

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL MESTRADO**

LUÍS CLÁUDIO STAUDT CONCEIÇÃO

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NA PRODUÇÃO
DE GEOPOLÍMEROS CONSTITUÍDOS POR VIDRO VULCÂNICO E SILICATO DE
SÓDIO ALTERNATIVO**

São Leopoldo

2019

LUÍS CLÁUDIO STAUDT CONCEIÇÃO

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NA PRODUÇÃO
DE GEOPOLÍMEROS CONSTITUÍDOS POR VIDRO VULCÂNICO E SILICATO DE
SÓDIO ALTERNATIVO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Mancio

São Leopoldo

2019

C744a Conceição, Luís Cláudio Staudt.

Avaliação de parâmetros físico-químicos na produção de geopolímeros constituídos por vidro vulcânico e silicato de sódio alternativo / Luís Cláudio Staudt Conceição. – 2019.

119 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestre) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2019.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

(Bibliotecária: Amanda Schuster – CRB 10/2517)

LUÍS CLÁUDIO STAUDT CONCEIÇÃO

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NA PRODUÇÃO
DE GEOPOLÍMEROS CONSTITUÍDOS POR VIDRO VULCÂNICO E SILICATO DE
SÓDIO ALTERNATIVO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Aprovado em 28 fevereiro 2019

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Ana Paula Kirchheim – UFRGS

Prof. Dr. André Luis Korzenowski – Unisinos

Prof. Dra. Feliciane Andrade Brehm – Unisinos

Prof. Dra. Marlova Piva Kulakowski – Unisinos

AGRADECIMENTOS À CAPES

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



Aos meus avós, Lucia e Reneo.

Aos meus pais, Sandro e Luciana.

Aos meus irmãos, Lorrani e Sandro Junior.

AGRADECIMENTOS

Um agradecimento especial à minha família, porque eles são a razão do meu viver e das conquistas da minha vida. Eles fazem com que me torne um ser humano melhor a cada dia, através do exemplo, transmitindo amor e carinho, só tenho a agradecer a família perfeita que tenho.

Aos meus avós que são a origem da minha vida, é uma honra poder citar o nome do meu vovô Reneo Staudt e da minha vovó Lúcia Danila Staudt, pessoas muito importantes na minha formação. Deixar registrado a importância e relevância deles no desenvolvimento desta dissertação de mestrado, mesmo tendo o terceiro ano do ensino fundamental no interior incompleto, como eles mesmo dizem... que a falta de oportunidade de estudar, não impediu que eles contribuíssem para o desenvolvimento de conhecimento para uma sociedade melhor!

Um agradecimento aos meus pais, que se esforçam para prover tudo em minha vida, que não negam esforços para que eu possa me desenvolver, como pessoa e profissional, à minha mãe Luciana Staudt e ao meu pai Sandro César Sodré Silveira.

Aos meus irmãos Sandro Staudt Silveira Júnior e à minha irmã Lorrani Staudt Silveira, que mesmo sendo mais novos me dão o exemplo de persistência, determinação e foco.

Um grande e especial agradecimento ao meu orientador Mauricio Mancio, que vem contribuindo com o meu desenvolvimento pessoal e profissional desde a graduação. Nos momentos mais conturbados sabe tranquilizar e indicar o caminho a seguir. Muito obrigado por ter me escolhido como orientando!

Aos professores do PPGEC e da Unisinos que contribuíram com este trabalho: André Korzenowski, Andrea Sander, Carlos Moraes, Claudio Kazmierczak, Daiane Evaldt, Feliciane Brehm e Marlova Kulakowski.

Aos laboratoristas do Laboratório de materiais da construção civil, do Laboratório de caracterização e valorização de materiais, Laboratórios de química e farmácia e do it Fóssil, em especial ao David Camacho e à Michele Goulart.

À Franciele Gomes da Silva, pela paciência que teve comigo no decorrer da elaboração deste trabalho e pelo suporte sempre que solicitado.

Um agradecimento aos meus colegas e amigos Angélica Koppe, Jéssica Fröhlich, Guilherme Bueno e Patricia Guillante, com certeza fizeram com que o meu

trabalho se tornasse melhor, por serem uma fonte de inspiração de como ser um pesquisador dedicado.

“Mire na lua. Mesmo que você erre cairá entre as estrelas”.

Les Brown

RESUMO

A indústria do cimento Portland é responsável por gerar cerca de 7% das emissões globais de CO₂. Diversos estudos têm buscado o desenvolvimento de aglomerantes alternativos com desempenho similar ao cimento Portland, que tenham uma produção menos agressiva ao meio ambiente e que possam atender às demandas de consumo. Os cimentos geopoliméricos vêm demonstrando potencial para atender tais requisitos, sendo compostos por dois elementos principais: o material precursor e o ativador alcalino, que ao serem homogeneizados dão início ao processo de dissolução e rearranjo da SiO₂ e Al₂O₃. O material precursor pode ser originado a partir de resíduos industriais ou pozolanas naturais, que apresentam uma composição majoritária em Al e Si em estado amorfo; entretanto, a utilização do silicato de sódio comercial para produzir o ativador alcalino aumenta consideravelmente as emissões de CO₂ e a energia incorporada do material. Os materiais geopoliméricos apresentam propriedades mecânicas e de durabilidade satisfatórias, porém certas associações dos fatores constituintes podem causar instabilidade em termos de resistência ao longo do tempo ou tornar o material suscetível à eflorescência ao entrar em contato com a água. Assim, o objetivo geral deste trabalho é avaliar a influência de parâmetros físico-químicos no comportamento mecânico e de durabilidade dos geopolímeros constituídos por vidro vulcânico e silicato de sódio residual produzido a partir da cinza de casca de arroz. Foram realizados ensaios mecânicos e, com base nos resultados, foi desenvolvido um modelo matemático para descrever o comportamento mecânico da pasta de cimento variando a combinação de quatro fatores (módulo de sílica, molaridade, relação solução/aglomerante e temperatura de cura), verificando o desenvolvimento de resistência ao longo do tempo nas idades de 1, 7, 28, 63 e 91 dias. Foi verificada também elevada expansibilidade do material quando em contato com a água e ensaios complementares foram realizados para determinar a origem da deterioração das amostras: difração de raios X, fluorescência de raios X, análise petrográfica e termogravimétrica. As pastas de cimento apresentaram comportamento mecânico compatível com a ampla variedade de funções atribuídas ao cimento Portland na construção civil, com resistência máxima de 181,8 MPa. Com base na análise estatística, a combinação com Ms=2, Mol=12 mol, SAgl=0,45 e Temp=20°C representa o melhor desempenho mecânico, considerando desenvolvimento de

resistência inicial e final, com ganho de resistência contínuo ao longo do período de tempo analisado. Há indícios que a origem da limitação de durabilidade ao entrar em contato com a água esteja relacionada com a insuficiência de alumina reativa no material precursor (vidro vulcânico) que pode resultar na formação de géis instáveis. De forma geral, o material apresenta potencial mecânico para a utilização na construção civil, no entanto a sua degradação completa na presença de umidade gera a necessidade de realizar testes para verificar a sua durabilidade, além de aprofundar o conhecimento quanto a origem do mecanismo de expansão.

Palavras-chave: Geopolímeros. Silicato de sódio residual. Vidros vulcânicos. Expansão.

ABSTRACT

The Portland cement industry is responsible for generating about 7% of global CO₂ emissions. Several studies have sought the development of alternative binders with performance comparable to Portland cement, with a production less aggressive to the environment and that can meet the demands of consumption. Geopolymer cements have shown potential to meet these requirements, being composed of two main elements: the precursor material and the alkaline activator, which, when homogenized, initiate the process of dissolution and rearrangement of SiO₂ and Al₂O₃. The precursor material may originate from industrial waste or natural pozzolans, which have a majority composition in Al and Si in an amorphous state; however, the use of commercial sodium silicate to produce the alkaline activator greatly increases the CO₂ emissions and the incorporated energy of the material. Geopolymer materials exhibit satisfactory mechanical properties and durability, but certain associations of constituent factors may cause instability in terms of resistance over time or make the material susceptible to efflorescence upon contact with water. Thus, the main objective of this work is to evaluate the influence of physical and chemical parameters on the mechanical and durability behavior of the geopolymers constituted by volcanic glass and residual sodium silicate produced from rice hull ash. Mechanical tests were performed and, based on the results, a mathematical model was developed to describe the mechanical behavior of the cement paste by varying the combination of four factors (silica modulus, molarity, solution/binder ratio and curing temperature), development of resistance over time at the ages of 1, 7, 28, 63 and 91 days. It was also verified high expansibility of the material when in contact with water and complementary tests were carried out to determine the origin of the deterioration of the samples: X-ray diffraction, X-ray fluorescence, petrographic and thermogravimetric analysis. The cement pastes presented mechanical behavior compatible with the wide variety of functions attributed to Portland cement in civil construction, with a maximum resistance of 181,8 MPa. Based on the statistical analysis, the combination with Ms = 2, Mol = 12 mol, SAgl = 0,45 and Temp = 20°C presented the best mechanical performance considering initial and final strength development, with continuous resistance gain over the period analyzed. There is evidence that the origin of the water-limiting durability is related to the insufficiency of reactive alumina in the precursor material (volcanic glass) that may result in the formation of unstable gels. In general, the material presents mechanical

potential for use in civil construction, however its complete degradation in the presence of moisture generates the need to perform tests to verify its durability, in addition to deepening the knowledge regarding the origin of the expansion mechanism.

Key-words: Geopolymer. Residual sodium silicate. Volcanic glasses. Expansion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo de Ativação	26
Figura 2 - Desenvolvimento de resistência	27
Figura 3 - Modelo estrutural do C-S-H contendo Al: (a) Cadeia linear; (b) Cadeia com ligações cruzadas.....	29
Figura 4 - Modelo estrutural do N-A-S-H.....	30
Figura 5 - Influência da relação Si/Al na microestrutura.....	31
Figura 6 - Província Magmática do Paraná	33
Figura 7 - Análise petrográfica de vidros vulcânicos	34
Figura 8 - Desempenho mecânico dos vidros vulcânicos	35
Figura 9 - Influência da concentração da solução alcalina.....	38
Figura 10 - Solubilidade de sílica com relação ao pH	39
Figura 11 - Influência do cátion na resistência à compressão.....	40
Figura 12 - Influência do silicato de sódio na estrutura	42
Figura 13 - Diagrama de fases influenciado pelo módulo de sílica	42
Figura 14 - Emissões de CO ₂	44
Figura 15 - Comparação da resistência à compressão diferentes silicatos.....	46
Figura 16 - Influência de altas temperaturas na resistência à compressão.....	47
Figura 17 - Influência na densidade do material.....	48
Figura 18 - Concentração de íons: (a) Silício; (b) Alumínio.....	49
Figura 19 - Influência da temperatura de cura no tempo de pega.....	51
Figura 20 - Taxa de desenvolvimento de resistência	52
Figura 21 - Influência da temperatura de cura na resistência à compressão	53
Figura 22 - Distribuição do tamanho de poros.....	53
Figura 23 - Alterações na microestrutura	55
Figura 24 - Diferenças morfológicas e microestruturais: (a) Cura úmida; (b) Cura Seca.....	56
Figura 25 - Efeitos da diferença de temperaturas e de pré-cura: (a) 1 dia; (b) 7 dias	57
Figura 26 - Influência da Relação Na/Al na Lixiviação de Álcalis.....	58
Figura 27 - Influência da relação SiO ₂ /Al ₂ O ₃ na resistência mecânica e na pega.....	60
Figura 28 - Variação da resistência à compressão em função da relação de SiO ₂ /Al ₂ O ₃ total e de material amorfo.....	61
Figura 29 - Fluxograma do programa experimental	62

Figura 30 - Análise petrográfica	63
Figura 31 - Vidro vulcânico: (a) Bruto; (b) Beneficiado.....	64
Figura 32 - Distribuição granulométrica: (a) Curva; (b) Histograma	64
Figura 33 - Representação Esquemática do Modelo Estatístico	69
Figura 34 - Ensaio de durabilidade: (a) Condição inicial; (b) Condição final	74
Figura 35 - Variação de resistência à compressão em comparação à combinação central constituída por Ms=1, Mol=8, Temp=60°C e S/Agl=0,55.....	78
Figura 36 - Influência do módulo de sílica na resistência à compressão	82
Figura 37 - Influência do Ms na resistência à compressão de pastas curados a 20°C	83
Figura 38 - Influência da molaridade na resistência à compressão.....	84
Figura 39 - Influência da relação solução/aglomerante na resistência à compressão	85
Figura 40 - Interação entre a molaridade e a relação solução/aglomerante	86
Figura 41 - Interações: (a) Módulo de sílica x molaridade; (b) Módulo de sílica x Solução/Aglomerante	86
Figura 42 - Interações: (a) Temperatura x módulo de sílica; (b) Temperatura x Solução/Aglomerante	88
Figura 43 - Interação entre a temperatura e a molaridade	88
Figura 44 - Resistência ao longo do tempo: (a) Ms=1, Mol=8,01 e Temp=60,1; (b) Ms=1, SAgl=0,55 e Temp=60,1; (c) Mol=8,01, SAgl=0,55 e Temp=60,1	89
Figura 45 - Superfície de contorno: (a) Ms=2, SAgl=0,45 e Mol=4; (b) Ms=2, SAgl=0,45 e Mol=12	90
Figura 46 - Amostras sem degradação	91
Figura 47 - Amostras imersas em água: (a) antes; (b) 24h depois.....	92
Figura 48 - Degradação moderada	92
Figura 49 - Degradação total.....	93
Figura 50 - Evolução da expansão: (a) Traço 6; (b) Traço 25	94
Figura 51 - Combinações: Ms=1, Mol=6, Temp=60 e SAgl=0,55.....	95
Figura 52 - Amostras selecionadas para ensaios complementares de durabilidade: (a) Traço 3; (b) Traço 4	97
Figura 53 - Análise termogravimétrica: (a) Traço 3; (b) Traço 4.....	98
Figura 54 - Difratoograma das amostras.....	101
Figura 55 - Análise petrográfica da amostra 4A	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação das reações dos cimentos	28
Tabela 2 - Estrutura do N-A-S-H	31
Tabela 3 - Análise química quantitativa do vidro vulcânico	33
Tabela 4 - Resistência à compressão, obtidas em diferentes estudos.....	36
Tabela 5 - Características físicas do vidro vulcânico.....	65
Tabela 6 - Composição química do material precursor	65
Tabela 7- Perda ao fogo de cinzas vulcânicas, obtida em diferentes estudos	66
Tabela 8 - Composição química da cinza de casca de arroz	67
Tabela 9 - Dosagem teórica do silicato de sódio residual	67
Tabela 10 - Caracterização do silicato de sódio residual	68
Tabela 11 - Fatores de controle	68
Tabela 12 - Combinações adotadas no fracionamento de experimentos.....	70
Tabela 13 - Composição dos traços analisados.....	71
Tabela 14 - Combinações para analisar a origem do mecanismo de deterioração...	74
Tabela 15 - Resistência à Compressão	77
Tabela 16 - Interação entre os fatores na resistência à compressão	79
Tabela 17 - Detalhamento dos coeficientes estatístico do modelo matemático	81
Tabela 18 - Expansibilidade	96
Tabela 19 - Composição química.....	98

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
CaO	Óxido de cálcio
C-A-S-H	Aluminossilicato de cálcio hidratado
CCA	Cinza de casca de arroz
CO ₂	Dióxido de carbono
COD	Crystallography Open Database
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
ICDD	International Centre for Diffraction Data
Mol	Molaridade
MPa	Mega Pascal
Ms	Módulo de Sílica
Na ₂ O	Óxido de sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
N-A-S-H	Aluminossilicato de sódio hidratado
NBR	Normas Brasileiras de Regulação
SAgl	Solução / Aglomerante
SiO ₂	Sílica
Temp	Temperatura
µm	Micrometro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 Justificativa	22
1.2 Objetivos	24
1.2.1 Objetivo Geral	24
1.2.2 Objetivos Específicos	24
1.3 Delimitação do Tema	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 Materiais Precusores	32
2.2 Ativadores Alcalinos	36
2.2.1 Mecanismo de Ativação	37
2.2.2 Silicatos Residuais	43
2.3 Produção de Geopolímeros	48
2.4 Cura Térmica	50
2.5 Mecanismos de Deterioração	57
3 MATERIAIS E MÉTODOS	62
3.1 Materiais	62
3.1.1 Material Precursor	62
3.1.2 Ativador Alcalino.....	66
3.2 Comportamento Mecânico	68
3.2.1 Planejamento de Experimentos.....	68
3.2.2 Preparação das Amostras	71
3.2.3 Ensaio de Resistência à Compressão.....	72
3.3 Modelagem	72
3.4 Durabilidade	73
4 ANÁLISE DOS RESULTADOS	76
4.1 Comportamento Mecânico	76
4.1.1 Modelagem.....	80
4.1.2 Influência dos parâmetros	82
4.1.3 Interação entre fatores	85
4.1.4 Resistência ao longo do tempo	88
4.2 Durabilidade	91
4.2.1 Degradação.....	91

4.2.2 Mecanismo de expansão.....	95
4.2.3 Resistência à água.....	97
5 CONCLUSÃO	106
5.1 Considerações Finais	106
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	107
REFERÊNCIAS.....	109
APÊNDICE A – LINHAS DE COMANDO NO RSTUDIO	119
ANEXO A - FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X - VIDRO VULCÂNICO.....	120

1 INTRODUÇÃO

A demanda por obras de infraestrutura vem crescendo ao longo dos anos e tende a continuar aumentando devido ao crescimento populacional e à melhoria das condições de vida, principalmente nos países em desenvolvimento. O concreto é o material mais utilizado para atender às necessidades por edificações e obras de grande porte, sendo hoje o segundo material mais consumido pelo ser humano, após a água, segundo Mehta e Monteiro (2014). Um dos principais constituintes do concreto é o cimento Portland, um aglomerante hidráulico produzido a partir do processo de sinterização de rochas calcárias, sendo que o seu processo produtivo está relacionado com a liberação de um grande volume de dióxido de carbono (CO_2), tanto na queima de combustíveis fósseis, para gerar energia no processo de sinterização, quanto devido ao fenômeno de descarbonatação do calcário. Além dessas características intrínsecas ao processo produtivo do cimento Portland, é necessário a extração de matérias primas virgens para a sua produção.

