formar um “pó”, como acontece com os materiais à base de OPC. Ficando claro a razão da não degradação externa da estrutura das amostras da Figura 115, após permanecer 60 min à uma temperatura de 700 °C. Desta forma, as argamassas álcali-ativadas estudadas, apresentaram uma forte capacidade em serem utilizadas como material de reparo, tanto as amostras de cura em estufa, quanto as amostras de cura ambiente.

### **3.6.2 Conclusões do terceiro estágio**

Em relação ao terceiro estágio, foi possível concluir, para o ensaio de variação linear, as amostras que sofreram a cura em estufa, durante as primeiras 24 horas, apresentaram uma menor variação dimensional e variação de massa. Ficando claro que, ao longo da evaporação da água durante o processo de cura em estufa, mesmo quando completamente vedadas, não sendo recorrente esta situação quando realizada a cura ambiente, causando maiores retrações durante o período mais prolongado de evaporação da água nestas amostras.

Dos resultados de porosidade aparente e densidade aparente, ficou evidente que as amostras que passaram pela cura em estufa, apresentaram um aspecto mais poroso e menos denso, isto, característico do processo de secagem rápida. Logo, ficou evidente que as argamassas à base de metacaulim ativadas com silicato de sódio, apresenta uma porosidade aparente inversamente proporcional à sua densidade aparente.

Nos resultados de absorção total de água e índice de vazios, que as argamassas álcali-ativadas que passaram pelo processo de cura em estufa, obteve um percentual de absorção de água e de índice de vazios mais elevado, em relação às amostras de cura ambiente. Ficando claro, uma das consequências associadas à cura em estufa, que é a “secagem” rápida inicial. Da qual, pode causar microfissuras nas amostras e conseqüentemente, colaborando para uma maior absorção de água.

Na análise qualitativa, do ensaio de eflorescência acelerada, ficou evidente que as argamassas álcali-ativadas avaliadas tiveram pouca susceptibilidade ao desenvolvimento de eflorescência. Isto ficou mais evidente durante o ciclo de cura, uma vez que após 28 dias, os corpos de prova apresentaram um tom mais esbranquiçado do que o obtido pós-desmoldagem. Isto, evidência que as razões molares utilizadas estão equilibradas, uma vez que, não houve o excesso de sais de álcalis de sódio suficientes na superfície para o desenvolvimento significativa de eflorescência.

Para as amostras que sofreram os ataques por sulfato de magnésio e por sulfato de sódio, de um modo geral, as amostras que foram imersas em solução de sulfato de magnésio, tiveram uma expansão de cerca de 1,94 vezes e de 2,9 vezes, em média, superiores às imersas em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , para as amostra de cura ambiente e para as amostras de cura em estufa, respectivamente. Tal fenômeno pode ser explicado pelo fato de que o  $\text{MgSO}_4$  possui solubilidade 5 vezes maior que o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Influenciando assim, na maior taxa de expansão das amostras ao longo do tempo. Foi observado também, que houve apenas um pequeno grau de expansão nas amostras imersas de solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Isto, pode ter sido devido à grande quantidade de sódio no sistema, estes íons de sulfatos precipitaram nas aberturas ou poros na matriz sob a forma de sulfato de sódio, logo, não provocando a expansão na matriz álcali-ativada, diferente do que ocorreu com as amostras imersas em solução de sulfato de magnésio.

Como as argamassas álcali-ativadas estudadas, não contém  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e nem monossulfoaluminato em sua composição, quando expostas à solução de sulfato de sódio, não houve um crescimento de gesso e de etringita na matriz para causar a expansão. Desta forma, essas argamassas, não poderão ser danificadas através de ataques por sulfatos, segundo estes mecanismos.

Nas amostras que sofreram os ataques por sulfato de magnésio e por sulfato de sódio, observou-se uma menor variação de massa, nas amostras que sofreram a cura em estufa, durante as primeiras 24 horas. Ficando claro que, ao longo da evaporação da água durante o processo de cura em estufa, mesmo quando completamente vedadas, não sendo recorrente esta situação quando realizada a cura ambiente,

causando maiores perdas de massa durante o período mais prolongado de evaporação da água nestas amostras.

Nas amostras submetidas à simulação de incêndio, observou-se que as argamassas apresentaram uma queda acentuada na resistência mecânica, após a simulação de incêndio. Já, em relação ao aspecto visual das argamassas álcali-ativadas estudadas, após a simulação de incêndio, nenhuma amostra apresentou uma grande degradação externa. Isto foi possível, devido a estrutura do material álcali-ativado, do qual apresenta uma estrutura de rede semelhante à de um vidro, logo, sua capacidade de resistir ao calor (e especificamente ao fogo) é muito melhorada.

#### 4. CONCLUSÃO

Três pastas álcali-ativadas distintas (com diferentes razões molares da solução alcalina ativadora, de razão molar de 10, 12 e 14) foram caracterizadas e, por meio dos resultados, foi possível perceber que diferentes composições e soluções apresentam comportamentos bastante distintos entre si.

Em relação ao comportamento mecânico e de durabilidade das pastas álcali-ativadas estudadas (com soluções alcalina ativadora diferentes), notou-se uma interferência na variação das razões molares do ativador alcalino, concluindo que as pastas de razão molar de 10 apresentaram um melhor comportamento mecânico e de durabilidade, sobretudo nas idades iniciais.

Em relação à influência do tipo de cura (cura ambiente e cura em estufa) no comportamento mecânico e de durabilidade das pastas álcali-ativadas estudadas, verificou que a cura à temperatura ambiente é pouco viável devido ao elevado tempo necessário para que ocorra o início da reação de geopolimerização. Porém com o aumento da temperatura, notou-se que favoreceu a dissolução de espécies reativas presentes na matriz das pastas álcali-ativadas, desta forma, contribuindo para o ganho de resistência mecânica, sobretudo nas idades iniciais, e no desenvolvimento de uma pasta mais durável. O ótimo desenvolvimento microestrutural foi obtido a uma temperatura de 55 °C e um período de cura de até 24 horas.

Já em relação à influência do tipo de cura (cura ambiente e cura em estufa) no comportamento mecânico e de durabilidade das argamassas álcali-ativadas estudadas. Notou-se um melhor comportamento mecânico nas argamassas que passaram pela cura em estufa (nas primeiras 24 horas após moldagem), principalmente nas idades iniciais. E para a análise de durabilidade, as argamassas álcali-ativadas, que passaram pela cura em estufa, também, apresentaram um melhor desempenho, do que as amostras de cura ambiente, sobretudo, nas situações de temperaturas elevadas (acima de 700 °C). O que sugere que, as argamassas álcali-ativadas estudadas, são materiais adequados para aplicações em sistemas que exigem altas resistências, já nas primeiras idades, e sujeitos à variação de temperatura.

#### 4.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o comportamento mecânico e de durabilidade da argamassa álcali-ativada estudada, ao reparar uma viga de concreto.
- Avaliar como o tempo de ativação/dissolução da sílica ativa no preparo da solução de silicato de sódio pode interferir nas propriedades mecânicas de pastas e/ou argamassas álcali-ativadas.
- Avaliar como o tempo de ativação/dissolução da sílica ativa no preparo da solução de silicato de sódio pode interferir na durabilidade de argamassas álcali-ativadas.
- Avaliar o comportamento da argamassa álcali-ativada estudada quando submetidas à imersão em ácidos.
- Avaliar a influência dos métodos de misturas nas propriedades mecânicas e de durabilidade das argamassas álcali-ativadas.
- Avaliar os desempenhos requeridos de materiais álcali-ativados, formas e meios de deterioração, caracterização dessas mudanças e, finalmente, resultados que mapeiem esse novo material em todas suas características.