No ano de 2017 foram produzidos cerca de 4,1 bilhões de toneladas de cimento Portland a nível mundial. (USGS, 2018). A sua produção têm dificultado as políticas de crescimento econômico com redução nos níveis de poluição, tendo em vista que para cada tonelada de cimento Portland produzido é gerado cerca de 661 kg de CO_2 . (WBCSD, 2009).

Em alternativa ao consumo de cimento Portland para confecção de concreto na construção civil, vêm sendo realizado estudos com os cimentos geopoliméricos, que podem ser originados a partir de pozolanas naturais e artificiais, consideradas resíduos em outras indústrias. Além de não ser necessário a extração de matéria prima virgem, dispensam o processo de sinterização no seu processo produtivo, principal fonte de CO_2 na produção do cimento tradicional.

Palomo, Grutzeck e Blanco (1999) definem a ativação alcalina como sendo o processo químico de transformação de estruturas vítreas, parcialmente ou totalmente amorfas, em um compósito cimentante e bem compactado. Os materiais geopoliméricos, também conhecidos como materiais álcali-ativados, apresentam potencial de aplicação em uma ampla variedade de finalidades, como: para materiais resistentes a altas temperaturas, aglomerante em concretos, encapsulamento de resíduos tóxicos e radioativos. Além da redução nas emissões de gases do efeito estufa, as propriedades mecânicas e de durabilidade dos geopolímeros apresentam

desempenho similar ou superior ao cimento convencional, tendo em vista as limitações do cimento Portland em ambientes com a presença de enxofre. (ALLAHVERDI; KANI, 2013; DAVIDOVITS, 2008).

Os estudos que vêm analisando o comportamento dos geopolímeros em ambientes agressivos têm demonstrado o seu desempenho superior em comparação ao cimento Portland, assim como quando expostos a altas temperaturas. (ALLAHVERDI; KANI, 2013; ARBI et al., 2016; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A; PALOMO, 2009; KONG; SANJAYAN, 2010; PALOMO et al., 1999; PINTO, 2004; PROVIS, 2018; SHI; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2011; ZHAO; SANJAYAN, 2011).

O marco da utilização de cimentos geopoliméricos em escala industrial ocorreu na construção do aeroporto de Brisbane West Wellcamp Airport - Austrália, onde foram utilizados 40.000 m³ de concreto, tendo uma produção 120 m³/h de concreto. O material, à base de cinza volante e escória de alto-forno, apresentou versatilidade ao ser utilizado em diferentes condições climáticas e de duração de concretagem, variando de 2°C a 40°C e 5 min a 20 min, respectivamente. A alta resistência à tração na flexão, a baixa retração e boa trabalhabilidade foram algumas das propriedades destacadas ao utilizar os cimentos geopoliméricos neste projeto, além de ter sido evitada a emissão de 8.640 toneladas de CO₂. (GLASBY et al., 2015).

No entanto, as emissões relacionadas aos geopolímeros podem ser equivalentes ao cimento Portland, tendo o ativador alcalino representando até 60% das emissões totais do concreto geopolimérico. (HABERT et al., 2011; TURNER; COLLINS, 2013). Segundo Habert et al. (2011), o silicato de sódio comercial corresponde a maior parcela das emissões de CO₂, refletindo na variação de energia incorporada de 0,5 MJ/t a 3,4 MJ/t. A utilização de fontes alternativas de SiO₂ na composição de ativadores alcalinos, como a cinza de casca de arroz, pode representar uma forma viável e mais limpa para otimizar a sustentabilidade dos materiais ativados por álcalis. (BERNAL et al., 2012, 2015; KAMSEU et al., 2017; MELLADO et al., 2014; PASSUELLO et al., 2017; ROBAYO-SALAZAR; GUTIÉRREZ, 2018; SEDIRA et al., 2017; TCHAKOUTÉ et al., 2016).

A obtenção das propriedades mecânicas e de durabilidade dos materiais dependem de uma série de fatores, tais como a origem do material precursor, a composição do ativador alcalino e o tipo de cura térmica. Cabe ressaltar que os traços desenvolvidos em uma determinada condição, podem não ser aplicáveis a outras situações, devido à ampla variedade de matérias-primas com potencial de utilização.

As rochas basálticas, como o vidro vulcânico, se tornam atraentes para a aplicação como material precursor devido a sua microestrutura amorfa, o alto teor de sílica e alumina, além da sua ampla disponibilidade na crosta terrestre. (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014). Segundo Polo (2014), no Brasil ocorre uma das maiores formações basálticas com cerca de 600.000 km³ de rochas vulcânicas, possibilitando a sua exploração como cimento geopolimérico.

O potencial apresentado pelos materiais ativados por álcalis, principalmente em estudos internacionais, corrobora para sua utilização como alternativa ao cimento Portland. No entanto, a aplicação da tecnologia em nível nacional depende ainda de estudos mais aprofundados, tanto da possibilidade de utilização das matérias-primas locais, quanto do proporcionamento dos ativadores alcalinos utilizados.

1.1 Justificativa

Os cimentos geopoliméricos são tipicamente constituídos por fontes de aluminossilicatos de baixo custo e com ampla disponibilidade. Porém questões fundamentais do seu comportamento encontram-se ainda sem resposta, apresentando barreiras importantes para a sua utilização em grande escala. Segundo Walkley et al. (2016), apesar de muitos estudos dedicados na investigação das reações químicas que ocorrem com os geopolímeros, ainda é observado inúmeras divergências na literatura.

As propriedades dos materiais geopoliméricos são muito sensíveis às variações na composição química e física, onde pequenas modificações na concentração inicial de Na₂O, SiO₂ e Al₂O₃ podem resultar em alterações drásticas nas características finais do material. A caracterização da nanoestrutura e a microestrutura apresentam uma série de fatores que dificultam a sua análise, como a complexidade química e o desenvolvimento em múltiplas fases. (PROVIS; PALOMO; SHI, 2015; SILVA; SAGOE-CRENTIL, 2008).

A possibilidade de utilizar uma ampla variedade de materiais precursores é vista como uma excelente oportunidade para os geopolímeros, no entanto, a alteração da origem do material gera modificações nas reações de polimerização e no desenvolvimento da microestrutura. (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a; PROVIS, 2018).

Robayo-Salazar e Gutiérrez (2018) realizaram um levantamento na literatura científica e encontraram aproximadamente 60 artigos que abordam pozolanas naturais (de origem vulcânica) sendo ativadas por álcalis, enquanto existem mais de 7.000 artigos com demais materiais precursores. Embora sejam poucas publicações, os resultados demonstram potencial na utilização de pozolanas vulcânicas como material precursor, ao apresentar resultados satisfatórios.

Segundo Djobo et al. (2017), o interesse em utilizar cinzas vulcânicas, assim como o vidro vulcânico, está relacionado com a sua composição que é majoritariamente composta por sílica e alumina, elementos básicos para a síntese dos materiais geopoliméricos. Lemougna et al. (2014) ao estudarem as cinzas vulcânicas, observaram que a quantidade de fases amorfas nas amostras exerceu maior influência na reatividade e no calor de reação, do que a composição química. Com base nesta constatação, concluíram que a adequabilidade para a utilização como material precursor depende não somente da composição química, mas da fração de material amorfo presente.

Além das variações nas propriedades e no comportamento dos materiais gerados pelo material precursor, outra barreira na utilização de aglomerantes ativados por álcalis é o impacto ambiental do ativador alcalino; alguns dos seus constituintes podem estar relacionados com elevada emissão de gás carbônico, como é o caso do silicato de sódio comercial. (ALLAHVERDI; KANI, 2013).

O silicato de sódio comercial é produzido a partir da calcinação do quartzo e do carbonato de sódio em temperaturas em torno de 1400 e 1500°C, tanto quanto o cimento Portland. A produção do silicato de sódio a partir da cinza de casca de arroz é uma alternativa ambientalmente e economicamente adequada, pois evita a necessidade de calcinação e dá uma destinação ao resíduo agrícola, estimado em 114 mil t ao ano no Brasil. (ROBAYO-SALAZAR; GUTIÉRREZ, 2018; SILVA, 2017; TURNER; COLLINS, 2013). Ao adaptar o método de Kamath e Proctor (1998) é possível produzir silicato de sódio da cinza de casca de arroz sem gerar resíduos, basta eliminar a etapa de filtragem e incorporar o carbono presente na cinza à matriz cimentícia.

A necessidade de cura térmica em alguns geopolímeros dificulta a ampla utilização na maioria dos projetos da construção civil. Existe a necessidade de otimizar as condições de cura no desenvolvimento de resistência à compressão, assim como

esclarecer os seus efeitos nas propriedades do material. (ALLAHVERDI; KANI, 2013; OH et al., 2010).

A compreensão do comportamento mecânico e de durabilidade dos geopolímeros aumentará a confiança na sua utilização, pois ainda não é possível prever a resistência final da matriz cimentícia apenas com a composição química do material precursor e do ativador alcalino. Assim como descrito por Robayo-Salazar e Gutiérrez (2018), é necessário ajustar o tipo e a concentração do ativador alcalino, assim como as condições de cura, para a ativação de vidros vulcânicos.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho é avaliar a influência de parâmetros físico-químicos na produção de geopolímeros constituídos por vidro vulcânico e silicato de sódio alternativo.

1.2.2 Objetivos Específicos

- a) Analisar a influência dos fatores de controle (módulo de sílica, molaridade, relação solução/aglomerante e temperatura de cura) no desenvolvimento de resistência mecânica à compressão de pastas de cimento geopolimérico;
- b) Desenvolver um modelo matemático associando a influência dos fatores de controle no comportamento mecânico do material;
- c) Analisar o desenvolvimento de resistência mecânica em diferentes cenários por meio do modelo matemático;
- d) Analisar o comportamento das amostras em contato com água identificando possíveis mecanismos de deterioração.

1.3 Delimitação do Tema

A pesquisa está limitada ao uso de apenas um material precursor para a obtenção do cimento geopolimérico, tendo em vista a ampla suscetibilidade de

variações nas propriedades do material devido a composição química. Assim, adotou-se o vidro vulcânico, em específico, devido a disponibilidade local da matéria-prima.

Para estudo do comportamento do ativador alcalino, este trabalho propõe a utilização do silicato de sódio residual, obtido a partir da cinza de casca de arroz. A escolha do ativador alternativo, se deu por questões de emissão de CO₂ vinculadas ao silicato de sódio comercial.

As condições de cura térmica exercem influência no comportamento do material ativado por álcalis. Adotou-se a combinação de cura hidrotérmica no estágio inicial e cura seca em idades mais avançadas, em função da extensão do programa experimental inviabilizar a variação de cura.

O trabalho está limitado a analisar o comportamento mecânico à compressão e a cristalização de sais solúveis em pastas de cimento, com o intuito de otimizar as propriedades mecânicas e evitar a queda de resistência verificada em diversos estudos.

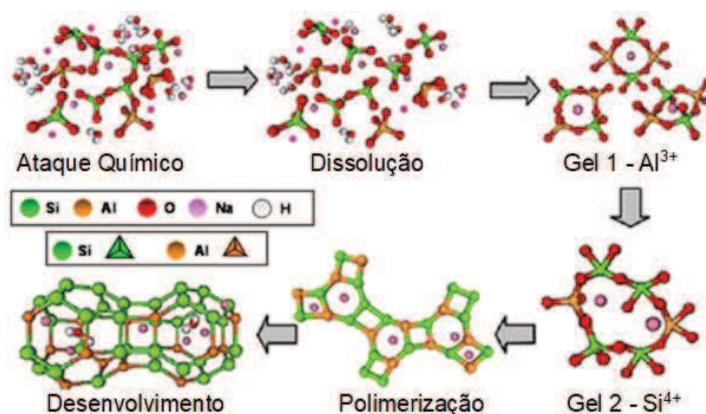
Não será abordado o comportamento de argamassas e concretos, assim como não será analisado o ciclo de vida e financeiro da produção do material.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os cimentos geopoliméricos são constituídos basicamente por dois componentes principais, o material precursor e o ativador alcalino, e a combinação desses dois elementos podem interferir nas propriedades finais do material. Segundo Shi, Fernández-Jiménez e Palomo (2011) diferentes materiais podem dar origem aos geopolímeros, como as escórias industriais, o metacaulim, as cinzas volantes, as argilas calcinadas, os vidros vulcânicos, as pozolanas naturais e as zeólitas. A produção dos ativadores alcalinos, segundo Provis (2009), é realizada principalmente pelos silicatos e hidróxidos de sódio e potássio, mas podem ser utilizados carbonatos e aluminatos para ativar o material precursor.

Garcia-Lodeiro, Palomo e Fernández-Jiménez (2015) descrevem o início da formação dos geopolímeros como sendo um ataque alcalino em materiais amorfos ou vítreos de aluminossilicatos, que acabam estabilizando e endurecendo, produzindo assim um material com boas propriedades ligantes. O processo é iniciado pela dissolução das partículas sólidas dos aluminossilicatos promovido pela ação do ativador alcalino em contato com o material precursor, formando assim um gel predominantemente composto por íons de Al em um primeiro momento e posteriormente ocorrendo a dissolução dos íons de Si. Após a formação dos géis, é desencadeado o mecanismo de polimerização, onde é formada uma rede polimérica tridimensional responsável pelo desenvolvimento de resistência à compressão e pela variação nas propriedades da matriz cimentícia. (DUXSON et al., 2007; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2009). A Figura 1 representa o mecanismo de ativação.

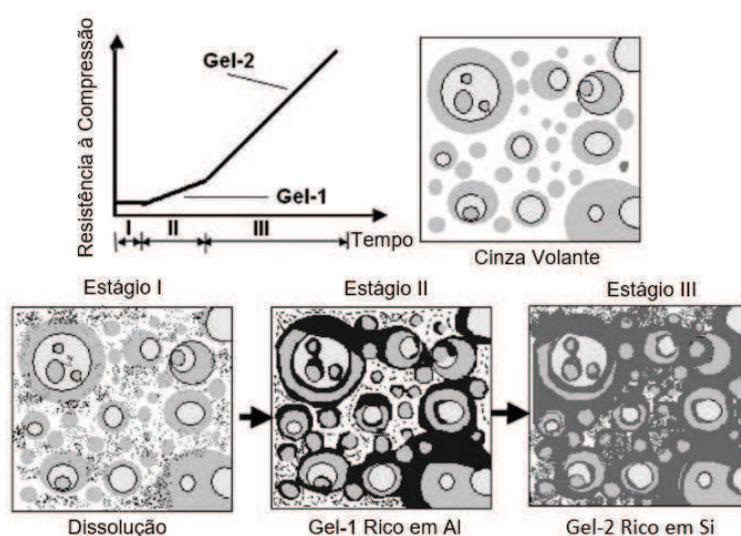
Figura 1 - Mecanismo de Ativação



Fonte: adaptado de Shi, Jiménez e Palomo (2011)

Fernández-Jiménez et al. (2006) analisaram a relação entre a formação dos géis e o desenvolvimento de resistência, concluindo que o desenvolvimento de resistência à compressão apresenta um crescimento durante a formação do gel de Al e um aumento mais acentuado na resistência quando ocorre a formação do gel de Si, como pode ser observado na Figura 2. Também pode-se observar nesta mesma figura, que durante o estágio I (dissolução) não ocorre desenvolvimento de resistência e o que ocorre no estágio II não é significativa, no entanto, no estágio III ocorre um aumento considerável na resistência, principalmente se Gel 2 >> Gel 1.