## 5. Apêndice

### 5.1 FUNDAMENTOS DA ANÁLISE QUANTITATIVA POR MEIO DE TERMOGRAVIMETRIA

Com base nos procedimentos utilizados na tese de Silva (2015), o primeiro passo para a correção quantitativa do TG/DTG, foi 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 e sílica ativa. Não foi feita a termogravimetria do hidróxido de sódio pois o NaOH não se decompõe na faixa de temperatura estudada.

A Tabela 26 traz as porcentagens de massa das matérias-primas por faixa de temperatura e a Tabela 27 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 26 - Porcentagens de massa obtidas no TG das matérias-primas.

<b>Massas (%) obtida no tg das matérias-primas</b>									
<b>Matéria-prima</b>	<b>Água livre</b>		<b>Pico 1</b>		<b>Pico 2</b>		<b>Pico 3</b>		<b>Resíduo</b>
	<b>Inicial</b>	<b>35°C</b>	<b>35°C</b>	<b>350°C</b>	<b>350°C</b>	<b>700°C</b>	<b>700°C</b>	<b>950°C</b>	
<b>MK</b>	100,00	100,00	100,00	98,74	98,74	98,44	98,44	98,08	97,93
<b>Sílica ativa</b>	100,00	100,00	100,00	97,59	97,59	97,53	97,53	96,40	96,21

Fonte: A autora.

Tabela 27 - Dados em base a massa inicial de cada matéria-prima.

<b>Matéria-prima</b>	<b>Massa inicial</b>	<b>Água</b>	<b>Pico 1</b>	<b>Pico 2</b>	<b>Pico 3</b>	<b>Resíduo</b>
<b>MK</b>	100	0,000	1,260	0,300	0,360	97,930
<b>Sílica ativa</b>	100	0,000	2,410	0,060	1,130	96,210

Fonte: A autora.

O segundo passo é calcular a porcentagem de massa calcinada das pastas álcali-ativadas, 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 24.

$$MC_{metacaulim\_pasta} = \frac{MC_{metacaulim} * MASSA_{metacaulim\_pasta}}{100} \quad \text{Equação 24}$$

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 ( $MC_{material}$ ), obtida na Tabela 28 e as porcentagens de massa dos materiais presentes nas pastas ( $MASSA_{material\_pasta}$ ) estão na Tabela 28.

Tabela 28 - Porcentagens mássicas dos sólidos presentes nas pastas.

Pasta álcali-ativada	Teores (%)	
	Metacaulim	Sílica Ativa
Pasta com Razão Molar igual a 10	76,0%	24%
Pasta com Razão Molar igual a 12	78,0%	22%
Pasta com Razão Molar igual a 14	80,0%	20%

Fonte: A autora.

Após calcular a  $MC_{material\_pasta}$  do metacaulim e da sílica ativa 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 25:

$$\begin{aligned} \%MC_{metacaulim\_pasta} &= \frac{MC_{metacaulim\_pasta}}{\sum MC_{material\_pasta}} && \text{Equação 25} \\ &= \frac{MC_{metacaulim\_pasta}}{MC_{sílica\_pasta} + MC_{metacaulim\_pasta}} \end{aligned}$$

Sendo que:

$\%MC_{\text{metacaulim\_pasta}}$  = Porcentagem de massa calcinada da pasta referente ao metacaulim;

$MC_{\text{metacaulim\_pasta}}$  = Massa calcinada do metacaulim na pasta;

$MC_{\text{sílica\_pasta}}$  = Massa calcinada de sílica ativa na pasta.

O terceiro passo é identificar, na termogravimetria da pasta, as porcentagens de massa nos limites das faixas estudadas. A Tabela 29 demonstra os dados em base a massa inicial das pastas.

Tabela 29 - Dados em base a massa inicial das pastas álcali-ativadas.

AAA- Cura ambiente	Água livre		Pico 1		Pico 2		Pico 3		Resíduo
	Inicial	35°C	35°C	350°C	350°C	700°C	700°C	950°C	1000°C
PASTA1_CA_RM10_24H	100,00	84,00	84,00	74,19	74,19	72,96	72,96	72,29	72,09
PASTA2_CA_RM12_24H	100,00	80,17	80,17	71,86	71,86	70,88	70,88	70,31	70,14
PASTA3_CA_RM14_24H	100,00	77,20	84,81	69,39	69,39	68,68	68,68	68,18	68,00
PASTA4_CA_RM10_7D	100,00	86,53	86,53	75,85	75,85	75,11	75,11	74,56	74,37
PASTA5_CA_RM12_7D	100,00	82,57	82,57	72,81	72,81	71,78	71,78	71,34	71,21
PASTA6_CA_RM14_7D	100,00	79,41	79,41	70,73	70,73	69,84	69,84	69,19	69,02
PASTA7_CA_RM10_14D	100,00	82,06	82,06	71,45	71,45	70,45	70,45	70,01	69,91
PASTA8_CA_RM12_14D	100,00	80,63	80,63	70,29	70,29	69,68	69,68	69,16	68,99
PASTA9_CA_RM14_14D	100,00	76,47	76,47	67,58	67,58	66,87	66,87	66,41	66,32
AAA- Cura em estufa	Água livre		Pico 1		Pico 2		Pico 3		Resíduo
	Inicial	35°C	35°C	350°C	350°C	700°C	700°C	950°C	1000°C
PASTA10_CE_RM10_24H	100,00	93,22	93,22	73,26	73,26	72,65	72,65	71,99	71,88
PASTA11_CE_RM12_24H	100,00	90,55	90,55	70,40	70,40	69,76	69,76	69,05	68,83
PASTA12_CE_RM14_24H	100,00	92,63	92,63	64,64	64,64	63,92	63,92	63,41	63,27
PASTA13_CE_RM10_7D	100,00	83,74	83,74	75,77	75,77	75,32	75,32	74,64	74,42
PASTA14_CE_RM12_7D	100,00	77,57	77,57	69,64	69,64	68,94	68,94	68,20	68,00
PASTA15_CE_RM14_7D	100,00	72,98	72,98	65,34	65,34	64,65	64,65	64,11	63,99
PASTA16_CE_RM10_14D	100,00	82,20	82,20	73,36	73,36	72,70	72,70	72,04	71,90
PASTA17_CE_RM12_14D	100,00	76,16	76,16	67,78	67,78	67,16	67,16	66,66	66,51
PASTA18_CE_RM14_14D	100,00	77,78	77,78	70,29	70,29	69,64	69,64	69,02	68,76

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 da massa pela porcentagem de resíduo 1000°C (Tabela 30).

Tabela 30 - Dados em base à massa calcinada das amostras.

Amostra (Cura ambiente)	Água livre		Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	Inicial	35°C	35°C	350°C	350°C	700°C	700°C	950°C
PASTA1_CA_RM10_24H	138,72	116,52	116,52	102,91	102,91	101,21	101,21	100,28
PASTA2_CA_RM12_24H	142,57	114,30	114,30	102,45	102,45	101,06	101,06	100,24
PASTA3_CA_RM14_24H	147,06	113,53	124,72	102,04	102,04	101,00	101,00	100,26
PASTA4_CA_RM10_7D	134,46	116,35	116,35	101,99	101,99	101,00	101,00	100,26
PASTA5_CA_RM12_7D	140,43	115,95	115,95	102,25	102,25	100,80	100,80	100,18
PASTA6_CA_RM14_7D	144,89	115,05	115,05	102,48	102,48	101,19	101,19	100,25
PASTA7_CA_RM10_14D	143,04	117,38	117,38	102,20	102,20	100,77	100,77	100,14
PASTA8_CA_RM12_14D	144,95	116,87	116,87	101,88	101,88	101,00	101,00	100,25
PASTA9_CA_RM14_14D	150,78	115,30	115,30	101,90	101,90	100,83	100,83	100,14
Amostra (Cura em estufa)	Água livre		Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	Inicial	35°C	35°C	350°C	350°C	700°C	700°C	950°C
PASTA10_CE_RM10_24H	139,12	129,69	129,69	101,92	101,92	101,07	101,07	100,15
PASTA11_CE_RM12_24H	145,29	131,56	131,56	102,28	102,28	101,35	101,35	100,32
PASTA12_CE_RM14_24H	158,05	146,40	146,40	102,17	102,17	101,03	101,03	100,22
PASTA13_CE_RM10_7D	134,37	112,52	112,52	101,81	101,81	101,21	101,21	100,30
PASTA14_CE_RM12_7D	147,06	114,07	114,07	102,41	102,41	101,38	101,38	100,29
PASTA15_CE_RM14_7D	156,27	114,05	114,05	102,11	102,11	101,03	101,03	100,19
PASTA16_CE_RM10_14D	139,08	114,33	114,33	102,03	102,03	101,11	101,11	100,19
PASTA17_CE_RM12_14D	150,35	114,51	114,51	101,91	101,91	100,98	100,98	100,23
PASTA18_CE_RM14_14D	145,43	113,12	113,12	102,23	102,23	101,28	101,28	100,38

Fonte: A autora.

O quinto passo é calcular os valores em base a massa calcinada de metacaulim na amostra ( $\%MC_{\text{metacaulim\_pasta}}$ ). Isto é feito dividindo todos os valores da Tabela 30 por  $\%MC_{\text{metacaulim\_pasta}}$  (

Tabela 31).

Tabela 31 - Dados em base à massa calcinada do metacaulim presente nas amostras.

Amostra	Água livre		Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	Inicial	35°C	35°C	350°C	350°C	700°C	700°C	950°C
<b>Cura ambiente</b>								
PASTA1_CA_RM10_24H	181,75	152,67	152,67	134,84	134,84	132,61	132,61	131,39
PASTA2_CA_RM12_24H	182,08	145,97	145,97	130,84	130,84	129,06	129,06	128,02
PASTA3_CA_RM14_24H	183,18	141,41	155,35	127,11	127,11	125,81	125,81	124,89
PASTA4_CA_RM10_7D	176,18	152,45	152,45	133,63	133,63	132,33	132,33	131,36
PASTA5_CA_RM12_7D	179,34	148,08	148,08	130,58	130,58	128,73	128,73	127,94
PASTA6_CA_RM14_7D	180,47	143,31	143,31	127,65	127,65	126,04	126,04	124,87
PASTA7_CA_RM10_14D	187,42	153,80	153,80	133,91	133,91	132,04	132,04	131,21
PASTA8_CA_RM12_14D	185,11	149,26	149,26	130,12	130,12	128,99	128,99	128,02
PASTA9_CA_RM14_14D	187,82	143,62	143,62	126,93	126,93	125,59	125,59	124,73
<b>Cura em estufa</b>								
PASTA10_CE_RM10_24H	182,28	169,92	169,92	133,54	133,54	132,43	132,43	131,22
PASTA11_CE_RM12_24H	185,54	168,01	168,01	130,62	130,62	129,44	129,44	128,12
PASTA12_CE_RM14_24H	196,87	182,36	182,36	127,26	127,26	125,84	125,84	124,84
PASTA13_CE_RM10_7D	176,06	147,43	147,43	133,40	133,40	132,61	132,61	131,41
PASTA14_CE_RM12_7D	187,81	145,68	145,68	130,79	130,79	129,48	129,48	128,09
PASTA15_CE_RM14_7D	194,66	142,06	142,06	127,19	127,19	125,85	125,85	124,79
PASTA16_CE_RM10_14D	182,23	149,79	149,79	133,68	133,68	132,48	132,48	131,28
PASTA17_CE_RM12_14D	192,02	146,24	146,24	130,15	130,15	128,96	128,96	128,00

PASTA18_CE_RM14_14D	181,15	140,90	140,90	127,33	127,33	126,16	126,16	125,03
---------------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

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 31 pela massa calcinada inicial do metacaulim apresentado na Tabela 32.

Tabela 32 - Dados em base a massa calcinada inicial do metacaulim.

Amostra	Água livre		Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	Inicial	35°C	35°C	350°C	350°C	700°C	700°C	950°C
<b>Cura ambiente</b>								
PASTA1_CA_RM10_24H	177,99	149,51	149,51	132,05	132,05	129,86	129,86	128,67
PASTA2_CA_RM12_24H	178,31	142,95	142,95	128,13	128,13	126,39	126,39	125,37
PASTA3_CA_RM14_24H	179,39	138,49	152,14	124,48	124,48	123,20	123,20	122,31
PASTA4_CA_RM10_7D	172,53	149,29	149,29	130,87	130,87	129,59	129,59	128,64
PASTA5_CA_RM12_7D	175,63	145,02	145,02	127,88	127,88	126,07	126,07	125,29
PASTA6_CA_RM14_7D	176,74	140,35	140,35	125,00	125,00	123,43	123,43	122,28
PASTA7_CA_RM10_14D	183,54	150,61	150,61	131,14	131,14	129,30	129,30	128,50
PASTA8_CA_RM12_14D	181,28	146,17	146,17	127,42	127,42	126,32	126,32	125,37
PASTA9_CA_RM14_14D	183,93	140,65	140,65	124,30	124,30	122,99	122,99	122,15
<b>Cura em estufa</b>								
PASTA10_CE_RM10_24H	178,51	166,41	166,41	130,78	130,78	129,69	129,69	128,51
PASTA11_CE_RM12_24H	181,70	164,53	164,53	127,92	127,92	126,76	126,76	125,47
PASTA12_CE_RM14_24H	192,80	178,59	178,59	124,62	124,62	123,24	123,24	122,25
PASTA13_CE_RM10_7D	172,42	144,38	144,38	130,64	130,64	129,86	129,86	128,69
PASTA14_CE_RM12_7D	183,92	142,67	142,67	128,08	128,08	126,80	126,80	125,43
PASTA15_CE_RM14_7D	190,63	139,12	139,12	124,56	124,56	123,24	123,24	122,21
PASTA16_CE_RM10_14D	178,46	146,69	146,69	130,92	130,92	129,74	129,74	128,56
PASTA17_CE_RM12_14D	188,04	143,21	143,21	127,45	127,45	126,29	126,29	125,35
PASTA18_CE_RM14_14D	177,40	137,98	137,98	124,70	124,70	123,54	123,54	122,44

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 nas pastas alcali-ativadas subtraindo o ponto final do inicial de cada faixa (Tabela 33).

Tabela 33 - Percentual das fases em base a massa calcinada inicial do metacaulim.

Amostra	Água livre		Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	Inicial	35°C	35°C	350°C	350°C	700°C	700°C	950°C
<b>Cura ambiente</b>								
PASTA1_CA_RM10_24H	28,48		17,46		2,19		1,19	
PASTA2_CA_RM12_24H	35,36		14,82		1,75		1,02	
PASTA3_CA_RM14_24H	40,90		27,66		1,27		0,90	
PASTA4_CA_RM10_7D	23,24		18,43		1,28		0,95	
PASTA5_CA_RM12_7D	30,61		17,14		1,81		0,77	
PASTA6_CA_RM14_7D	36,39		15,34		1,57		1,15	
PASTA7_CA_RM10_14D	32,93		19,47		1,84		0,81	
PASTA8_CA_RM12_14D	35,11		18,74		1,11		0,94	
PASTA9_CA_RM14_14D	43,28		16,35		1,31		0,85	
<b>Cura em estufa</b>								
PASTA10_CE_RM10_24H	12,10		35,63		1,09		1,18	
PASTA11_CE_RM12_24H	17,17		36,61		1,16		1,29	
PASTA12_CE_RM14_24H	14,21		53,96		1,39		0,98	
PASTA13_CE_RM10_7D	28,03		13,74		0,78		1,17	
PASTA14_CE_RM12_7D	41,25		14,58		1,29		1,36	
PASTA15_CE_RM14_7D	51,51		14,56		1,32		1,03	
PASTA16_CE_RM10_14D	31,77		15,78		1,18		1,18	
PASTA17_CE_RM12_14D	44,83		15,76		1,17		0,94	
PASTA18_CE_RM14_14D	39,42		13,29		1,15		1,10	

Fonte: A autora.