Figura 2 - Desenvolvimento de resistência



Fonte: adaptado de Fernández-Jiménez et al. (2006)

Estudos realizados por Rattanasak e Chindaprasirt (2009), sugerem que o processo de polimerização é iniciado com a formação do gel em formato coloidal, com dimensões inferiores a 1 μm até 20 μm , e conforme o gel vai sendo formado, a matriz cimentícia se torna mais densa conferindo as propriedades mecânicas. O gel inicial é rico em Al devido à alta concentração de Al^{3+} nas idades iniciais da pasta, isso ocorre pois o alumínio é mais reativo que o silício, onde as ligações Al-O são mais fracas que Si-O. (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a).

As propriedades químicas e físicas dos materiais precursores exercem grande influência na evolução das reações químicas e no desenvolvimento da microestrutura, ou seja, pequenas alterações em sua composição, podem acarretar alterações nas propriedades finais dos geopolímeros. A composição desses materiais deve ser elaborada visando propriedades físicas específicas, visto que em muitos casos a

alteração na composição química provoca efeitos contrários em diferentes propriedades. (WALKLEY et al., 2016).

A ampla variedade de materiais que vêm sendo estudados e a forte influência do teor de cálcio na nanoestrutura dos geopolímeros, resultaram em uma classificação dos materiais precursores de acordo com o seu teor de cálcio: alto teor de cálcio e os de baixo teor de cálcio. Na Tabela 1 pode ser observada a comparação das reações entre os dois materiais. (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a; PROVIS; PALOMO; SHI, 2015).

Tabela 1 - Comparação das reações dos cimentos

Reações	Cimento Portland	Cimentos ativados por álcalis	
		Alto teor de Cálcio (Na, K) ₂ O-CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -H ₂ O	Baixo teor de Cálcio (Na, K) ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -H ₂ O
Primárias	C-S-H	C-A-S-H	N-A-S-H
	Ca(OH) ₂	CH ₂₄ Al ₂ Mg ₆ O ₂₃	Na ₄ (Al ₃ (OH)(SiO ₄) ₃)
Secundárias	3C ₄ AS ₃ H ₁₈	Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ ·4H ₂ O	(NaAlO ₂) ₇ (SiO ₂) ₉
	C ₆ AS ₃ H ₃₂	C ₄ AH ₁₃ CASH ₈	(K ₂ ,Na ₂) ₂ [Al ₂ Si ₄ O ₁₂] ₂ ·12H ₂ O
		C ₄ AcH ₁₁ C ₈ Ac ₂ H ₂₄	(Na ₂ , Mg) ₂₉ [Al ₅₈ Si ₁₃₄ O ₃₈₄] ₂₄₀ H ₂ O

Nota: C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, N = Na₂O, H = H₂O, c = CO₂

Fonte: adaptado de Garcia-Lodeiro, Palomo e Fernández-Jiménez (2015a)

Os materiais precursores compostos por (Na, K)₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O são pertencentes a classe de alto teor de cálcio, onde SiO₂ + CaO correspondem a mais de 70% da sua composição. Esses materiais, como por exemplo a escória de alto-forno, são ativados em condições alcalinas moderadas, tendo como principal produto a formação do aluminossilicato de cálcio hidratado (C-A-S-H) em forma de gel, similar ao formado na hidratação do cimento Portland. (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a).

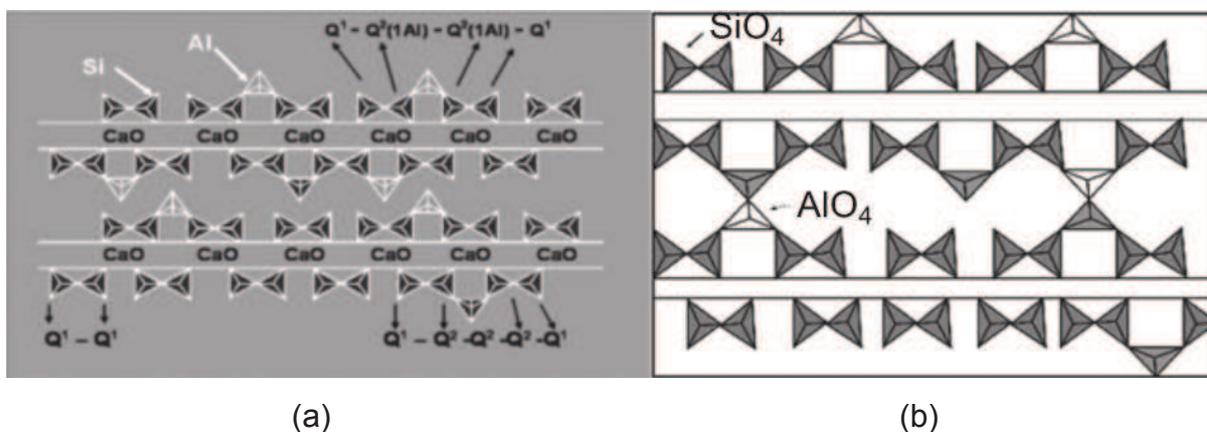
Os materiais compostos por (Na, K)₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O correspondem a classe de baixo teor de cálcio demandam condições mais agressivas para que ocorra o início das reações, sendo necessário ativadores alcalino com maior alcalinidade e em algumas situações a realização de cura térmica, que pode variar de 60 a 200°C. O principal produto formado no mecanismo de ativação é o aluminossilicato de sódio hidratado (N-A-S-H) também em forma de gel. (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a).

Esses materiais cimentícios, de forma generalizada, desenvolvem resistência através de soluções alcalinas intermediárias, e as modificações nas reações químicas, nas ligações e no arranjo estrutural de suas cadeias poliméricas se deve a alterações na composição do ativador alcalino e do material precursor. O C-A-S-H corresponde a uma estrutura linear, enquanto que o N-A-S-H corresponde a uma estrutura tridimensional. (VARGAS et al., 2014).

A combinação dos dois sistemas supracitados é uma possibilidade, que pode ser resultado da combinação do cimento Portland, cinza volante e a escórias ou a partir da combinação de escória de alto-forno e cinzas volantes. Os produtos das reações de ativação dos cimentos híbridos é a interação entre o C-A-S-H e o N-A-S-H, sendo mais complexos que quando independentes. (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a).

As matrizes cimentícias que têm os materiais com alto teor de cálcio como precursores formam o C-A-S-H, estruturalmente similar ao C-S-H. A diferença entre as duas estruturas se dá pela presença do Al, que torna as cadeias lineares mais longas e formam as ligações cruzadas de Si-O-Al, transformando a estrutura em bidimensional. O silicato de sódio no ativador alcalino, favorece a formação das ligações cruzadas, enquanto que o hidróxido de sódio reduz a sua formação. Na Figura 3(a) é possível observar a cadeia linear e na Figura 3(b) a presença das ligações cruzadas entre as camadas. (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a).

Figura 3 - Modelo estrutural do C-S-H contendo Al: (a) Cadeia linear; (b) Cadeia com ligações cruzadas

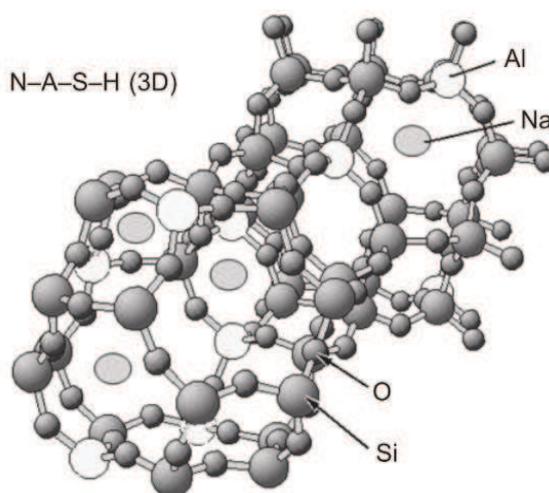


Fonte: adaptado de Garcia-Lodeiro, Palomo e Fernández-Jiménez (2015a)

Uma das principais diferenças entre o C-S-H formado na hidratação do cimento Portland e o gel N-A-S-H formado na ativação alcalina, é que a água de mistura não tem ligação química com a estrutura da matriz. A água é encontrada na estrutura de poros do gel, que origina uma série de nano e macro poros, dependendo da composição química e das condições de cura térmica das amostras. (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a).

A formação do gel N-A-S-H ocorre de forma similar ao já descrito, iniciada com a formação dos monômeros de sílica e de alumina dissolvidos do material de origem, então esses monômeros interagem formando dímeros, posteriormente formam trímeros, tetrâmeros e assim por diante, até precipitar o gel N-A-S-H. A origem do Si não é exclusiva do material precursor, mas também pode ser a partir do ativador alcalino (silicato de sódio), por ser altamente solúvel participa facilmente da formação do gel. O modelo estrutural do gel pode ser observado na Figura 4. (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a).

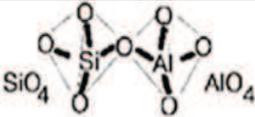
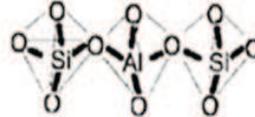
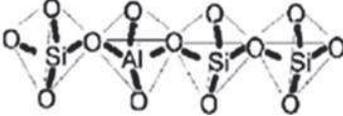
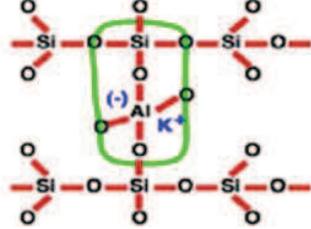
Figura 4 - Modelo estrutural do N-A-S-H



Fonte: adaptado de Garcia-Lodeiro, Palomo e Fernández-Jiménez (2015a)

O gel N-A-S-H é caracterizado pela estrutura tridimensional, onde os tetraedros de SiO_4 e AlO_4 estão conectados por oxigênios, enquanto os cátions (Na^+ ou K^+) realizam o balanceamento das cargas negativas Al^{-4} , como pode ser observado na Tabela 2. No entanto, as relações Si/Al estabelecem alterações na microestrutura dos materiais, assim como o grau de polimerização e da temperatura de cura geram alterações na estrutura. (DAVIDOVITS, 2008; GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a).

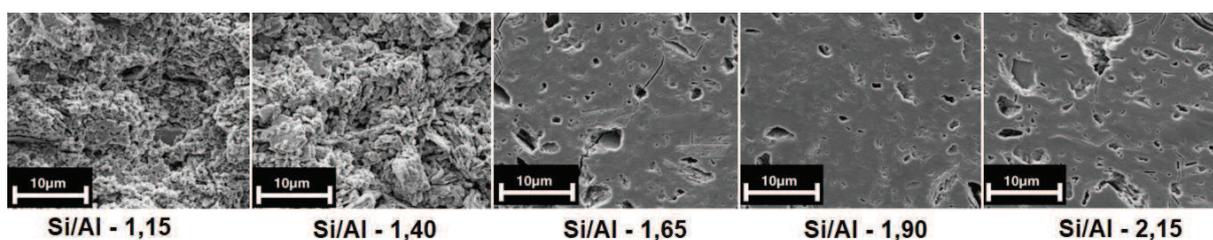
Tabela 2 - Estrutura do N-A-S-H

Reação Si/Al	Polímero Formado	Estrutura
1	Polissialatos (-Si-O-Al-O-)	
2	Polissialatos-siloxo (-Si-O-Al-O-Si-O)	
3	Polissialatos-disiloxo (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)	
>3	Sialato combinado	

Fonte: adaptado de Davidovits (2008)

A microestrutura dos geopolímeros produzidos com metacaulim determina o comportamento mecânico e o módulo de elasticidade dos materiais. O estudo realizado por Duxson et al. (2005) analisou a influência da relação Si/Al na microestrutura e foi observado que materiais com relação Si/Al $\leq 1,40$ é altamente porosa, enquanto que relações Si/Al $\geq 1,65$ apresentavam ser mais homogêneos, como pode ser observado na Figura 5. Segundo o mesmo estudo, relações Si/Al = 1,90 otimizam as propriedades mecânicas, enquanto que valores acima, acabam apresentando resistências à compressão inferiores devido ao aumento do teor de material não reagido na massa.

Figura 5 - Influência da relação Si/Al na microestrutura



Fonte: adaptado de Duxson et al. (2005)

2.1 Materiais Precursores

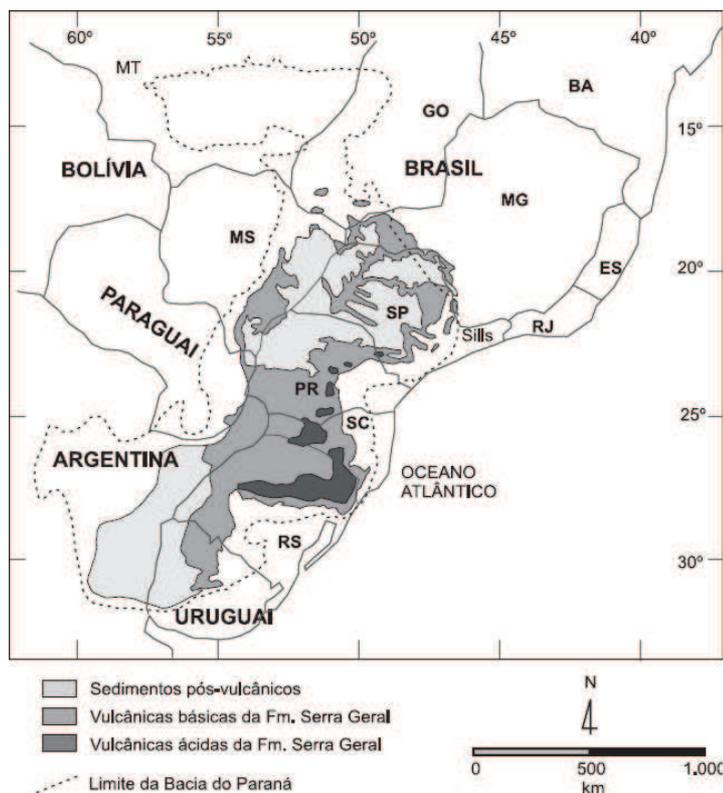
Os geopolímeros são originados a partir da polimerização da sílica e da alumina em soluções alcalinas, com isso qualquer fonte que dissolva alumina e sílica de forma fácil em ambiente com alto pH pode ser considerado precursor para os cimentos ativados por álcalis. A partir dessas características, os materiais aluminossilicatos e resíduos industriais apresentam potencial de utilização, como: pozolanas naturais, escória de alto forno, cinzas volantes, argilas calcinadas e vidros vulcânicas, podendo ocorrer a combinação de dois ou mais materiais. (ALLAHVERDI; KANI, 2013; GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015a; PROVIS, 2018).

Provis (2018) afirma que a possibilidade de utilizar uma ampla variedade de materiais é uma ótima oportunidade para o desenvolvimento dos cimentos ativados por álcalis, por existir a possibilidade de não entrar em competição com o cimento Portland por matéria-prima. No entanto, Garcia-Lodeiro, Palomo e Fernández-Jiménez (2015a) afirmam que a variação do material de origem pode influenciar no processo de polimerização e no desenvolvimento da microestrutura dos ligantes obtidos, o que resulta em propriedades e estruturas distintas.

As cinzas vulcânicas, pequenas partículas de rocha e vidros pulverizados durante erupções vulcânicas, foram inicialmente utilizadas pelos romanos antigos para a produção de cimentos e concretos. A sua microestrutura amorfa, devido ao seu resfriamento rápido, torna o material atraente para a produção de geopolímeros devido a sua alta reatividade e o teor de alumina e sílica. Os materiais pozolânicos naturais provenientes da Europa, Irã e África apresentam bom desempenho na ativação alcalina. (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014).

No Brasil, ocorre a presença da Província Magmática do Paraná, considerada uma das maiores formações basálticas com cerca 600.000 km³ de rochas vulcânicas. Esse derramamento se estende por estados do sul e centro-oeste do Brasil, totalizando 917.000 km² de extensão. Na Figura 6 pode-se observar a distribuição da Província Magmática do Paraná na América do Sul. (POLO, 2014).

Figura 6 - Província Magmática do Paraná



Fonte: adaptado de Machado et al. (2005)

Segundo Provis e Van Devender (2014) as cinzas vulcânicas são geralmente compostas em maior quantidade por SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e CaO , em menor quantidade por óxidos como MgO , Na_2O , K_2O e TiO_2 , além da presença de inúmeros elementos traços. Neste material, pode-se encontrar minerais como o plagioclásio, olivina e piroxênio envolvidos por uma matriz de vidro. O piroxênio é o mineral responsável pela coloração preta dos materiais vulcânicos.

Na caracterização química do vidro vulcânico realizado por Koppe et al. (2017) através do ensaio de fluorescência de raios X, pode-se observar a presença majoritária de sílica (SiO_2) na sua composição e em menor quantidade o óxido de cálcio (CaO). Com base nessas informações, o material é classificado como sendo de baixo teor de cálcio ($\text{SiO}_2 + \text{CaO} \leq 70\%$). A análise química pode ser observada na Tabela 3.

Tabela 3 - Análise química quantitativa do vidro vulcânico

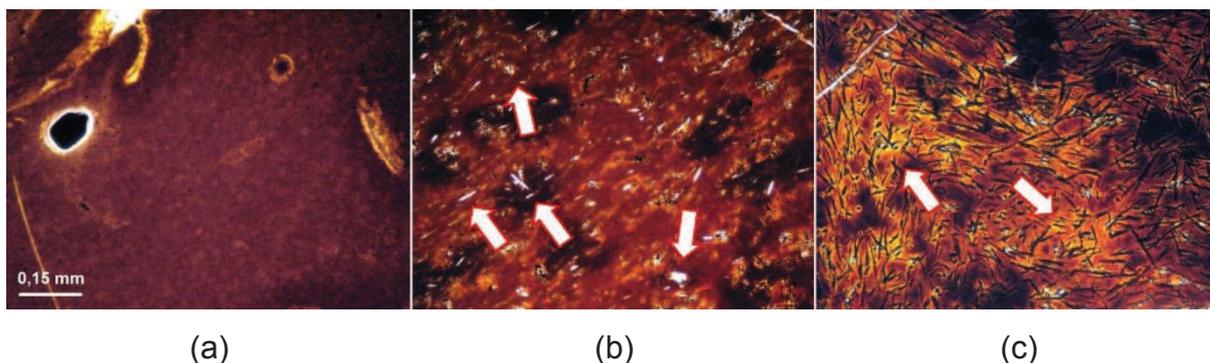
Elementos (%)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	P.F	Soma
Vidro Vulcânico	65,83	12,85	5,96	3,35	1,29	2,07	3,95	0,95	0,1	0,26	3,29	99,88

Fonte: adaptado de Koppe et al. (2017)

No estudo realizado por Staudt et al. (2017) foi realizada a análise petrográfica em três amostras de vidro vulcânico. As amostras apresentaram composição mineralógica similar, sendo compostas por plagioclásio, clinopiroxênio e minerais opacos, além de uma das amostras apresentar intrusão de sedimento na sua matriz. No entanto foi observado a variação no grau de amorfismo dos exemplares, sendo determinado pela relação entre a matriz vítrea (fração escura) e os cristálitos (fração clara).

A Figura 7(a) apresenta a lâmina petrográfica referente a obsidiana, vidro vulcânico com elevado grau de amorfismo e sem a presença de cristálitos visíveis na escala analisada. O vidro parcialmente devitrificado é representado na Figura 7(b), onde foi observado alguns cristálitos incolores e prismáticos envoltos pela matriz vítrea. Na Figura 7(c) ocorre a abundância de cristálitos aciculares e por vezes triquíticos por toda a lâmina, indicando uma devitrificação avançada na matriz vítrea.

Figura 7 - Análise petrográfica de vidros vulcânicos



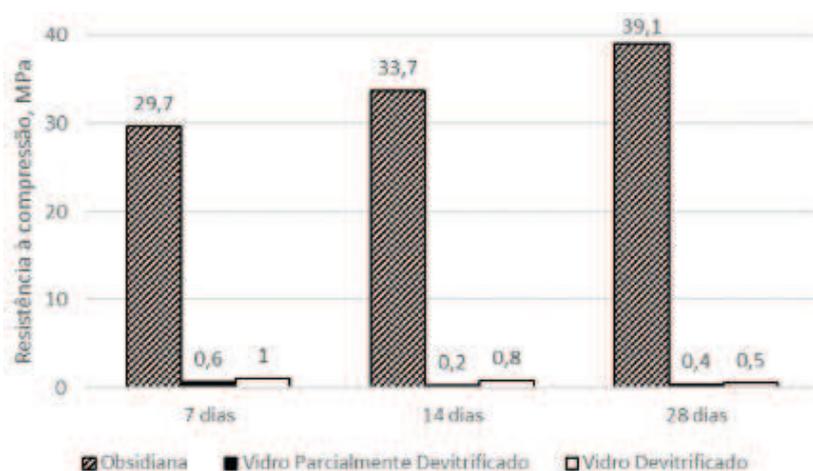
Fonte: adaptado de Staudt et al. (2017)

Segundo Provis e Van Deventer (2014), o amorfismo característico das cinzas vulcânicas e o alto teor de sílica não cristalina explicam a dissolução deste material em solução alcalina, levando a processos de reação similares aos observados com o metacaulim e as cinzas volantes. O grau de amorfismo exerce grande influência no desenvolvimento de resistência. No estudo realizado por Staudt et al. (2017) foi observado a variação de desempenho das amostras de vidro vulcânico de acordo com o grau de amorfismo, dividindo em três grupos: Obsidiana (mais amorfa), Vidro parcialmente devitrificado (amorfismo intermediário) e Vidro devitrificado (menos amorfa). Como pode ser observado na Figura 8, a obsidiana por ser mais amorfa apresentou um excelente desempenho mecânico, entretanto, as demais amostras com processo de devitrificação mais avançada, obtiveram resultados inferiores.

Segundo Polo (2014) a devitrificação consiste na nucleação e cristalização de quartzo (ou cristobalita) e feldspato, comumente observado em rochas vulcânicas de composição ácida e intermediária. Este processo ocorre por o vidro ser termodinamicamente instável quando submetido a certas circunstâncias durante um determinado período de tempo. Estima-se que para ocorrer a cristalização a 300°C é necessário aproximadamente 1 milhão de anos, entretanto, aumentando a temperatura para 400°C, esse período reduz para poucas centenas de anos. (LOFGREN, 1971; MARSHALL, 1961).

Outro fator que determina a fase de reatividade dos vidros vulcânicos é a condição natural de resfriamento, que por consequência depende da temperatura, pressão, velocidade do vento, umidade, entre outros. Por ser um processo natural, sem controle humano, apresenta frações vítreas menores que o metacaulim, cinzas volantes e escórias, que tem o processo de resfriamento controlado. (ROBAYO-SALAZAR; GUTIÉRREZ, 2018).

Figura 8 - Desempenho mecânico dos vidros vulcânicos



Fonte: adaptado de Staudt et al. (2017)

Segundo Lemounga et al. (2014), a adequabilidade das cinzas vulcânicas como material precursor não depende da composição química da rocha, mas da porção amorfa que a constitui. Corroborando com essa colocação, Robayo-salazar e Gutiérrez (2018) acrescentam que além da fase vítrea, a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e o tamanho das partículas também influenciam na reatividade do material.

Tchakoute et al. (2013b) investigaram a utilização de dois tipos de cinzas vulcânicas curadas a temperatura ambiente. A primeira amostra apresentava baixo teor de CaO livre e área superficial reduzida, e a segunda amostra elevada área

superficial tendo a fração amorfa constituída basicamente por $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. No primeiro caso, a resistência à compressão (9 - 19 MPa) foi prejudicada devido à fissuração causada pela etringita, formada a partir da reação entre CaSO_4 e $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ que surgiram com a dissolução do material precursor em meio alcalino. No segundo caso o comportamento mecânico foi superior, obtendo 23 a 50 MPa. A Tabela 4 apresenta a compilação de resultados de diferentes estudos que utilizaram rochas basálticas como material precursor.

Tabela 4 - Resistência à compressão, obtidas em diferentes estudos

Material	Resistência (MPa)	Autor
Cinza Vulcânica	37,4	(DJOBO et al., 2016a)
Cinza Vulcânica	41,5	(TCHAKOUTE et al., 2013a)
Cinza Vulcânica	50	(TCHAKOUTE et al., 2013b)
Cinza Vulcânica	60	(LEMOUGNA et al., 2013a)
Cinza Vulcânica	80,1	(TAKEDA et al., 2014)
Pozolana Natural	44	(BONDAR et al., 2011b)
Pozolana Natural	47	(MOON et al., 2014)
Pozolana Natural	56,2	(BONDAR et al., 2011a)
Pozolana Natural	81,5	(BONDAR et al., 2011c)
Pozolana Natural	145,2	(NADOUSHAN; RAMEZANIANPOUR, 2016)
Tufo Vulcânico	40,3	(YADOLLAHI; BENLI; DEMIRBOGA, 2015)
Tufo Vulcânico	47,6	(ALLAHVERDI; MEHRPOUR; NAJAFIKANI, 2008)
Tufo Vulcânico	63	(ALLAHVERDI; MEHRPOUR; KANI, 2008)
Vidro Vulcânico	39,1	(STAUDT et al., 2017)

Nota: Resistência à compressão aos 28 dias.

Fonte: elaborado pelo autor com base nos estudos citados na tabela (2019)

A resistência à compressão dos geopolímeros variaram de 37,4 a 145,2 MPa, indicando potencial mecânico para a utilização de rochas basálticas como material precursor. No entanto, outros parâmetros como durabilidade e estabilidade estrutural devem ser avaliados para determinar o seu aproveitamento na construção civil.

2.2 Ativadores Alcalinos

O ativador alcalino é o segundo elemento fundamental para o funcionamento dos materiais geopoliméricos, tendo a sua composição exercendo papel importante no processo de polimerização. O cenário para ocorrer a ativação alcalina é diferente entre os precursores com alto e baixo teor de cálcio, como mencionado no item 2, e essa circunstância interfere nas características do ativador alcalino, além das

condições de cura. (ALLAHVERDI; KANI, 2013; GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b; PROVIS, 2009, 2018; ROBAYO-SALAZAR; GUTIÉRREZ, 2018; SHI; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2011).

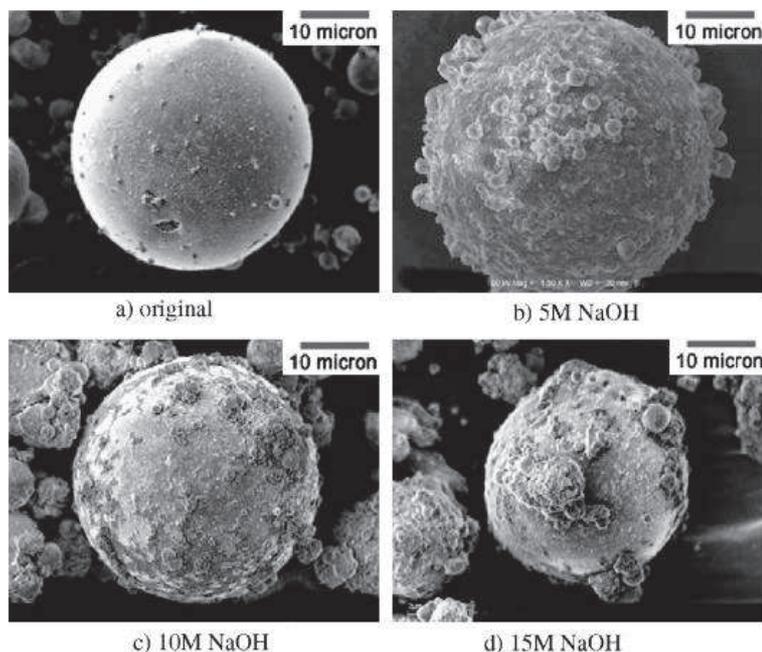
Os ativadores alcalinos comumente utilizados são compostos por hidróxidos (ROH , R(OH)_2), ácidos fracos (R_2CO_3), ácidos fortes (Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e sais de sílica ($\text{R}_2\text{O(n)SiO}_2$), onde o R pode ser assumido pelo Na, K ou Li. Segundo Robayo-Salazar e Gutiérrez (2018) diversos parâmetros do ativador alcalino exercem influência nas propriedades do material, como o pH, concentração, solubilidade, tipo do metal alcalino e a sua natureza (sólido ou líquido).

2.2.1 Mecanismo de Ativação

A atuação dos ativadores nas propriedades dos geopolímeros, de forma geral, é sensível a alterações na sua composição. O aumento de parâmetros como a molaridade e concentração, irá melhorar a dissolução dos grãos de cimento, entretanto, além de um limite irá prejudicar o próprio desenvolvimento de resistência. (ROBAYO-SALAZAR; GUTIÉRREZ, 2018).

Rattanasak e Chindaprasirt (2009) observaram a influência da solução alcalina na dissolução das partículas de cinza volante durante 10 minutos em quatro condições diferentes: a partícula em estado natural, 5M NaOH, 10M NaOH e 15M NaOH. Após 10 min submetida a solução alcalina, a superfície da partícula começa a se tornar rugosa como resultado da lixiviação dos íons do material, que pode ser observado na Figura 9. A taxa de dissolução está diretamente relacionada com a concentração de íons de hidróxido na superfície das partículas. O aumento da concentração de NaOH na solução alcalina resulta no aumento da taxa de dissolução de Si^{4+} e Al^{3+} , melhorando a efetividade do sistema de polimerização. O aumento da presença de Si e Al na solução é essencial para a formação inicial dos oligômeros precursores, principal processo no desenvolvimento de resistência à compressão. (PANIAS; GIANNOPOULOU; PERRAKI, 2007).

Figura 9 - Influência da concentração da solução alcalina

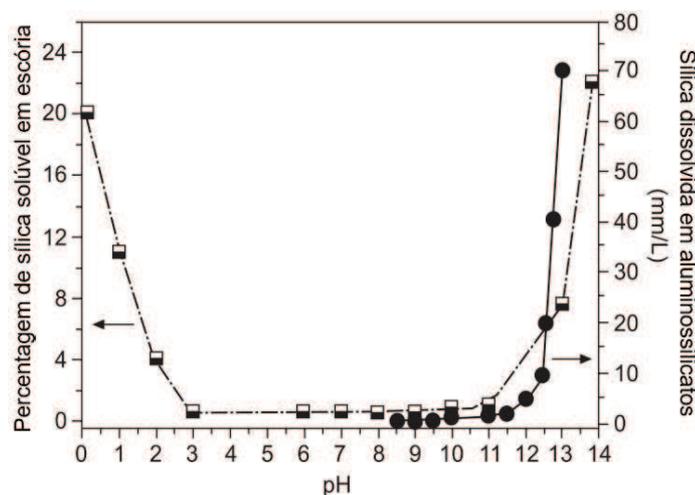


Fonte: adaptado de Rattanasak e Chindapasirt (2009)

Entretanto, se o processo de polimerização ocorrer de forma muito acelerado, irá criar uma camada no entorno das partículas precursoras dificultando a ação do ativador alcalino para a completa dissolução. Ou seja, o material que não foi completamente dissolvido irá prejudicar o desenvolvimento de resistência da matriz. Esse comportamento foi registrado no estudo desenvolvido por Panias, Giannopoulou e Perraki (2007), onde a resistência à compressão não seguiu um crescimento linear em função do aumento da concentração de NaOH. O ápice de desenvolvimento de resistência foi registrado com concentração molar de 6,6, após este valor o aumento da molaridade prejudicou o processo de polimerização.

A dissolução do material precursor é influenciada pelo pH do ativador alcalino, soluções na faixa de 3 a 11 apresentam baixa solubilidade da sílica em escória, entretanto, um crescimento exponencial é observado fora dessa faixa, formando hidratos estáveis em meios básicos e instáveis em meios ácidos. A dissolução da sílica em aluminossilicatos é similar ao descrito anteriormente, a hidrólise da sílica ocorre com o aumento do pH, porém em certas concentrações, o aumento de OH⁻ não aumenta a quantidade de material dissolvido. Na Figura 10 pode observar o comportamento da solubilidade da sílica. (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b).

Figura 10 - Solubilidade de sílica com relação ao pH



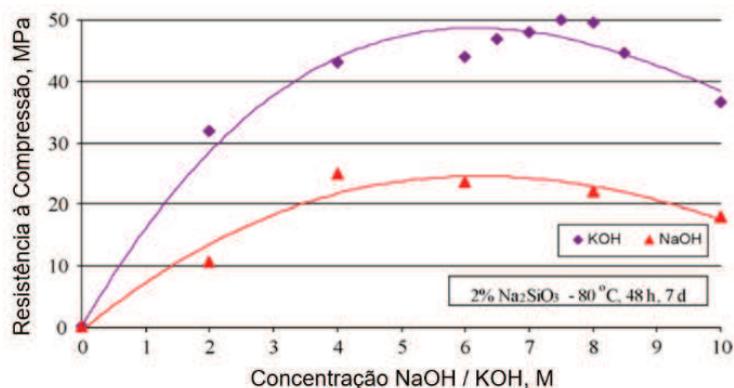
Fonte: adaptado de Garcia-Lodeiro, Palomo e Fernández-Jiménez (2015b)

Os compostos mais utilizados como ativador alcalino dos materiais com baixo teor de cálcio são os silicatos e hidróxidos, principalmente de Na ou K. Já os materiais precursores com alto teor de cálcio, como a escória de alto-forno, podem ser ativados com eficiência pelo Na_2CO_3 e Na_2SO_4 , podendo também ser utilizado o MgO , CaO e/ou $\text{CA}(\text{OH})_2$. (PROVIS, 2018).

O estudo realizado por Lemougna et al. (2013) investigou a influência da composição dos ativadores alcalinos na resistência à compressão e nas propriedades termodinâmicas dos geopolímeros de cinzas vulcânicas. Ao variar a composição do ativador alcalino, não foi observado variação significativa no comportamento mecânico, entretanto, o KOH promoveu materiais termicamente mais estáveis, enquanto o NaOH promoveu a taxa de reação mais acelerada e maior resistência aos 21 dias.