A Tabela 34 traz os percentuais de variação de massa para cada faixa das pastas álcali-ativadas, dos materiais e o corrigido que é a subtração dos valores obtidos das pastas pelo das matérias-primas.

Tabela 34 - Percentual de fases descontando o percentual de perdas de cada matéria-prima.

AMOSTRAS DE CURA AMBIENTE (CORRIGIDA)	Água livre		Pico 1		Pico 2		Pico 3		%Perda
	Inicial	35°C	35°C	350°C	350°C	700°C	700°C	950°C	
PASTA1_CA_RM10_24H	28,48		15,45		1,87		0,48		46,28
PASTA2_CA_RM12_24H	35,36		12,89		1,43		0,34		50,02
PASTA3_CA_RM14_24H	40,90		25,81		0,96		0,26		67,93
PASTA4_CA_RM10_7D	23,24		16,42		0,96		0,24		40,86
PASTA5_CA_RM12_7D	30,61		15,21		1,49		0,10		47,42
PASTA6_CA_RM14_7D	36,39		13,49		1,26		0,51		51,65
PASTA7_CA_RM10_14D	32,93		17,47		1,52		0,10		52,01
PASTA8_CA_RM12_14D	35,11		16,82		0,79		0,27		52,99
PASTA9_CA_RM14_14D	43,28		14,50		0,99		0,21		58,98
AMOSTRAS DE CURA EM ESTUFA (CORRIGIDA)	Água livre		Pico 1		Pico 2		Pico 3		%Perda
	Inicial	35°C	35°C	350°C	350°C	700°C	700°C	950°C	
PASTA10_CE_RM10_24H	12,10		33,62		0,77		0,47		46,96
PASTA11_CE_RM12_24H	17,17		34,69		0,85		0,62		53,32
PASTA12_CE_RM14_24H	14,21		52,11		1,07		0,35		67,74
PASTA13_CE_RM10_7D	28,03		11,73		0,46		0,46		40,69
PASTA14_CE_RM12_7D	41,25		12,66		0,97		0,69		55,57
PASTA15_CE_RM14_7D	51,51		12,71		1,00		0,39		65,61
PASTA16_CE_RM10_14D	31,77		13,77		0,86		0,47		46,86
PASTA17_CE_RM12_14D	44,83		13,83		0,85		0,27		59,78
PASTA18_CE_RM14_14D	39,42		11,44		0,84		0,46		67,93

Fonte: A autora.

## REFERÊNCIAS

- ALLAHVERDI A., SKVARA F., (2001). **Nitric acid attack on hardened paste of geopolymetric cements**. *Ceramics-Silikaty*, 45, (4), 143–149.
- ANDRADE, C. (1992). **Manual para Diagnóstico de Obras Deterioradas por Corrosão de Armaduras**. Editora Pini. São Paulo.
- ANDRADE, J.J.O. et al. (2003). **Avaliação das características do concreto quando submetido à degradação de origem química**. In: Congresso Brasileiro do Concreto– REIBRAC, 45, 2003, Vitória - ES. Anais. São Paulo: IBRACON, 2003.
- ANDRADE, J.J.O. et al. (2005). **Vida Útil das Estruturas de Concreto**. In: ISAIA, Geraldo Cechella (Ed.) *Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações*. São Paulo: IBRACON, 2005. 2. v, cap. 31, p. 923- 951. ISBN 85- 98576- 05- 0.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15575**. Edificações habitacionais — Desempenho-Requisitos gerais. ABNT, 2013.
- \_\_\_\_\_. **NBR 6118** - Projeto de estruturas de concreto – Procedimento ABNT, 2013.
- \_\_\_\_\_. **NBR 7215**. Cimento Portland - Determinação da Resistência à Compressão – Método de Ensaio. Rio de Janeiro. 1996.
- \_\_\_\_\_. **NBR 9778**: Argamassa e Concreto Endurecidos – Determinação da Absorção de Água por Imersão – Índice de Vazios e Massa Específica, Rio de Janeiro, 2005, 4 p.
- \_\_\_\_\_. **NBR NM 248**: Agregados – Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

ABDULKAREEM, O. A.; MUSTAFA AL BAKRI, A.M.; KAMARUDIN, H.; KHAIRUL NIZAR, I.; SAIF, A. A. (2014) **Effects of elevated temperatures on the thermal behavior and mechanical performance of fly ash geopolymer paste, mortar and lightweight concrete.** Construction and Building Materials. 50: 377–387.

ABRAMS, M. S. **Compressive Strength of concrete at temperature to 16000 F.** (1971). American Concrete Institute SP 25 Temperature and concrete. Detroit, Michigan, 1971.

AGUIAR, J. E. (2006). **Avaliação dos ensaios de durabilidade do concreto armado a partir de estruturas duráveis.** Dissertação (Mestrado em construção civil) UFMG, Belo Horizonte. 2006, 173 p.

ALI, A.; CHEN, H. Y. H.; YAN EN-R.;; CHANG, S. X. **Stand structural diversity rather than species diversity enhances aboveground carbon storage in secondary subtropical forests in Eastern China.** Supplement of Biogeosciences, 13, 4627–4635, 2016.

ALMEIDA, F. D. C. R.; SALES, A. (2014). Efeito da ação do meio ambiente sobre as estruturas de concreto. In: RIBEIRO, D. V. **Corrosão em estruturas de concreto armado:** Teoria, controle e métodos de análise. Rio de Janeiro: Elsevier, v. 1, 2014.

ALONSO, S.; PALOMO, A. (2001). **Calorimetric study of alkaline activation of calciumhydroxide- metakaolin solid mixtures.** Cement and Concrete Research, 31, 25–30.

ANDERBERG, Y. (2003) **Fires scenarios & buildings.** Curso do efeito do aquecimento no concreto. International centre for mechanical sciences. Udine, Itália.

\_\_\_\_\_. **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 9779:** Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por capilaridade. Rio de Janeiro. 1995.

\_\_\_\_\_. **NBR 10005:** Lixiviação de resíduos. Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. **NBR 13528:** Revestimento de Paredes de Argamassas Inorgânicas: Determinação da Resistência de Aderência à Tração. Rio de Janeiro, 2010.

\_\_\_\_\_. **NBR 13528**: Componentes construtivos estruturais -determinação da resistência ao fogo. Rio de Janeiro, 2001.

\_\_\_\_\_. **NBR 13528**: Exigências de resistência ao fogo de elementos construtivos de edificações - Procedimentos. Rio de Janeiro, 2000.

BAKHAREV, T. (2005). **Resistance of geopolymer materials to acid attack**. Cement and Concrete Research, v. 35, p. 657 – 670, 2005.

BANKOWSKI, P., ZOU, L., HODGES, R. (2004). **Using inorganic polymer to reduce leach rates of metals from brown coal fly ash**. Minerals Engineering, v. 17, p. 159 – 166.

BARBOSA, V.F.F. AND MACKENZIE, K.J.D. **Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate** Materials Research Bulletin, 2003. 38(2): p. 319–331

BARRAZA, M. T. (2016). **Desempenho Mecânico de um Compósito de Matriz Geopolimérica à Base de Metacaulim e Nanobastões de Carbetto de Silício**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina - Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Civil. Florianópolis.

BASTIDAS, D.M., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A., GONZÁLEZ, J.A., (2008). **A study on the passive state stability of steel embedded in activated fly ash mortars**. Corrosion Science, 50(4), 1058–1065.

BAUER, R. J. F. (2002). **Influência dos endurecedores de superfícies sobre a resistência ao desgaste por abrasão** In: Congresso Brasileiro do Concreto–REIBRAC, 44, Belo Horizonte - MG.

BENTUR, A., MITCHELL, D. (2008). **Material performance lessons**. Cement and Concrete Research Vol. 38, 259-272, (2008).