A melhor dissolução da alumina e da sílica a partir da cinza volante, ocorre quando são utilizadas soluções de hidróxido de sódio em relação a soluções de hidróxido de potássio. (PANIAS; GIANNOPOULOU; PERRAKI, 2007; RATTANASAK; CHINDAPRASIRT, 2009). Entretanto, estudos observaram que o KOH é mecanicamente mais eficiente que o NaOH para ativar a escória, atribuindo esse comportamento ao maior tamanho iônico do K^+ (152pm comparado aos 116pm do Na^+) que favorece a formação de oligômeros de silicato devido a maior afinidade com $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. O comportamento mecânico pode ser observado na Figura 11. (KOMNITSAS; ZAHARAKI; PERDIKATIS, 2009; NADOUSHAN; RAMEZANIANPOUR, 2016).

Figura 11 - Influência do cátion na resistência à compressão



Fonte: Komnitsas, Zaharaki, Perdikatsis (2009)

Os cátions presentes no ativador alcalino formam parte da estrutura do gel, neutralizando as cargas negativas referentes aos tetraedros de AlO_4 . As propriedades do material são otimizadas quando a concentração de cátions é suficiente para equilibrar a carga do sistema, pois a presença em excesso pode resultar em lixiviação ou na cristalização de sais solúveis, tema abordado no item 2.5. (ALLAHVERDI; KANI, 2013; BARBOSA; MACKENZIE; THAUMATURGO, 2000; GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b).

Entretanto, a composição química e as reações que ocorrem na sintetização das cinzas vulcânicas não são totalmente comparáveis aos demais materiais precursores. Além de equilibrar a carga negativa introduzido pelo Al, o cátion utilizado forma novas fases cristalinas. Ao utilizar NaOH como ativador, o sódio forma sodalita - $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ e natrita - Na_2CO_3 e ao utilizar KOH, ocorre a formação de silicato hidratado de alumínio e potássio - $\text{KAlSiO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, resultando em relações Na/Al e K/Al maior que 1. (LEMOUGNA et al., 2013b).

A hidrólise dos cimentos ativados por álcalis ocorre em meio aquoso, o que torna o teor de água um importante parâmetro no desenvolvimento de resistência à compressão. A redução do teor de água, mantendo a classe de trabalhabilidade, reduz a porosidade e otimiza as suas propriedades mecânicas. Nos cimentos geopoliméricos ao reduzir o teor de água, ocorre o aumento da concentração de álcalis na fase aquosa e a dissolução do material precursor, resultando no ganho de resistência, entretanto, com teores de água muito baixos, a homogeneização e a dissolução do material é prejudicado, limitando o desenvolvimento de resistência. (BARBOSA; MACKENZIE; THAUMATURGO, 2000; PANIAS; GIANNOPOULOU; PERRAKI, 2007).

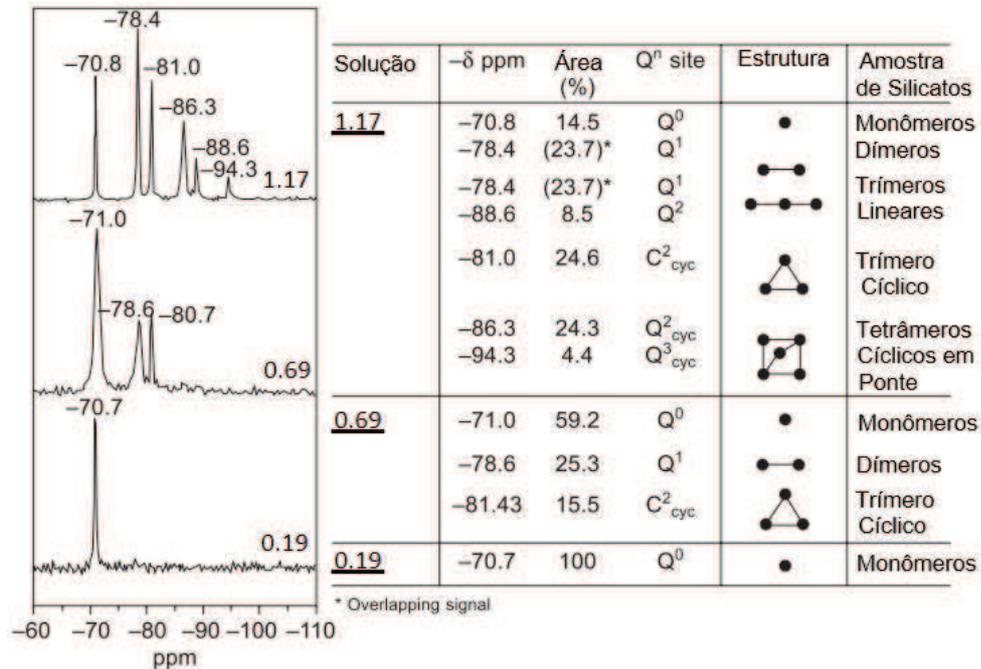
O ativador alcalino pode conter uma fonte suplementar de sílica para promover a polimerização. A utilização de silicato de sódio afeta a trabalhabilidade, o tempo de pega, modifica a composição e a microestrutura do material formado. Os dois principais fatores que devem ser analisados é a concentração de sílica e o módulo de sílica ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$). (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b; NADOUSHAN; RAMEZANIANPOUR, 2016).

A incorporação de sílica solúvel (Si-O) no ativador alcalino facilita as condições adequadas para o desenvolvimento da microestrutura. (NADOUSHAN; RAMEZANIANPOUR, 2016; ROBAYO-SALAZAR; DE GUTIÉRREZ; PUERTAS, 2017). O estudo conduzido por Robayo-Salazar; De Gutiérrez e Puertas (2017) observou que a incorporação de silicato de sódio no ativador alcalino de rochas vulcânicas resultou em um ganho significativo de resistência (>165%) em pastas de cimento.

Segundo Nadoushan e Ramezianipour (2016), a incorporação do silicato de sódio aumenta a taxa de dissolução do material precursor e antecipa o processo de polimerização por disponibilizar Si ao sistema desde o início, pois primeiro ocorre a dissolução do Al e posteriormente ocorre a liberação do Si no processo de hidrólise, conforme descrito no item 2. Além disso, o silicato de sódio melhora a interface entre o gel e as partículas do material precursor que não foram completamente dissolvidas, que acabam atuando como fíler na matriz. Esses fatores aumentam o grau de polimerização e a melhora nas propriedades mecânicas no material. (ROBAYO-SALAZAR; DE GUTIÉRREZ; PUERTAS, 2017).

Criado et al. (2008) analisaram o efeito do módulo de sílica ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) no grau de polimerização com três relações: 0,19 - 0,69 e 1,17. Na Figura 12 é observado a diferença no grau de polimerização das amostras, em que a amostra com menor módulo de sílica apresentou a formação apenas de monômeros, ao aumentar o módulo de sílica pode-se observar além da formação de monômeros, picos característicos de dímeros e trímeros cíclicos, e a amostra com relação 1,17 apresentou polimerização mais intensa, formando monômeros, dímeros, trímeros lineares e tetrâmero cíclico em ponte. A variação no grau de polimerização gera efeitos na cinética das reações e na formação inicial do gel N-A-S-H. A formação dos monômeros acelera a precipitação do gel, enquanto que os dímeros aceleram ainda mais a precipitação do gel, porém mais instável, já a formação de trímeros cíclicos retarda o processo de reação, mas forma géis mais estáveis.

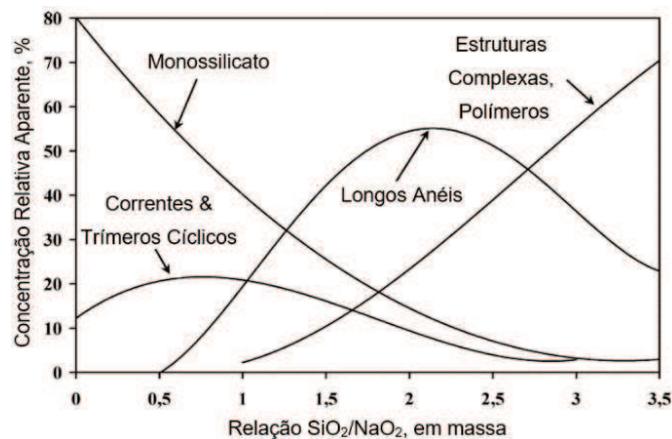
Figura 12 - Influência do silicato de sódio na estrutura



Fonte: adaptado de Criado et al. (2008)

Segundo Panias, Giannopoulou e Perraki (2007) os silicatos solúveis são essenciais no processo de polimerização e o módulo de sílica interfere na formação da estrutura aniônicas do silicato, modificando o sistema de monossilicatos, cadeias e trímeros cíclicos para estruturas mais complexas, como demonstra a Figura 13. O uso de silicato de sódio gera um efeito positivo no desenvolvimento de resistência mecânica nos geopolímeros, principalmente quando utilizado em estado líquido. (GÖRHAN; KÜRKLÜ, 2014).

Figura 13 - Diagrama de fases influenciado pelo módulo de sílica



Fonte: adaptado de Panias, Giannopoulou e Perraki (2007)

O efeito benéfico do aumento do módulo de sílica apresenta um limite determinado pelo aumento da viscosidade da pasta geopolimérica, que dificulta a homogeneização reduzindo a dissolução do material precursor. Além do aumento da presença de partículas que não foram completamente dissolvidas, ocorre a redução da trabalhabilidade e moldabilidade, prejudicam o desempenho mecânico do material. Esse comportamento foi observado no estudo conduzido por Panias, Giannopoulou e Perraki (2007), onde foram analisadas misturas com 6 módulos de sílica, apresentando crescimento linear do comportamento mecânico, até ocorrer uma queda brusca na resistência à compressão.

Em contrapartida Fernández-Jiménez (2009), afirma que os geopolímeros confeccionados com hidróxido de sódio são mais cristalinos, em relação aos combinados com silicato de sódio. Acrescentando, que quanto mais cristalina for a estrutura, mais resistente a ambientes agressivos será, devido a formação de uma estrutura mais estável e com ligações cruzadas.

2.2.2 Silicatos Residuais

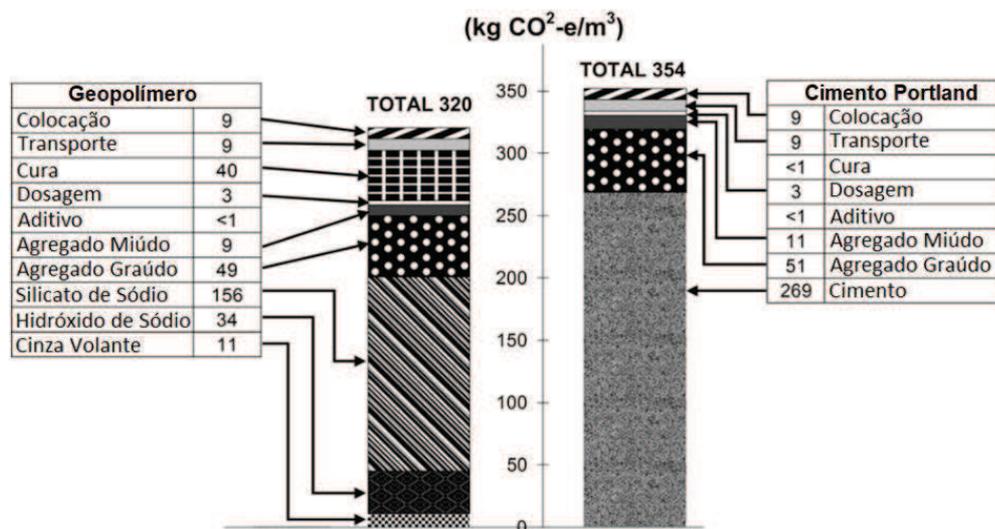
Os geopolímeros são tidos como um material de reduzido impacto ambiental, surgindo como uma alternativa para a redução das emissões de CO₂ relacionadas ao cimento Portland. Entretanto, a análise do ciclo de vida de concretos produzidos com ambos os cimentos apontou reduções inferiores as previsões. (HABERT et al., 2011; TURNER; COLLINS, 2013).

Habert et al. (2011) registraram uma redução de 45% nas emissões de CO₂ ao comparar os geopolímeros com o cimento Portland. Contudo, sugeriram que a indústria cimentícia poderia reduzir em 50% as suas emissões, apenas otimizando o seu processo produtivo e substituindo frações do clínquer por materiais suplementares, o que não causaria mudanças radicais para o setor.

No estudo conduzido por Turner e Collins (2013) foram avaliadas as emissões de CO₂ em todas as etapas para a fabricação de m³ de concreto, desde o processo de compra da matéria prima até a sua construção na região metropolitana de Melbourne - Austrália. O resultado da comparação registrou uma redução de apenas 9% nas emissões dos geopolímeros em relação ao cimento Portland, tendo o ativador alcalino (hidróxido de sódio + silicato de sódio) responsável por aproximadamente

60% das emissões totais do concreto geopolimérico, como pode ser observado na Figura 14.

Figura 14 - Emissões de CO₂



Fonte: adaptado de Turner e Collins (2013)

O silicato de sódio comercial é produzido a partir da calcinação do carbonato de sódio e do quartzo em temperaturas entre 1400 e 1500°C, gerando uma elevada quantidade de CO₂ no processo de descarbonatação e na geração de energia. (RODRIGUEZ et al., 2013; VILLAQUIRÁN-CAICEDO et al., 2015). Este processo justifica a sua influência na energia incorporada dos geopolímeros, destacando que a clínquerização do cimento Portland ocorre nesta faixa de temperatura. (NEVILLE; BROOKS, 2013).

O constituinte com maior contribuição nas emissões de CO₂ em misturas geopoliméricas se trata do silicato de sódio comercial, além de ter um elevado custo para aquisição. A sua utilização também reflete na energia incorporada do material, que de acordo com o tipo e concentração do ativador, pode variar de 0,5 MJ/t e 3,4 MJ/t. (HABERT et al., 2011; MELLADO et al., 2014; PASSUELLO et al., 2017; RODRIGUEZ et al., 2013).

A substituição do silicato de sódio comercial por fontes alternativas de SiO₂ na composição de ativadores alcalinos, representa uma possibilidade de redução dos impactos ambientais associados aos geopolímeros. (VILLAQUIRÁN-CAICEDO et al., 2015). A utilização de resíduos e subprodutos industriais como fonte de sílica amorfa combinada com álcalis, pode reduzir o custo dos geopolímeros mantendo ou até

melhorando a eficácia no desenvolvimento de resistência da matriz cimentícia. (PASSUELLO et al., 2017).

O silicato de sódio residual da cinza de casca de arroz, surge como uma promissora fonte alternativa de sílica com reduzido impacto ambiental para os geopolímeros, ao passo que, também é uma opção para a reciclagem dos resíduos agroindustriais. Os sistemas compostos por silicato de sódio residual são vistos como uma forma viável e mais limpa para otimizar a sustentabilidade dos materiais ativados por álcalis. (BERNAL et al., 2012, 2015; KAMSEU et al., 2017; MELLADO et al., 2014; PASSUELLO et al., 2017; ROBAYO-SALAZAR; GUTIÉRREZ, 2018; SEDIRA et al., 2017; TCHAKOUTÉ et al., 2016).

A cinza de casca de arroz é uma biomassa gerada no processo de produção de energia elétrica, onde a casca de arroz é queimada durante 2h a 600°C. (SEDIRA et al., 2017). O produto formado no processo é composto majoritariamente por sílica (ideal > 90%), potássio (< 5% como K₂O) e fósforo (< 3% como P₂O₅), com reduzido teor de carbono. A cinza de casca de arroz pode ser dissolvida em soluções de hidróxido alcalino para ser utilizada como ativador alcalino. (PASSUELLO et al., 2017).

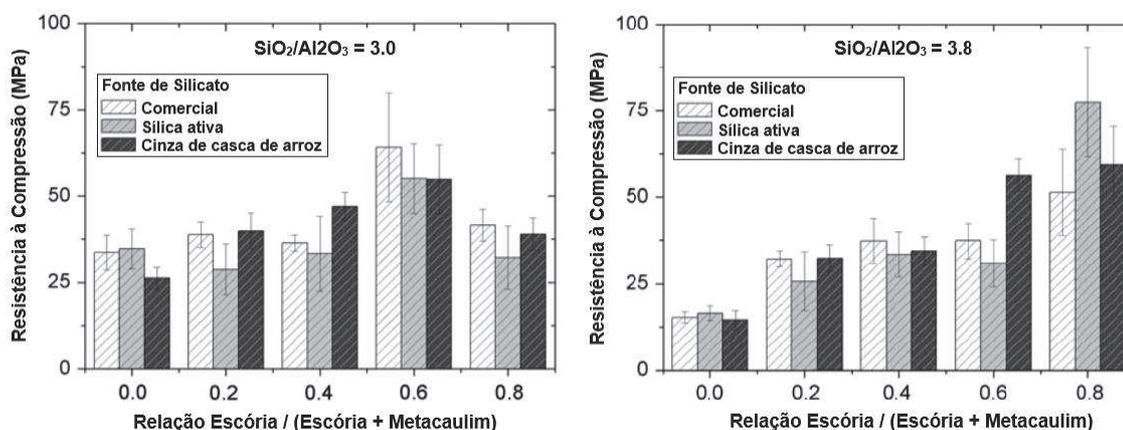
A produção do silicato de sódio a partir da cinza de casca de arroz pode ocorrer de formas distintas; o método adotado por Bernal et al. (2012) consiste em misturar a cinza com NaOH durante 10 min, posteriormente o material é armazenado em um recipiente plástico selado, mantido submerso em água por 24h a temperatura ambiente (25°C). Tchakouté et al. (2016) primeiro produziram a sílica pura ao lixiviar a cinza de casca de arroz em HCl (5 M) por 24h e queimar a 600°C durante duas horas, então o material foi dissolvido/misturado com água destilada por duas horas a 80°C e mantido em repouso por um dia.