BERNAL, S.A.; PROVIS, J.L.; BRICE, D.G.; KILCULLEN, A.; DUXSON, P.; VAN DEVENTER, J.S.J.. (2012) **Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: the role of pore solution chemistry**. Cement and Concrete Research. 42: 1317–1326.

BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L. **Durability of alkali-activated materials: progress and perspectives**. Journal of the American Ceramic Society, v. 97, p. 997-1008, 2014.

BENCARDINO, F; CONDELLO, A. **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.

BEZERRA, I. M. T. et al. (2013). **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. (2008). **Geopolímeros à base de resíduos agrícolas e agroindustriais**. Doutorado (Doutorado em Ciência dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 208 p.

BOCA SANTA, R. A. A. (2012). **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.

BORTNOVSKY, O., DVORAKOVA, K., ROUBICEK, P., BOUSEK, J., PRUDKOVA, Z., BAXA, P. (2007). **Development, properties and production of geopolymers based on secondary raw materials. Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization**. Conference, 83-96, ISBN 978-80-867-42-19-9.

BORTNOVSKY, O., DVORAKOVA, K., ROUBICEK, P., BOUSEK, J., PRUDKOVA, Z., BAXA, P. (2007). **Development, properties and production of geopolymers based on secondary raw materials. Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization**. Conference, 83-96, ISBN 978-80-867-42-19-9.

BUCHWALD, A.; DOMBROWSKI, K.; WEIL, M. (2005). **Development of Geopolymer Concrete Supported by System Analytical Tools**. Proceedings of the 2nd International Synposiun of Non-tradition Cement and Concrete. 25-35.

CÁNOVAS, M.F. (1998). **Patologia e terapia do concreto armado**. Tradução de Maria Celeste Marcondes, Carlos W. F. dos Santos, Beatriz Cannabrava. 1. ed. São Paulo: Pini.

CASTALDELLI, V.N.; TASHIMA, M.M.; MELGES, J.L.; AKASAKI, J.L.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M.V.; SORIANO, L.; PAYÁ, J. (2014). **Preliminary studies on the use of sugar cane bagasse ash (SCBA) in the manufacture of alkali activated binders**. KEM – Key Engineering Materials, Suíça, v. 600, p.689-698, mar. 2014.

CHITHIRAPUTHIRAN, S.; NEITHALATH, N. (2013). **Isothermal reaction kinetics and temperature dependence of alkali activation of slag, fly ash, and their blends**. *Constr Build Mater*;45:32–43.

CLIFTON, J. R. (1993). **Predicting the Service Life of Concrete**. *ACI Materials Journal*.

CUSSON, D; MAILVAGANAM, N. **Durability of Repair Materials: Overview of material and structural characteristics**. *Concret International*, p. 34 – 38. March 1996.

DAVIDOVITS, J. (2015). **Polymers and Geopolymers**. In: DAVIDOVITS, Joseph. *Geopolymer Chemistry and Applications*.4. ed. France: Institut Géopolymère, Cap. 1. p. 3-16., 2015.

DAVIDOVITS, J. (2011). **Polymers and Geopolymers**. In: DAVIDOVITS, Joseph. *Geopolymer Chemistry and Applications*. [S.l.]: Institut Géopolymère, p. 632., 2011.

DAVIDOVITS, J. (2008). **Geopolymer Chemistry and Applications**, 2<sup>nd</sup> edition, Geopolymer Institute, 2008.

DAVIDOVITS, J. (2002). **30 Years of Successes and Failures in Geopolymers Applications**. Market Trends and Potential Breakthroughs. Geopolymer 2002 Conference, Melbourne, Australia, 2002.

DAVIDOVITS, J., COMRIE, D.; PATERSON, J., RITCEY, D. (1990). **Geopolymeric concretes for environmental protection**. *ACI Concrete International Vol.12*, pp. 30-40.

DAVIDOVITS, J. (1991). **Geopolymers: inorganic polymeric new materials**. *Journal of Thermal Analysis* 37, 1633.

DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVITS, M.; DAVIDOVITS, N. (1994). **Process for obtaining a geopolymeric alumino-silicate and products thus obtained**: US n. P: 5342595.

DAVIDOVITS, J. (1999). **“Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology”**, Proceedings of the Second International Conference Geopolymère “99”, p. 9-40, Saint-Quentin, France.

DAVIDOVITS, J.; MORRIS, M. (1988). **The Pyramids, an Enigma Solved**, Dorset Press, New York.

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.

DOLEZAL, J.; SKVARA, F.; SVOBODA, P.; SULC, R.; KOPECKY, L.; PAVLASOVA, S.; MYSKOVA, L.; LUCUK, M.; DVORACEK, K. **Concrete based on fly ash geopolymers**". Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference, 185-197, ISBN 978-80-867-42-19-9.

DUXSON, P.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PROVIS, J.L.; LUKEY, G.C.; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J.S.J. (2007). **Geopolymer technology: the current state of the art**. J Mater Sci;42:2917–33.

DUXSON, P.; MALLICOAT, S.W.; LUKEY, G. C.; KRIVEN, W. M.. VAN DEVENTER, J. S. J. O **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering** Aspects. V. 202, p. 8-20.

DUXSON, P. ; PROVIS, J.L. ; LUKEY, G.C.; SEPAROVIC, F .J.; DEVENTER, VAN. (2005). **Study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels**. Langmuir, vol.21, p.3028-3036, 2005.

EN 1504-3:2004, **Produtos e Sistemas para a Protecção e Reparação de Estruturas de Betão**. Definições, Requisitos, Controlo de Qualidade e Avaliação da Conformidade - Parte 3: Reparação Estrutural e não Estrutural. Portugal, 2006.

ENGELHARDT. G.; MICHEL. D. (1987). **High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites**, John Wiley e Sons,Norwich, 1987.

FAKURY, R. H.; SILVA, V. P.; LAVALL, A.C.C. (2002) **As possíveis causas da queda das torres do World Trade Center**. Jornadas Sul Americanas de Engenharia Estrutural, 2002, Brasília. Anais. Brasília: PPGECC, 2002.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. (2003). **Characterisation of Fly Ashes: potential reactivity as alkaline cements**. Fuel, v. 82, n. 18, p. 2259- 2265.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., PALOMO A., ALONSO M.M., (2005) '**Alkali activation of fly ashes: mechanisms of reaction**', 2nd inter. Symposium non-Traditional Cement and Concrete, Brno, Czech republic.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., PALOMO A., SOBRADOS I., SANZ J., (2006) '**The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes**', Microp. Mesop, Mater., 91, 111–119.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. (2005) **Composition and microstructure of álcali activated fly ash binder**: Effect of the activator. Cement and Concrete Research. V. 35.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A. (2007). **Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials**. Journal of Materials Science Vol.42, 3055-3065.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A., PALOMO, A. (2009). **Chemical durability of geopolymers**. In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications, ISBN -13: 978 1 84569 449 4.

FERREIRA, R. M. (2000). **Avaliação dos ensaios de durabilidade do betão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Braga, 246 f.

FIB BULLETIN Nº. 34. **Model Code for Service Life Design (MC-SLD)**. International Federation for Structural Concrete (fib), Case Postale 88, CH-1015 Lausanne, Switzerland. 2006.

FIGUEIREDO, E. P. (2005). **Efeitos da carbonatação e de cloretos no concreto**. In: ISAIA, Geraldo Cechella (Ed.) Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações. São Paulo: IBRACON, 2005. v. 2, cap. 27, p. 828- 855. ISBN 85- 98576- 04- 2.

FIUZA JUNIOR, R. A. (2012). **Hidrogenólise do Glicerol sobre Catalisadores de Cobre e Cromo**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia Instituto de Química Programa de Pós-Graduação em Química. Salvador – Bahia.

GAIER, C. V. (2005). **Análise do Desempenho de Materiais de Reparo Industrializados para Estruturas de Concreto Frente ao Ataque Ácido**. Dissertação de Mestrado (Mestrado Profissionalizante em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, PORTO ALEGRE.

GAO, X.; YU, Q.I.; BROUWERS, H.j.h. (2015). **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.

GARCÍA-LODEIRO I., PALOMO A., AND FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A. (2007). **The alkali-aggregate reactions in alkali activated fly ash mortars**. Cem. Concr. Res., 37, (2), 175–183.

GERALDO, R. H.; FERNANDES, L.F.R.; CAMARINI, G. (2017). **Water treatment sludge and rice husk ash to sustainable geopolymer production.** Journal of Cleaner Production. 149 146-155.

GERALDO, R. H.; TEIXEIRA, O. G.; MATOS, S. R.C.; SILVA, F. G. S.; GONÇALVES, J. P.; CAMARINIA, G. (2018). **Study of alkali-activated mortar used as conventional repair in reinforced concrete.**

GLASSER, F., MARCHAND, J., SAMSON, E. (2008). Durability of concrete. **Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions.** Cement and Concrete Research Vol. 38, 226-246, (2008).

GLUKHOVSKY, V.D. (1994). **Ancient, Modern and Future Cements.** First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev State Technical University, p. 1-8.

GOLDONI, A. G. (2014). **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.

GOURLEY J T AND JOHNSON G B (2005). **Developments in Geopolymer Precast Concrete.** Proceedings of the International Workshop on Geopolymers and Geopolymer Concrete, Perth.

GROCHOSKI, M.; HELENE, P. (2008). **Sistemas de reparo para estruturas de concreto com corrosão de armaduras.** Boletim Técnico, USP, São Paulo.

GUERRA, F. J. S. M. F. (2014). **Avaliação Experimental do Comportamento Mecânico de Materiais Ativados Alcalinamente.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade de Coimbra. Coimbra, 76 p.

HARDJITO, D., WALLAH, S.E., SUMAJOUW, D.M.J.; RANGAN, B. V. (2005) **Introducing fly ash -based geopolymer concrete: manufacture and engineering properties.** Our World in Concrete and Structures International Conference, Singapore, 2005.

HASSAN, K.E., BROOKS, J.J., AL-ALAWI, L., 2001. **Compatibility of repair mortars with concrete in a hot-dry environment.** Cem. Concr. Compos. 23, 93–101.

HELENE, P.R, L. **Manual para Reparo, Reforço e proteção de Estruturas de Concreto**. São Paulo: PINI, 1992.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **General Principles on the Design of Structures for Durability**. ISO 13823. Geneva: ISO/TC, 2008.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. **Fire-resistance tests -- Elements of building construction - Part 1: General requirements**. ISO 834-1:1999.

ISTUQUE, D. B. (2017). **Estudo da influência da cinza de lodo de esgoto como material não-convencional na produção de geopolímeros à base de metacaulim**. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual Paulista - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Ilha Solteira.

ISMAIL, I. BERNAL, S., PROVIS, J.L., NICOLAS, R., HAMDAN, S. van DEVENER, J. (2014). **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>

KHALE, D.; CHAUNDHARY, R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 729-746, 2007.

KHOURY, G.(2003). **Applications: non-fire**. Course on effect of heat on concrete, 2003, Udine, Itália: International Centre for Mechanical Sciences.

KRIVENKO, P., GUZIY, S., (2007). **Fire resistant alkaline portland cements**. Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference, 333-347, ISBN 978-80-867-42-19-9.

KRIVENKO, P. V.; KOVALCHUK, G. Y. (2007) **Directed synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix**. Journal of Materials Science, 42, 2944–2952 doi10.1007/s10853-006-0528-3

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. (2007). **Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry**. Minerals Engineering.

KONG, D., SANJAYAN, J., SAGOE-CRETENSIL, K. (2008). **Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures**. Journal of Materials Science Vol. 43, 824-831.

KORMANN, A.C. M. **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.

KHOURY, G.A. (2004). **Effect off ire on concrete na concrete structures.** Progress in structural engineering and materials. Hoboken, EUA, v.2, n.4.

KUMAR, S.; KUMAR, R.; ALEX, T. (2007). **Brandopadhyay, A. Influence of reactivity of fly ash on geopolymerisation, 2007. Advances in Applied Ceramics.** Vol. 106, p. 120-127.

LAPA, J. S. (2008). **Patologia, recuperação e reparo das estruturas de concreto.** Dissertação (Especialização em Construção Civil), Universidade Federal de Minas Gerais, Universidade Federal de Minas Gerais Departamento de Engenharia de Materiais e Construção, Belo Horizonte, 2008.

LEE, N. K.; KHALID, H. R.; LEE, H. K. **Synthesis of mesoporous geopolymers containing zeolite phases by a hydrothermal treatment.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 229, p. 22–30, jul. 2016.

LI, K.L.; H., G. H; CHEN, J.; WANG, D.; TANG, X. S. (2005). **Early Mechanical Property and Durability of Geopolymer** - International Workshop on Geopolymers and Geopolymer Concrete GGC 2005.

LI, C.; SUN, H.; LI, L. (2010). **A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements,** Cem. Conc. Res., vol. 40 ,p.1341–1349.

LIVI, C. N. (2013). **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 de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

LNEC (1990). **Verificação da Segurança de Estruturas de Betão Armado e Pré-Esforçado em Relação à Acção do Fogo.** Recomendações Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa.

LONGHI, Márton A. et al. (2011). **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>.

MARTÍN-PÉREZ; B.; ZIBARA, H.; HOOTON, R. D.; THOMAS, M. D. A. (2010). **A study of the effect of chloride binding on service life predictions**. Cement and Concrete Research, p. 1215-1223.

MARTÍNEZ, E. D. R. (2009). **Eficiencia de activadores alcalinos basados em diferentes fuentes de sílice para la producción de sistemas geopoliméricos de ceniza volante**. 2009. 77 f. Trabajo de Investigación, Universidade Politécnica de Valência, Espanha, 2009.

MATOS, S. R.C.(2018). **Desenvolvimento de argamassa álcali-ativada para utilização em sistemas de reparo com incorporação de cinza agroindustrial**. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil– PPEC) - Universidade Federal da Bahia. Salvador, BA, 179 p.

MAZZA DE CERQUEIRA, SILVIO. (2010). **Estudo das Propriedades Mecânicas e da Aderência do Sistema Argamassa de Reparo com Cimento Geopolimérico/Substrato de Concreto com Cimento Portland**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana – Meau) - Universidade Federal da Bahia. Salvador, BA, 189 p.

MEDINA, E.A. (2011). **Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento portland e hidróxido de cálcio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 134p.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P.J. (2008). **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: IBRACON.

MIRANDA J.M., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., GONZÁLEZ J.A., PALOMO A. (2005). **Corrosion resistance in activated fly-ash mortars**. Cem. Concr. Res., 35, 1210–1217.

MIRZA, J; MIRZA, M.s; LAPOINTE, R. (2002). **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, Elsevier BV.

MIRZA, J; MIRZA, M.s; LAPOINTE, R. **Laboratory and field performance of polymermodified 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. (2011). **“Microstructure of different NaOH molarity of fly ash-based green polymeric cement,”** J Eng Tech Re, 3 (2011) 44-49. 0618(02).

NASCIMENTO, R.M. (2009). **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.

NASCIMENTO, D. P; ALMEIDA, M. R. J de,. (2006). **Identificação e Classificação de Patologias em Revestimentos Argamassados – Estudo de Fissuração.** Monografia (Projeto Final de Curso). Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília, DF.

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. (2008) **Alkaliactivated binders: A review.** Construction And Building Materials, [s.l.], Elsevier BV. v. 22, n. 7, p.1305-1314, jul. 2008.