No estudo desenvolvido por Passuello et al. (2017), os geopolímeros com silicato de sódio comercial, apresentaram redução de 7 e 22% nas emissões de CO₂ em relação ao cimento Portland, porém ao utilizar o silicato residual, a redução obtida foi de 41 e 47%. Já no estudo conduzido por Mellado et al. (2014) a redução nas emissões de CO₂ com silicato de sódio comercial chegou a 50% em relação ao gerado pelo cimento Portland, enquanto que com o silicato residual obteve redução de 63%.

Os materiais produzidos com silicato de sódio residual, apresentaram comportamento mecânico similar aos sistemas com silicato comercial, com variações inferiores a 5%. (MELLADO et al., 2014; PASSUELLO et al., 2017; VILLAQUIRÁN-CAICEDO et al., 2015). Bernal et al. (2012) observaram de forma geral um

desempenho mecânico similar ao comparar geopolímeros ativados por silicato de sódio comercial, silicato de sódio residual e por sílica ativa. Na Figura 15 pode-se observar os resultados discutidos.

Figura 15 - Comparação da resistência à compressão diferentes silicatos

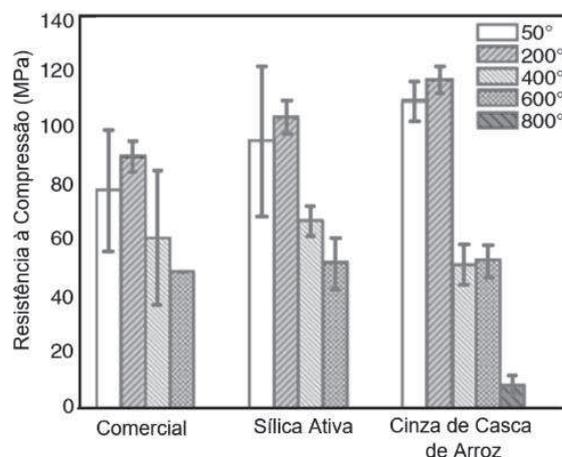


Fonte: adaptado de Bernal et al. (2012)

Os efeitos observados na variação da resistência à compressão podem estar relacionados com as diferenças nas taxas de liberação de silicato nas fases iniciais de polimerização, que no caso da cinza de casca de arroz é mais tardio, resultando no desenvolvendo de resistência ao longo do tempo. (BERNAL et al., 2012).

No estudo realizado por Bernal et al. (2015) foi demonstrado a viabilidade de ativar escórias de alto-forno com ativadores derivados da cinza de casca de arroz, ao produzir geopolímeros com resistência à compressão superiores ao silicato de sódio comercial. Ao avaliar o desempenho mecânico de amostras em condições de elevadas temperaturas, variando a composição do ativador alcalino (silicato de sódio comercial, silicato de sódio residual ou sílica ativa). Todos as combinações apresentaram resistência residual acima de 50 MPa quando expostos até 600°C, porém ao aumentar a temperatura para 800°C, somente a amostra produzida com silicato residual da cinza de casca de arroz conservou resistência mensurável, indicando maior resistência à elevadas temperaturas, como pode ser observado na Figura 16.

Figura 16 - Influência de altas temperaturas na resistência à compressão



Fonte: adaptado de Bernal et al. (2015)

Ao analisar a microestrutura das amostras que foram expostas a altas temperaturas através da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, para a sigla em inglês), Bernal et al. (2015) observaram um comportamento diferente das fases do ligante:

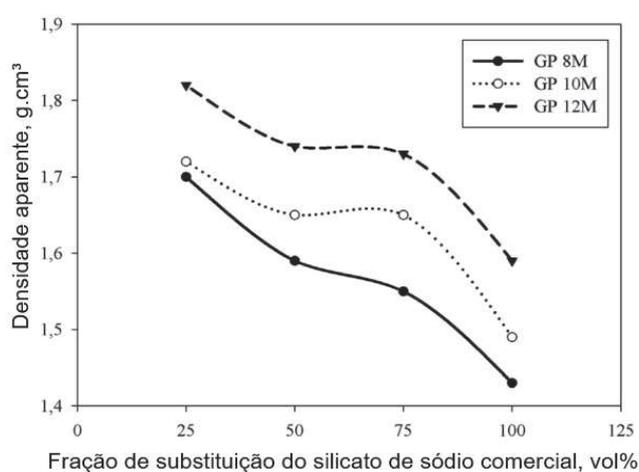
- **Silicato comercial:** Após ser exposta a temperaturas de até 600°C, a amostra apresentou a despolimerização do produto C-A-S-H, promovendo a formação de um produto menos reticulado. Na faixa de 800 e 1000°C, foi observado modificações referentes a degeneração do SiO_4 e o registro do CaO_6 , ambos presentes na wollastonita.
- **Sílica ativa:** Na faixa de 800 e 1000°C também foi observado a formação de wollastonita, entretanto, mais amplo que na pasta ativada com silicato comercial, devido ao menor grau de ordenação da estrutura wollastonita formada a partir da decomposição do gel C-S-H.
- **Cinza de casca de Arroz:** Ao contrario que foi observado com as demais fontes de sílica, neste caso não foram registradas modificações na banda dos tetraedros quando submetido a 200°C. Ao submeter as amostras a 400°C, foi observado uma ligeira mudança na banda dos tetraedros, indicando que a exposição à altas temperadas induziu menos rupturas no C-S-H e é provável que promova a densificação desta fase entre 400 e 600°C.

As modificações da microestrutura, demonstram que pode haver diferenças significativas na nano-porosidade e na composição química do gel C-S-H de acordo

com fonte de sílica utilizado, como consequência da diferença da taxa de liberação do Si no sistema para a polimerização.

No estudo realizado por Kamseu et al. (2017), foi avaliado a influência da substituição do silicato de sódio comercial pelo proveniente da cinza de casca de arroz na densidade da pasta de cimento. Ao realizar a substituição, foi observada a redução na densidade do material com o aumento da substituição, sendo que a substituição de 100% do ativador alcalino resultou em uma diferença significativa na densidade, como pode ser observado na Figura 17.

Figura 17 - Influência na densidade do material



Fonte: adaptado de Kamseu et al. (2017)

Os resultados demonstram a grande vantagem em utilizar silicato de sódio residual derivado da cinza de casca de arroz, além de contribuir com o desenvolvimento sustentável, reutilizando resíduos e reduzindo as emissões de dióxido de carbono. (MELLADO et al., 2014). Entretanto Robayo-Salazar e Gutiérrez (2018) destacam que os silicatos residuais não foram avaliados na ativação de rochas vulcânicas, como é o caso dos vidros vulcânicos.

2.3 Produção de Geopolímeros

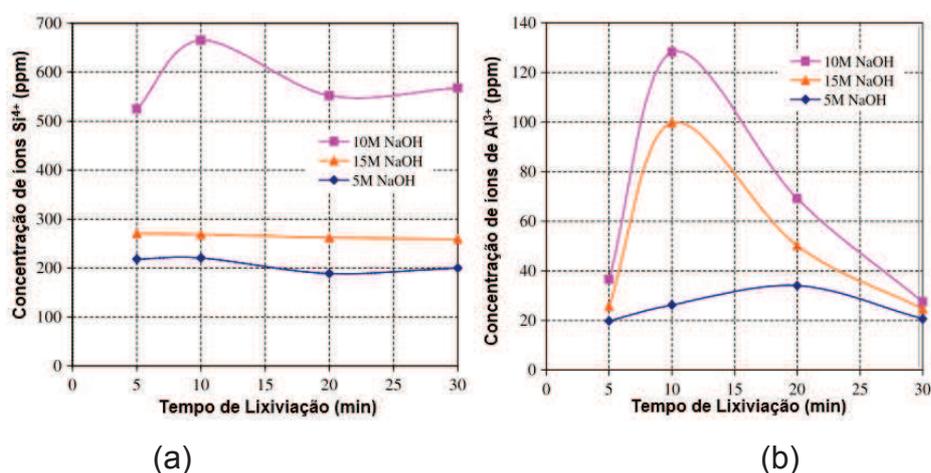
Os materiais ativados por álcalis podem ser produzidos de duas formas: a mistura em uma única parte ou a mistura em duas partes. O método de mistura em uma única parte, consiste em realizar a homogeneização dos materiais sólidos no estado seco (material precursor, hidróxido de sódio e o silicato de sódio) e posteriormente a adição de água, enquanto que o método de mistura em duas partes

consiste em preparar o ativador alcalino (hidróxido de sódio, silicato de sódio e a água) e posteriormente misturar com o material precursor. (PROVIS, 2018).

Para (PROVIS, 2018), o método de mistura em duas partes é o mais utilizado, no entanto o método em uma única parte é o mais viável para a produção em larga escala e de fácil distribuição, tendo em vista a possibilidade de comercialização em sacos deste material como ocorre com o cimento Portland. Destaca-se também, que o método realizado em duas partes apresenta potencial de escalabilidade na indústria de pré-moldados, onde são maiores os controles de qualidade e os cuidados ao manusear produtos químicos.

Outro fator importante no preparo da pasta é o tempo de mistura. No estudo realizado por Rattanasak e Chindaprasirt (2009) foi analisado a quantidade de sílica e alumina dissolvida da cinza volante por diferentes concentrações de NaOH, em três tempos de misturas: 5, 10, 20 e 30 min. Como pode ser observado na Figura 18, os resultados indicaram que o tempo de mistura entre 5 e 10 min é suficiente para que ocorra a lixiviação dos íons de Si^{4+} e Al^{3+} , visto que com o aumento do tempo de mistura para 20 e 30 min, não teve um aumento significativo na concentração desses íons.

Figura 18 - Concentração de íons: (a) Silício; (b) Alumínio



Fonte: adaptado de Rattanasak e Chindaprasirt (2009)

Na pesquisa realizada por Suwan, Fan e Braimah (2016) o preparo da pasta de cimento foi iniciado ao misturar o ativador alcalino e o material precursor por 90 s em baixa velocidade (140 ± 5 rpm), realizando uma parada de 30 s para a retirada do material aderido no misturador, e retomada a mistura por mais 90 s. Os corpos de

prova foram moldados e selados por um plástico filme, com o intuito de evitar a perda de água, e então foi iniciado o procedimento de cura térmica.

Longhi et al. (2016) realizaram o preparo da pasta de cimento em um misturador mecânico por 6 minutos, o material foi moldado em cubos de 20 mm e vibrados por 1 min. As amostras foram curadas a uma temperatura de 50°C e alta umidade (maior que 90%).

A preparação do ativador alcalino realizado por Huseien et al. (2016), consistiu em preparar e manter em repouso por 24h a solução de hidróxido de sódio, após esse período foi acrescentado o silicato de sódio e a solução permaneceu em repouso por mais 24h para ser utilizado. O método adotado por Zhou et al. (2016) para a produção do ativador alcalino, foi homogeneizar o silicato de sódio e o hidróxido de sódio por 5 min, e manter em repouso em temperatura ambiente até o seu uso.

2.4 Cura Térmica

A literatura apresenta pesquisas científicas que se propuseram a estudar a influência das condições de cura nas reações de polimerização, e por consequência, nas propriedades da pasta geopolimérica. A influência do processo de cura é benéfica para a cinética das reações químicas dos geopolímeros. (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014; ROBAYO-SALAZAR; GUTIÉRREZ, 2018; VARGAS et al., 2014).

A utilização dos geopolímeros pode ocorrer em temperatura ambiente, porém o processo de polimerização é lento, além de limitar o desenvolvimento de resistência do material. Para que ocorra a obtenção de produtos de alta resistência, é necessário a cura térmica com temperaturas entre 40 e 95°C. (GÖRHAN; KÜRKLÜ, 2014).

A água presente na mistura, exerce função de meio para que ocorra a hidrólise do material precursor. Posterior a essa fase, a sua remoção do sistema é necessária para que ocorra o desenvolvimento de resistência. A cura térmica auxilia na remoção da água, formando nanoporos descontínuos na matriz e desenvolvendo o comportamento mecânico do material. (KONG; SANJAYAN, 2010).

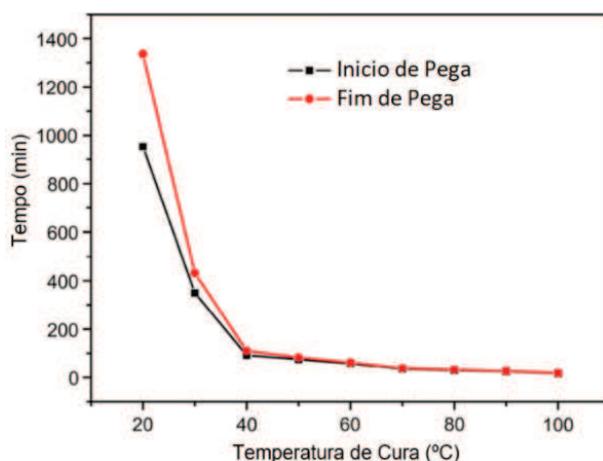
Segundo Walkley et al. (2016) e Oh et al. (2010) com o aumento do tempo da cura térmica e da temperatura, o grau de polimerização é elevado e as ligações cruzadas do C-(N)-A-S-H intensificadas. Entretanto, não está esclarecido os efeitos causados nas propriedades dos geopolímeros. (ALLAHVERDI; KANI, 2013; OH et al., 2010).

As condições de cura desempenham um papel importante no desenvolvimento dos produtos das reações de ativação das cinzas volantes, regendo a formação da micro e nanoestrutura dos materiais. O material curado com umidade relativa superior a 90% gera uma microestrutura densa e compacta, gerando bom desenvolvimento de resistência mecânica ao longo do tempo. Ao realizar a cura em baixa umidade relativa, é gerado um material poroso e granular, resultando em um material mais fraco. (CRIADO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2010).

Outro fator que corrobora com a cura térmica nos geopolímeros é a tendência de reduzir a formação de eflorescência na superfície dos materiais com a realização de cura térmica. Esse comportamento pode ser justificado pelo aumento do grau de polimerização da matriz somado com a interferência na cinética das reações. (TEMUUJIN; VAN RIESSEN; WILLIAMS, 2009). A eflorescência será abordada de forma mais detalhada no item 2.5.

O estudo desenvolvido por Mo et al. (2014) utilizando metacaulim como material precursor, detectou a influência da cura térmica nas reações de polimerização. O aumento da temperatura modificou o tempo de início e término de pega, onde a 20°C o tempo registrado foi de 953 min e 1336 min, respectivamente, enquanto que a 100°C o período necessário foi de apenas 20 min para ambos, como demonstrado na Figura 19.

Figura 19 - Influência da temperatura de cura no tempo de pega

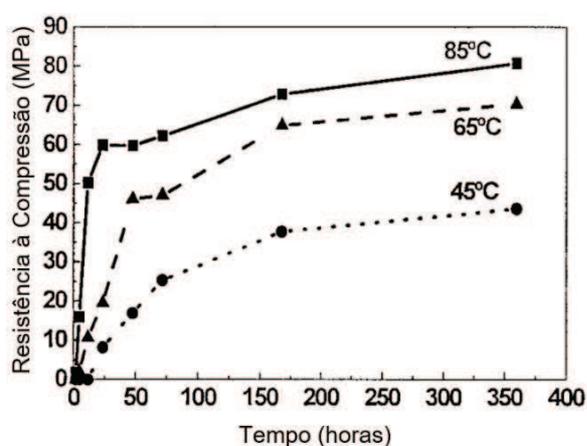


Fonte: adaptado de Mo et al. (2014)

O acréscimo da temperatura e do tempo de cura propicia o aumento no grau de polimerização, resultando no crescimento da resistência à compressão, porém a taxa de crescimento da resistência é mais intensa nos tempos iniciais do processo. O

tempo e a temperatura estão correlacionados, ao analisar a Figura 20, pode-se observar que do aspecto mecânico, uma semana a 65°C ou 24h a 85°C é suficiente para que ocorram as reações de polimerização, tendo em vista que nessas idades ocorre o ponto de inflexão do crescimento da resistência. Os produtos formados acabam cobrindo o material que não reagiu, e por ser denso e compacto dificulta a sua completa dissolução. Esse mecanismo justifica o rápido desenvolvimento de resistência e a posterior estabilização. (PALOMO; ALONSO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2004).