PACHECO-TORGAL, F., JALALI, S. (2010). **Ligantes obtidos por ativação alcalina. Parte 1 - Durabilidade.** Revista engenharia civil, Universidade do Minho, Departamento de Engenharia civil, pp. 53-62

PACHECO-TORGAL, F., ABDOLLAHNEJAD, Z., CAMÕES, A. F., JAMSHIDI, M., DING, Y. (2012). **Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue?** Construction and Building Materials, v. 30, p. 400 – 405.

PALOMO, A.; KRIVENKO, P.; GARCIA-LODEIRO, I.; KAVALEROVA, E.; MALTSEVA, O.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. (2014). **A review on alkaline acivation: new analytical perspectives.** Materiales de Construcción. V. 64.

PALOMO A., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., CRIADO M., ALONSO M.M., (2005). **The álcali activation of fly ashes: from macro to nanoscale,** 2nd International Symposium on nanotechnology in Construction, Bilbao, Spain (2005).

PALOMO, A.; ALONSO, S.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; SOBRADOS, I.; AND SANZ, J. (2004) **Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products.** Journal of the American Ceramic Society, 87, 1141–1145. doi:10.1111/j.1551-2916.2004.01141.x

PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. (1999). **Alkali-activated fly ashes: A cement for the future.** Cement and Concrete Research, v. 29, p. 1323-1329.

PELLEGRINO, C; PORTO F; MODENA, C. (2009). **Rehabilitation of reinforced concrete axially loaded elements with polymer-modified cementitious mortar.** Construction and Building Materials. V 23 p .3129–3137.

PENG, Z.; VANCE, K.; DAKHANE, A.; MARZKE, R.; NEITHALATH, N. (2015) **Microstructural and Si MAS NMR spectroscopic evaluations of alkali cationic effects on fly ash activation.** Cement and Concrete Composites. V. 57. P. 34 – 43.

PERNÁ, I., HANZLICEK, T., STRAKA, P., STEINEROVA, M. (2007). **Utilization of fluidized bed ashes in thermal resistance applications.** Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference, 527-537, ISBN 978-80-867-42-19-9. Edited by Agentura Action, Praga, República Checa.

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.

PIANCASTELLI, E.M. (1997). **Patologia, Recuperação e Reforço de Estruturas de Concreto Armado.** Ed. Depto. Estruturas da EEUFMG - 160p.

PINTO, A.T. (2002). **Novos Sistemas Ligantes Obtidos por Ativação Alcalina (Geopolímerização).** Construção Magazine nº 3, ISSN 1645-1767, pp 16-22.

PINTO, A.T. (2004). **Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina do Metacaulino.** Tese Doutorado, Universidade do Minho, Portugal.

PINTO, A.T. (2006). **Introdução ao Estudo dos Geopolímeros.** Editora UTAD, Portugal, 105 p.

PIZHONG, Q; YINGWU, X. (2008). **Mode-I fracture and durability of FRP-concrete bonded interfaces.** Water Science and Engineering. 2008, 1(4) p, 47-60.

POSSAN, E. ALBERTO, C. (2013). **DESEMPENHO, DURABILIDADE E VIDA ÚTIL DAS EDIFICAÇÕES: ABORDAGEM GERAL**. Revista Técnico-Científica do CREA-PR - ISSN 2358-5420 - 1ª edição, página 1 de 14.

PRISZKULNIK, S. (2011). **Ações físicas e químicas de degradação do concreto**. In: ISAIA, G. Concreto: Ciência e tecnologia. São Paulo: [s.n.], v. 2.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (2009). **Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. (2014) **Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials**. Annual Review of Materials research. 44: 299-327.

PROVIS, JOHN L. **Alkali-activated materials**. Cement And Concrete Research, [s.l.], Elsevier BV. p.1-9, mar. 2017.

**PUERTAS F., AMAT T., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., VAZQUEZ T. (2003). Mechanical and durable behaviour of alkaline cement mortars reinforced with polypropylene fbres. Cem. Concr. Res., 33, 2031–2036.**

RAVIKUMAR. D.; NEITHALATH. N. (2013). **Electrically induced chloride ion transport in álcali activated slag concretes and the influence of microstructure**. Cem Concr Res; 47:31–42.

RIBEIRO, J.L.S. (2009). **Contribuição para a avaliação da compatibilidade eletroquímica entre argamassas de reparo e concreto carbonatado**. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Unicersidade de São Paulo, São Paulo.

RIBEIRO, D. V.; CUNHA, M. P. T. (2014). **Deterioração das estruturas de concreto armado**. In: RIBEIRO, D. V. Corrosão em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Métodos de Análise. 1ª. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

ROCHA, T. S. (2017). **Argamassas Geopoliméricas com Diferentes Ativadores Alcalinos e seus Comportamentos Frente à Elevação da Temperatura**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Uenf, Campos Dos Goytacazes – Rj.

ROJAS, M. I.; SÁNCHEZ, D.E.; MARÍN, F. P.; FRÍAS, M.; VALENZUELA, E.; RODRÍGUEZ, O. (2011). **Influence of freezing test methods, composition and**

**microstructure on frost durability assessment of clay roofing tiles.** Construction and Building Materials, v. 25, p. 2888–2897.

ROVNANÍK, P. (2010). **Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer.** Construction and Building Materials, Amsterdam, v. 24, n. 7, p. 1176–1183, jul. 2010.

ROY, D. M. (1999). **Alkali-activated cements opportunities and challenges.** Cement and Concrete Research. 29: 249-254.

SALAHUDDIN, M.B.M.; NORKHAIRUNNISA, M.; MUSTAPHA, F. (2015) **A review on thermophysical evaluation of alkali-activated geopolymers.** Ceramic International. 41: 4273–4281.

SANTOS NETO, B.J. **Análise das falhas mais frequentes encontradas na construção civil Segundo as queixa feitas pelo Crea – PE.** 2006, Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2006.

SARAIVA, J. (2007). **Técnicas de Protecção e Reparação de Estruturas de Betão Armado.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Instituto Superior Técnico.

SEVERO, G. S., COSTA, D. L.; BEZERRA, I. M., MENEZES, R. R., NEVES, G. A. (2013). **Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.8.2 (2013) 55 –67 ISSN 1809-8797. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande.

SEPÚLVEDA, J. **Geopolímeros.** Disponível em: <<https://engenhariacivil.wordpress.com/2007/07/03/geopolimeros/>>. Acesso em: 06 nov. 2017.

SHANG, H.; SONG, Y.; OU, J. (2009). **Behavior of air-entrained concrete after freezethaw cycles.** Acta Mechanica Solida Sinica, v. 22.

SHANG, H. S. (2013). **Triaxial T–C–C behavior of air-entrained concrete after freeze– thaw cycles.** Cold Regions Science and Technology, v. 89, p. 1–6.

SHI, C.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. (2011). **New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement.** Cement and Concrete Research. V. 41. P. 750 – 763.

SILVA, T. J. DA. (1998). **Predicción de la vida útil de forjados unidireccionales de hormigón mediante modelos matemáticos de deterioro .** 290f. Tese (Doutorado

em Engenharia Civil) – Escola técnica superior d'enginyers de Camins, Universidade Politècnica da Catalunya, Barcelona, 1998.

SILVA JR, J.Z.R.; HELENE, P. (2001). **Boletim Técnico da Escola Politècnica da USP**. Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo: EPUSP.

SILVA, V. P. (2001). **Estruturas de Aço em Situação de Incêndio**, Zigurate Editora, São Paulo.

SILVA, F. G. S. (2006). **Proposta de Metodologias Experimentais Auxiliares à Especificação e Controle das Propriedades Físico-mecânicas dos Revestimentos em argamassa**. Dissertação (Mestrado). Universidade de Brasília - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. Brasília-DF, 266p.

SILVA, P. de; SAGOE-CRENSIL, K.; SIRIVIVATNANON, V.. (2007). **Kinetics of geopolymerization: Role of  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$** . Cement And Concrete Research, [s.l.], v. 37, n. 4, p.512-518.. Elsevier BV.