Figura 20 - Taxa de desenvolvimento de resistência



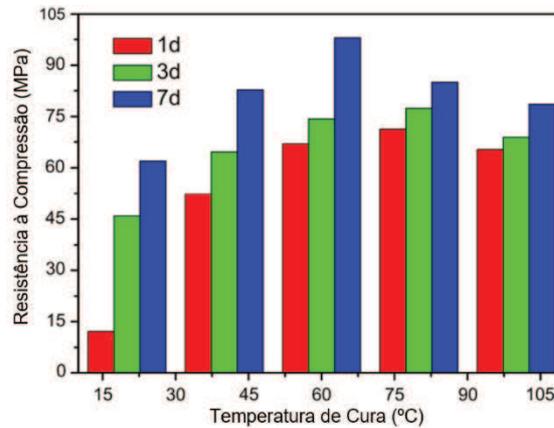
Fonte: adaptado de Palomo, Alonso e Fernández-Jiménez (2004)

Os resultados obtidos por Vargas et al. (2011) comprovaram o efeito da relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{Si}_2\text{O}$, da temperatura de cura e da idade na resistência à compressão dos materiais geopoliméricos. A cura a 80°C durante 24h se mostrou mais eficiente com as cinzas volantes, entretanto em idades mais avançadas, o percentual de ganho de resistência em relação a temperaturas mais baixas (50 ou 65°C) reduziu. Também foi observado a necessidade de o ativador formar o gel de aluminossilicato para que as condições de cura possam atuar no comportamento mecânico.

Mo et al. (2014) e Dias (2012) também analisaram o efeito da temperatura na resistência à compressão, encontrando resultados que indicavam que ao aumentar a temperatura de cura, as amostras apresentavam uma melhora na resistência à compressão. Esse comportamento foi observado até a temperatura de 60°C, em temperaturas superiores, notou-se um decréscimo na resistência, representando um efeito negativo aos corpos de prova. Ao atingir a temperatura de 80°C e 100°C, a cura térmica pode ter causado desidratação e retração excessiva, causando a redução da

resistência das amostras quando comparado aos valores obtidos com a temperatura de 60°C, como pode ser observado na Figura 21.

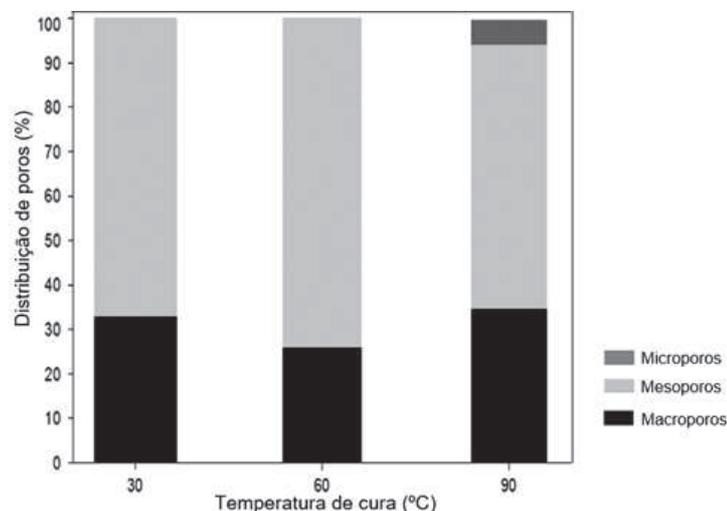
Figura 21 - Influência da temperatura de cura na resistência à compressão



Fonte: adaptado de Mo et al. (2014)

Através de ensaios de microtomografia de raios X, utilizando fontes de luz síncrotron, Provis et al. (2012) sugeriram a influência das condições de cura na formação dos poros e nas propriedades da microestrutura no material endurecido. Muñiz-Villarreal et al. (2011) quantificaram o volume de poros em materiais curados em três temperaturas diferentes, e como pode ser observado na Figura 22, a amostra curada a 60°C apresentou menor quantidade de macroporos e maior concentração de mesoporos, enquanto que as amostras submetidas a 30 e 90°C, apresentaram uma elevada quantidade de macroporos e de materiais que não foram dissolvidos no processo de ativação alcalina.

Figura 22 - Distribuição do tamanho de poros



Fonte: adaptado de Muñiz-Villarreal et al. (2011)

O percentual de material precursor não dissolvido nas amostras de 30, 60 e 90°C foram: 51, 43 e 54% respectivamente. As amostras submetidas a temperaturas de 30 e 90°C, demonstraram ineficiência na dissolução das partículas e na formação de oligômeros, portanto as reações de polimerização não foram estabelecidas adequadamente, resultando em baixa resistência à compressão e elevada porosidade. Segundo Duxson et al. (2005), as partículas do material precursor que não foram completamente dissolvidas acabam gerando defeitos pontuais na microestrutura, que resulta na concentração de tensões e precipitando o seu colapso.

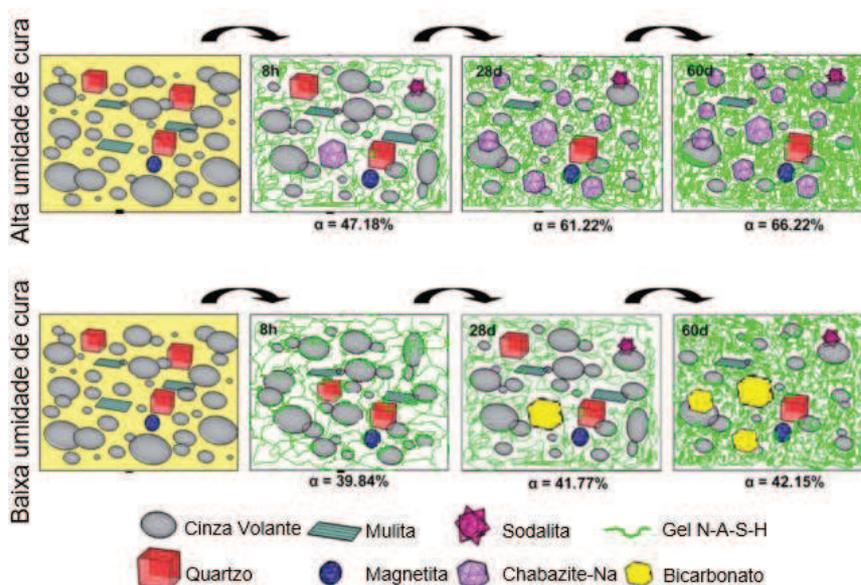
A amostra submetida a cura térmica a 90°C teve menor eficiência ao dissolver o material precursor, devido a rápida reação entre a solução alcalina e a superfície do metacaulim, que formou uma camada de géis de Si^{4+} e Al^{3+} em torno das partículas dificultando a sua dissolução. Em contrapartida, as reações cinéticas a 30°C ocorrem de forma muito lenta, com a taxa de dissolução baixa e retendo água nos poros, impedindo a formação dos géis e da microestrutura, resultando na maior quantidade de macroporos. A técnica de calorimetria e a análise de lixiviação, corroboraram com a investigação da distribuição de poros, para determinar a temperatura de cura ideal em 60°C para a polimerização e o desenvolvimento das propriedades mecânicas. (MUÑIZ-VILLARREAL et al., 2011).

Criado, Fernández-Jiménez e Palomo (2010) propuseram um modelo gráfico para descrever a evolução das fases dos materiais precursores e os produtos formados durante o mecanismo de ativação alcalino em amostras curadas em ambiente de baixa e alta umidade. Ao realizar cura úmida, o material precursor dissolvido reage rapidamente e após 8h é produzido o gel rico em alumínio com predominância de unidades Q4 (4Al) e Q4 (3Al), com o passar do tempo ocorre o aumento gradual de Si, até a relação Si/Al do gel N-A-S-H esteja próximo a 2. A cura realizada em condições de baixa umidade favoreceu a carbonatação inicial, a perda de água e a redução do pH, dissolvendo o material vítreo mais lentamente e formando o gel rico em alumínio com prevalência de unidades de Q4 (4Al) e Q4 (3Al), com relação Si/Al de 1,64 aos 60 dias. A diferença na relação Si/Al alterou as ligações entre o tetraedro de silício e os átomos de alumínio, onde em condições úmidas o tetraedro de silício é cercado por dois ou três átomos e em condições de baixa umidade é cercado por três átomos de alumínio.

Na Figura 23 pode-se observar a ilustração que representa as variações a nível microscópico, tendo o material inicial sendo composto por cinzas volantes, mulita e

magnetita. A ativação alcalina induz a precipitação do gel N-A-S-H, a formação de zeólitas e bicarbonatos alcalinos, após 8h já ocorre a diferença no grau das reações das amostras, tendo na cura úmida reagido 47,18% do material precursor, enquanto na cura seca apenas 39,84%. Aos 60 dias, a amostra curada com alta umidade desenvolveu um sistema denso, compacto e com uma matriz forte, enquanto que a amostra curada em baixa umidade apresentou um grande número de poros e esferas de cinza volante não reagidas. Em ambos os sistemas foram detectados o gel N-A-S-H e as zeólitas, entretanto, na amostra curada com umidade observou a formação de sodalita hidratada e chabazite-Na, enquanto que na amostra curada a seco foi observado bicarbonatos alcalinos e uma pequena quantidade de sodalita. (CRIADO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2010).

Figura 23 - Alterações na microestrutura

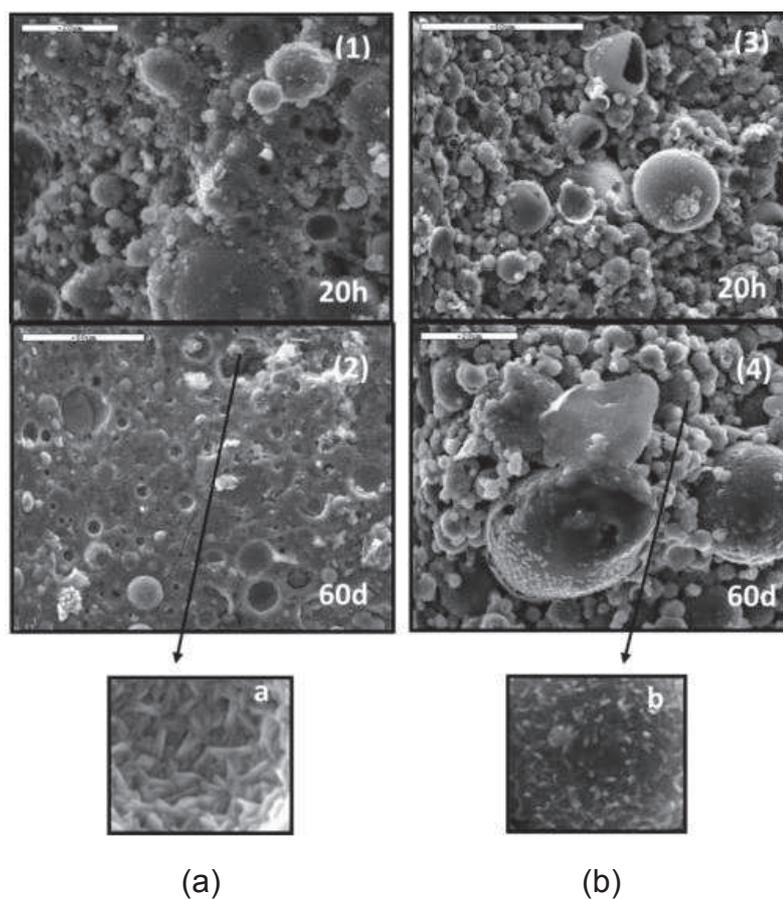


Fonte: adaptado de Criado, Fernández-Jiménez e Palomo (2010)

A Figura 24 exibe as diferenças morfológicas e microestruturais descritas no esquema anterior. Na Figura 24(a) pode-se observar uma matriz porosa, com grau moderado de reações e inúmeras esferas de cinzas volantes intactas após 20h de cura úmida, entretanto ao avançar o tempo de cura, a matriz desenvolveu consistência mecânica e formou pequenos cristais de zeólitas. A Figura 24(b) apresenta a amostra curada a seco, que apresentou uma estrutura muito porosa e pouco compacta, com um elevado número de partículas de cinzas volantes não reagidas, sendo que o tempo de cura pouco alterou o cenário das reações. As condições de cura interferiram na formação de bicarbonatos alcalinos, o que levou o material curado a seco a

desenvolver uma morfologia granular. As alterações na morfologia e microestrutura resultaram em variações na resistência à compressão, fazendo com que as amostras curadas com umidade obtivessem o dobro de resistência à compressão. (CRIADO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2010).

Figura 24 - Diferenças morfológicas e microestruturais: (a) Cura úmida; (b) Cura Seca.

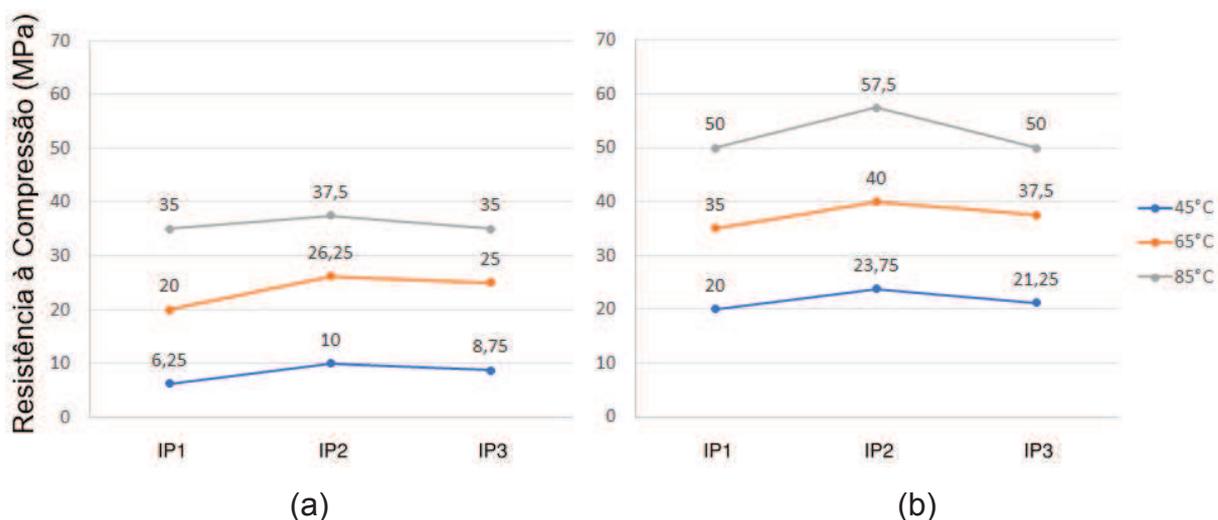


Fonte: adaptado de Criado, Fernández-Jiménez e Palomo (2010)

As amostras que são mantidas em ambiente com umidade relativa do ar acima de 95% antes de realizar a cura térmica, apresentam uma melhora no desempenho, tendo em vista que a cura hidrotérmica previne a formação de microfissuras. (ALLAHVERDI; KANI, 2013; KANI; ALLAHVERDI, 2009; KOMNITSAS; ZAHARAKI; PERDIKATSI, 2009). O estudo realizado por Komnitsas, Zaharaki e Perdikatsis (2009) demonstrou que a realização de pré-cura durante dois dias melhora a resistência à compressão em quase 30%, no entanto, ao expandir o período de pré-cura para 4 dias ou aumentar a temperatura não resultou em uma melhora do desempenho mecânico do material. Entretanto, o estudo conduzido por Kani e

Allahverdi (2009), demonstrou que o aumento do período de pré-cura e da temperatura é benéfico às propriedades de geopolímeros à base de pozolanas naturais, como pode ser observado na Figura 25.

Figura 25 - Efeitos da diferença de temperaturas e de pré-cura: (a) 1 dia; (b) 7 dias



Fonte: adaptado de Kani e Allahverdi (2009)

2.5 Mecanismos de Deterioração

Segundo Vargas et al. (2014) os geopolímeros apresentam propriedades mecânicas, de durabilidade e ambiental satisfatórias, porém dependendo da composição química do ativador alcalino e dos materiais precursores, é observado instabilidade mecânica ao longo do tempo, tendo uma redução da resistência à compressão.

A cristalização dos sais solúveis no interior dos geopolímeros pode se tornar um fator significativo na deterioração das estruturas de concreto. A ocorrência do fenômeno de eflorescência na superfície dos materiais pode ser um indicativo da presença de sais livres no interior da matriz cimentícia com potencial de cristalizar.