SILVA, A. N. (2009). **Um estudo das propriedades térmicas e microestrutural dos compósitos de matriz geopolimérica reforçados com liga quasicristalina  $Al_{62,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}$** . Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal da Paraíba João Pessoa, 2009.

SILVA, F. G. S. (2015). **Estudo do uso de resíduo catalítico do refino de petróleo na construção civil**. Tese (Doutorado). Universidade Federal da Bahia - Programa de pós-graduação em energia e ambiente. Salvador–BA, 215p.

SILVERSTRIM T.; ROSTAMI H.; CLARK J., MARTIN J. (1997), 'Microstructure and Properties of Chemically Activated Fly Ash Concrete', Proc. 19th Int. Conf. Cem. Microsc, int. Cement Microscopy Assoc. 355–373

SINDHUNATA, PROVIS J.L., LUKEY G.C., XU H., AND VAN DEVENTER J.S.J., (2008). **Structural Evolution of fly ash Based Geopolymers in Alkaline Environments**. Ind. Eng. Chem. Res., 47, 2991–2999.

SINGH, B.; ISHWARYA, G.; GUPTA, M.; BHATTACHARYYA, S. K. (2015). **Geopolymer concrete: A review of some recent developments**. Construction and Building Materials, Amsterdam, v. 85, p. 78–90.

SIQUEIRA, J.S. (2011). **Reciclagem de resíduo a partir de cinzas de carvão mineral: produção de argamassas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará. Belém, 92p.

SKVARA F., (2007). **Alkali activated material-Geopolymer**. Proceedings of 2007 Int. Conf. on Alkali Activated Materials. Research. Production and Utilization, Prague, Czech republic, 661–676, iSBn 978-80-86742-19-9.

SOF M, VAN DEVENTER J S J, MENDIS P A AND LUKEY GC (2007), '**Engineering properties of inorganic polymer concretes (iPCs)**', Cement Concrete Res, 37, 251–257.

SOMNA, K. et al. (2011). **NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature**. Fuel, v. 90, p. 2118-2124.

SOUZA, S. M. T. (2011) **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.

SOUZA, V. C. M de; RIPPER, T. (1998). **Patologia, Recuperação e Reforço de Estruturas de Concreto**. Editora Pini, São Paulo.

SUBAER. "**Influence of aggregate on the microstructure of geopolymer**," Dept. of Applied Physics, Curtin University of Technology, (2004).

SWAMY, R.N., (1992). **The Alkali-Silica Reaction in Concrete**. Chap.1 Blackie, New York 96–121.

TAMBARA JÚNIOR, L.U. (2016). **Desenvolvimento de argamassas autonivelantes com ativação alcalina de precursores residuais**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Florianópolis, SC, 200 p.

TASHIMA, M. M.; AKASAKI, J. L.; CASTALDELLI, V. N.; SORIANO, L.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V. (2012). **New geopolymeric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC)** Materials Letters. Materials Letters, Amsterdam, v. 80, p. 50-52, 2012.

TAYLOR, H.F.W.; GOLLOP, R.S. (1997). **Some Chemical and Microstructural Aspects of Concrete Durability**. Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-Based System. E & FN Spon, London, pp.177-184.

TEMUJIN, J.; VAN RIESSEN, A.; WILLIAMS, R. **Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes**. Journal of Hazardous Materials, v. 167, p. 82-88, 2009.

TEMUJIN, J.; VAN RIESSEN.(2009). **Effect of fly ash preliminary calcination on the properties of geopolymer**. Journal of Hazardous Materials, v 164, p. 634–639, 2009.

TROCHEZ, J.; MEJÍA-DE GUTIÉRREZ, R.; RIVERA, J.; BERNAL, S. **Synthesis of geopolymer from spent FCC: Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> molar ratios**. Materiales de Construcción, 65 (317), e046, 2015.

TOPÇU, İ. B.; TOPRAK, M. U.; UYGUNOĞLU, T. (2014). **Durability and microstructure characteristics of alkali activated coal bottom ash geopolymer cement**. Journal of Cleaner Production, v. 81, p. 211–217, out.

TORGAL, F. P., CASTRO GOMES, J. P., JALALI, S. (2007). **Alkali-activated tungsten mine waste mud binder versus opc concrete. Acid and abrasion resistance**. Alkali activated materials- research, production and utilization 3rd Conference, 693-700, ISBN 978-80-867-42-19-9.

TORGAL, F. P.; GOMES, J. C.; JALALI, S. (2008) **Alkali-Activated Binders: A Review Part 1**. Historical Background, Terminology, Reaction Mechanisms and Hydration Products. Science Direct,Elsevier, Construction and Building Materials, 1305–1314.

TORGAL, F. P.; JALALI, S. (2010). **Ligantes obtidos por activação alcalina. Parte 1 – Durabilidade**. Universidade do Minho, Unidade de Investigação C-TAC 4800 Guimarães, Portugal, Número 37, 2010.

TROIAN, A. (2010) **Avaliação da durabilidade de concretos produzidos com agregado reciclado de concreto frente à penetração de íons cloretos**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo.

TURNER, L. K.; COLLINS, F. G. (2013). **Carbon dioxide equivalent (CO<sub>2</sub>-e) emissions: a comparison between geopolymer and OPC cement concrete.** Construction and Building Materials, v. 43, p. 125-130.

VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LUKEY, G. C. (2002). **The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers.** Chemical Engineering Journal, v. 89, p. 63-73, 2002.

VAN JAARSVELD, J. G. S., LUKEY, G. C., VAN DEVENTER, J. S. J. (2000). **The stabilization of mine tailings by reactive geopolymerisation.** Publications of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy, v. 5, p. 363 – 371.

VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J. (1999). **The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers.** Cement and Concrete Research. V. 29. P. 1189 – 1200.

VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LORENZEN, L. (1997). **The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications.** Minerals Engineering, 10, 659.

WALLAH, S. E.; RANGAN, B. V. (2006). **Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: long-term properties.** Curtin University of Technology. 108 f. Australia.

WARDEH, G.; PERRIN, B. (2008). **Freezing–thawing phenomena in fired clay materials and consequences on their durability.** Construction and Building Materials, v. 22, p. 820–828.

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/mateconf/20167801065>.

WAZIEN, A.Z. (2016). **Warid et al. b 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. 2016. IOP Publishing

WEIDMANN, D. F. (2008). **Contribuição ao Estudo da Influência da Forma e da Composição Granulométrica de Agregados Miúdos de Britagem nas Propriedades do Concreto de Cimento Portland.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Florianópolis.

WELDES, H. H. and LANGE, K. r. (1969) **Properties of soluble silicates**. Industrial and Engineering Chemistry, 61, 29–44. doi:10.1021/ie50712a008.

YANG, K.; SONG, J.; ASHOUR, A; LEE, E. **Properties of cementless mortars activated by sodium silicate**. Construction and Building Materials. v. 22, p. 1981 – 1989. 2008.

YAO, X.; ZHANG, Z.; ZHU, H.; CHEN, Y. (2009) **Geopolymerization process of alkali– metakaolinite characterized by isothermal calorimetry**. Thermochemica Acta, vol. 493, Issues 1–2, p. 49-54.

ZHANG, Zuhua et al. (2012). **Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers**. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. Thermochemica Acta, [s.l.], v. 539, p.23-33, jul. 2012. Elsevier BV.

ZHANG, Zuhua et al. (2013). **Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers**. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin. Thermochemica Acta, [s.l.], v. 565, p.163-171, ago. 2013. Elsevier BV.

ZHANG, Hai Yan et al. **Thermal behavior and mechanical properties of geopolymer mortar after exposure to elevated temperatures**. Construction and Building Materials, S. I., n. 109, p.17-24, 2016.

ZENG, Q.; LI, L.; PANG, X.; GUI, Q.; LI, K. (2014). **Freeze–thaw behavior of air entrained cement paste saturated with 10 wt.% NaCl solution**. Cold Regions Science and Technology , v. 102, p. 21–31.