O fenômeno descrito como eflorescência se refere a deposição de sais na superfície dos materiais, proveniente da precipitação dos sais solúveis que foram dissolvidos e conduzidos pela água através dos poros até a superfície. Geralmente esta manifestação patológica em materiais cimentícios não está relacionada com problemas estruturais graves, sendo que em um primeiro momento é considerado apenas como um problema estético, porém caso não seja controlado, pode afetar a integridade funcional do material. A eflorescência começa fragilizando a superfície do

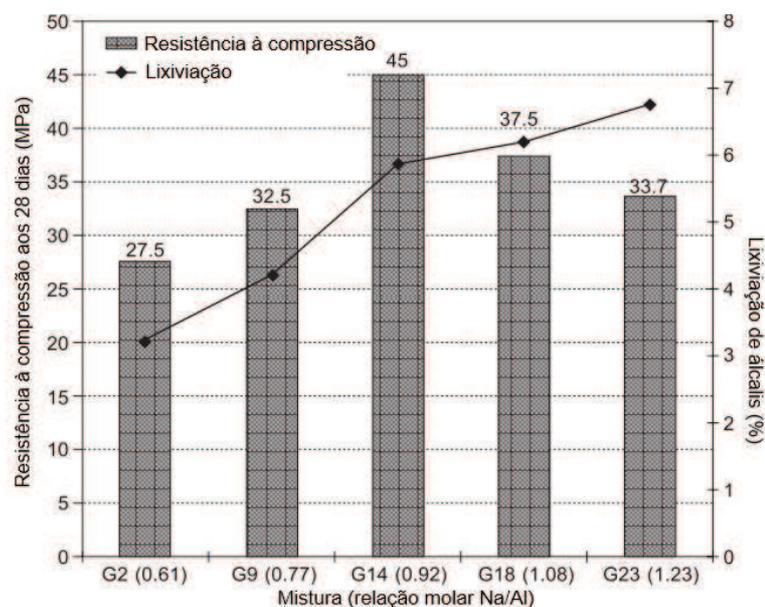
material cimentício, podendo causar deslocamento devido ao aumento das tensões internas proveniente da cristalização dos sais solúveis na parte interna da matriz cimentícia. (ALLAHVERDI et al., 2015).

Segundo Dias (2012) o fenômeno de eflorescência nos geopolímeros está relacionado com a mobilidade dos íons alcalinos (Na^+ ou K^+) em excesso na matriz cimentícia. Para Najafi, Allahverdi e Provis (2012) os ativadores alcalinos com uma relação alta $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ podem resultar na formação da eflorescência, devido à presença do óxido de sódio na mistura sem ter reagido por completo com o material precursor.

Dias (2012) destaca o cuidado necessário para que a relação entre o Al/Na ou Al/K não seja superior a 1, tendo em vista que os cátions alcalinos ficam retidos eletricamente para equilibrar as cargas do tetraedro AlO_4 e os íons em excesso ficam disponíveis para reagir com o CO_2 . Além deste fato, segundo Škvára et al. (2009) a fraca ligação entre os íons de sódio (Na^+) e o alumínio da cadeia Si-O-Al também contribuem para o comportamento de lixiviação observado nos geopolímeros.

Ao analisar a relação Na/Al com a resistência à compressão aos 28 dias e o teor de álcalis lixiviados, Allahverdi et al. (2015) observaram que com o aumento da relação Na/Al ocorre um aumento nos álcalis liberados no processo de lixiviação, e que a relação 0,92 Na/Al apresentou a maior resistência à compressão. A Figura 26 apresenta os resultados obtidos no estudo.

Figura 26 - Influência da Relação Na/Al na Lixiviação de Álcalis



Fonte: adaptado de Allahverdi et al. (2015)

Assim como esses álcalis livres no material podem originar a eflorescência ao reagir com o CO_2 , também podem formar carbonatos hidratados como a thermonatrita e a trona. Estes carbonatos de sódio foram observados como resultado de alguns processos de deterioração química em concretos expostas à atmosfera. (TAMBELLI et al., 2006).

Segundo Prassas, Phalippou e Hench (1984) este comportamento pode ser atribuído a considerável mobilidade do sistema $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$. As deficiências nas ligações Si-O-Si e o grande número de íons de oxigênio sem conexão facilitam a expansão por sorção de H_2O e CO_2 na estrutura do Si-O-Na.

Sargent et al. (2013) observaram a ocorrência de expansão e degradação prematura em algumas amostras de pastas de cimento ativadas por álcalis ao serem submetidas ao teste de molhagem com congelamento e descongelamento, esse comportamento foi relacionado com a formação de Na_2SO_4 . No estudo realizado por Tchakoute et al. (2013b) também foi observado a ocorrência de expansão e fissuração nas amostras a base de cinzas vulcânicas, sendo atribuído a formação de etringita a partir da reação entre anidrita (CaSO_4) e $[\text{Al}(\text{OH})_4]$.

Outro mecanismo de deterioração em meios alcalinos é a reação álcali-sílica, onde ocorre o ataque da sílica amorfa (Si-OH) por íons de hidroxila (OH^-) e ao ocorrer a associação do Na^+ forma um gel altamente higroscópico com capacidade de absorver irreversivelmente grandes quantidades de água, resultando em expansão volumétrica e fissuração da matriz cimentícia. (GLASSER; KATAOKA, 1981; MOON et al., 2013).

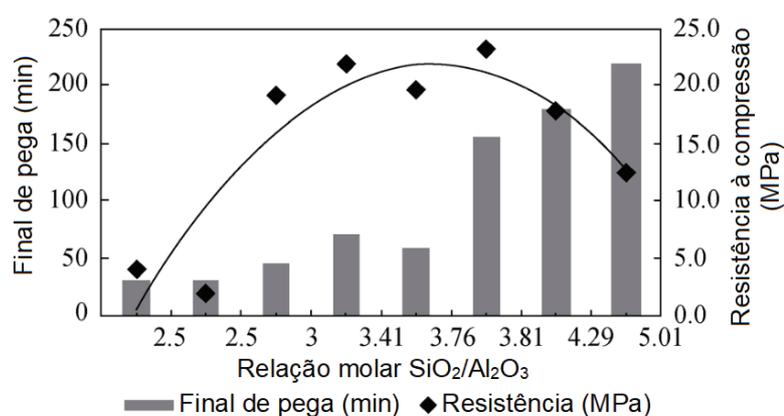
Segundo Glasser e Kataoka (1981), a concentração de hidroxilas no meio e o grau de amorfismo do material são os fatores que irão definir a velocidade com que ocorrerá a reação álcali-sílica. Sendo assim, a elevada reatividade do pó de vidro vulcânico faz com que as reações de expansão ocorram de forma acelerada. No entanto, alguns autores como Mehta e Monteiro (2014), defendem que não irá ocorrer expansão em materiais finamente divididos (abaixo de $75 \mu\text{m}$), pois as tensões geradas seriam dispersas e de baixa intensidade.

A insuficiência de alumina reativa durante o processo de polimerização dos geopolímeros pode desencadear uma série de limitações na durabilidade do material, tanto no desenvolvimento de resistência à compressão, como na resistência à água. Ao substituir alguns íons de Si^{4+} por Al^{3+} na estrutura, ocorre a imobilização dos íons

de Na^- no equilíbrio de carga, reduzindo a tendência de dissolução e lixiviação. (REDDEN; NEITHALATH, 2014).

Segundo Sagoe-Crentsil e Silva (2015), o sistema que é constituído majoritariamente por SiO_2 irá formar silicatos oligoméricos de forma dominante por ter mais espécies de silicatos disponíveis para a condensação e reação. O tempo de pega do material também é alterado, pois a condensação das espécies de silicato é lenta, enquanto que a reação entre $\text{Al}(\text{OH}_4)$ e os silicatos ocorrem de forma mais rápida, como pode ser observado na Figura 27.

Figura 27 - Influência da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na resistência mecânica e na pega



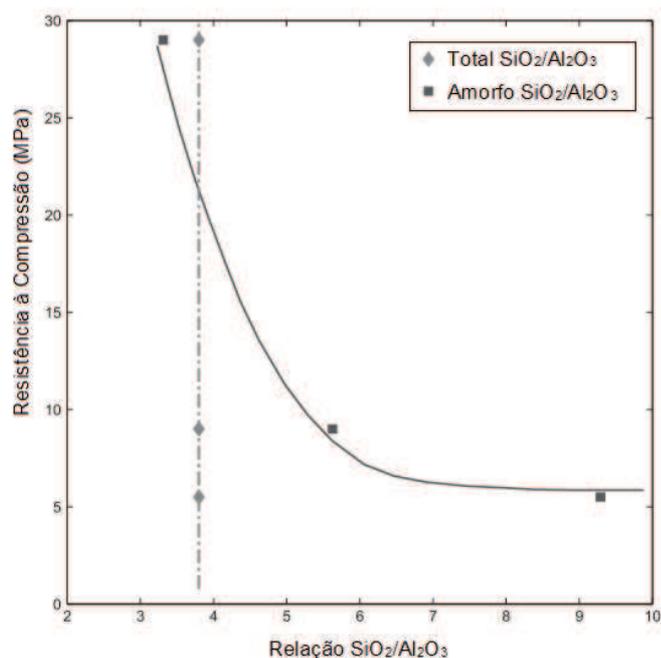
Fonte: adaptado de Sagoe-Crentsil e Silva (2015)

Além da concentração dos íons, a taxa de liberação é um aspecto crítico, pois a rápida liberação de alumínio tende a formar géis com composição e estrutura uniforme, que resultam em características de maior resistência à compressão. Somado a isso, o gel $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ pode evoluir para uma fase zeolítica cristalina ou para uma fase de geopolímero amorfo dependendo da concentração de alumínio e silício na solução. A modificação da extensão, estrutura e composição da rede pode interferir no desenvolvimento de resistência à compressão do material. (TENNAKOON et al., 2016).

Segundo Sagoe-Crentsil e Silva (2015) ocorre um acréscimo de resistência nos materiais ao aumentar a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ até aproximadamente 4, onde a partir daí ocorre novamente a redução da resistência, como pode ser observado na Figura 27. A menor resistência à compressão em sistemas com baixo teor de Al, pode ser atribuído a formação de fases zeolíticas cristalinas, que resultam em uma microestrutura porosa, enquanto a matriz com teor na faixa de 3,5 e 4 apresenta como característica uma fase homogênea e densa.

No entanto, não foi possível observar a influência da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ total (fases cristalinas + amorfas dos elementos de Si e Al) no desenvolvimento de resistência. Contudo, é possível observar a influência da fração amorfa, corroborando que a relação ideal se encontra na relação igual a 3, como pode ser observado na Figura 28. (TENNAKOON et al., 2016).

Figura 28 - Variação da resistência à compressão em função da relação de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ total e de material amorfo



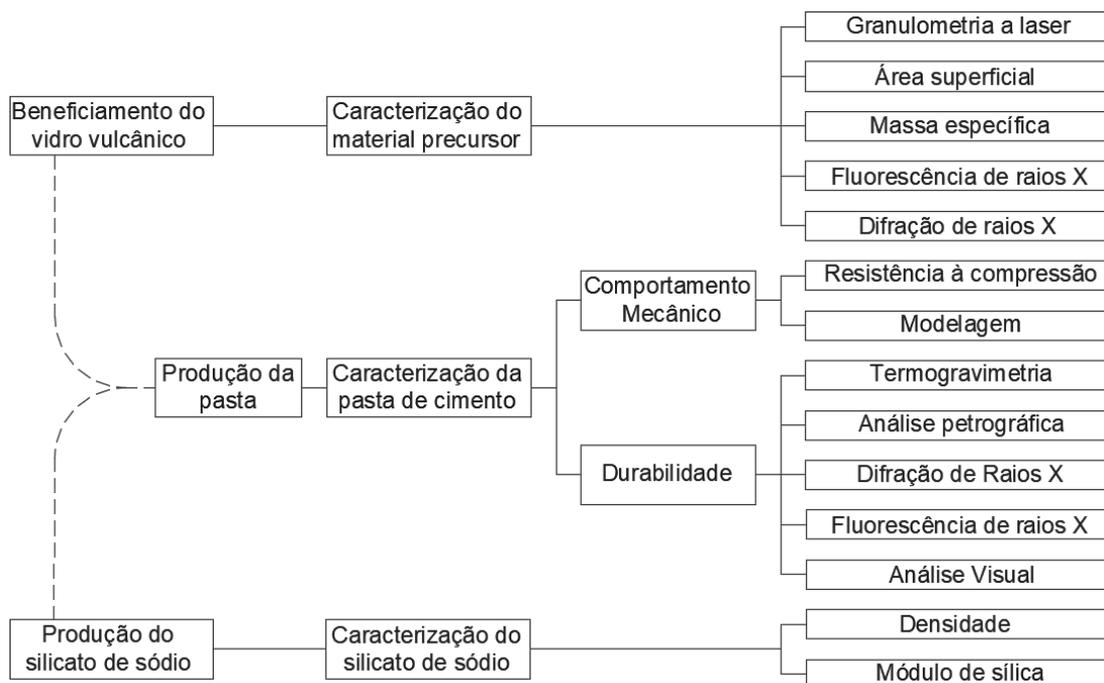
Fonte: adaptado de Tennakoon et al. (2016)

É possível estabelecer um vínculo entre as características de transformação/ estabilidade de fase e resistência, sendo identificado uma razão máxima $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para formar uma fase amorfa estável a longo prazo. As propriedades do material sofrem alterações drásticas ao variar a concentração inicial de Na_2O , SiO_2 ou Al_2O_3 . (SAGOE-CRENTSIL; SILVA, 2015; SILVA; SAGOE-CRENTIL, 2008; TENNAKOON et al., 2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as etapas elaboradas para atingir os objetivos propostos. Na Figura 29 é apresentado o fluxograma das atividades que norteiam o programa experimental para o cumprimento dos objetivos específicos deste trabalho.

Figura 29 - Fluxograma do programa experimental



Fonte: elaborado pelo autor (2019)

3.1 Materiais

Neste item serão apresentados os materiais utilizados na composição dos geopolímeros.

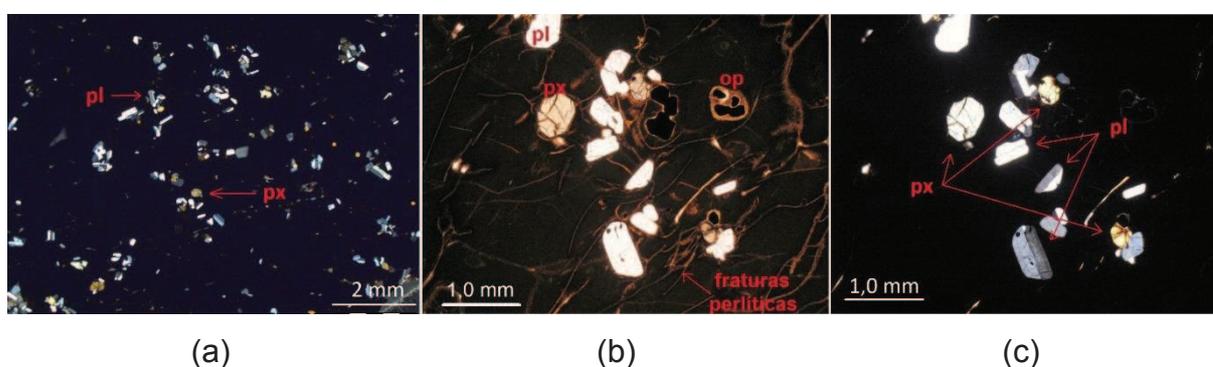
3.1.1 Material Precursor

O principal objeto de pesquisa, relacionado ao material precursor, é o vidro vulcânico, também denominado de forma mais específica como obsidiana. Este material foi coletado em Caxias do Sul - RS, pertencente a formação Várzea do Cedro. A análise petrográfica observou que o exemplar coletado se encontra em estado vítreo, com 80% da matriz sendo composta por material amorfo. Apresentando textura

microporfirítica com microfenocristais de plagioclásio e clinopiroxênio, possivelmente andesina e augita, respectivamente.

Na Figura 30 são identificados os microfenocristais de plagioclásio (pl), clinopiroxênio (px) e minerais opacos (op), esses últimos, podem ser hematita e/ou magnetita. Em geral, são subédricos (bem formados) com grãos finos imersos em vidro, com dimensões inferiores a 0,5 mm. A porção castanho escuro na Figura 30(b), representa a porção de vidro na amostra, apresentando fraturas perlíticas e poucos cristálitos, indicando a ausência de devitrificação na amostra.

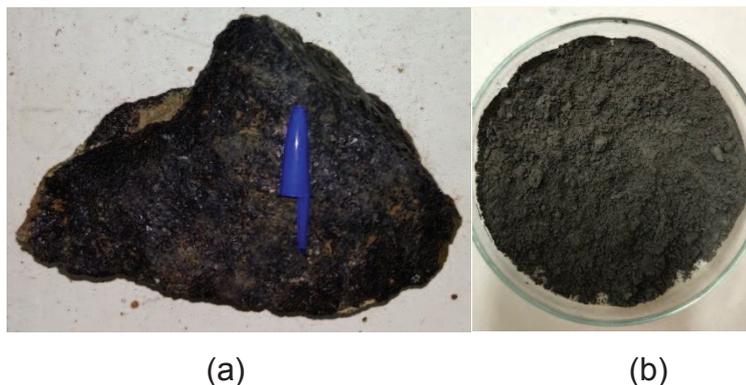
Figura 30 - Análise petrográfica



Fonte: adaptado de Staudt et al. (2017)

O beneficiamento da rocha consistiu no processo de cominuição, iniciando pelo triturador mandíbula e logo em seguida removido a umidade da rocha em estufa para submeter ao moinho de bolas horizontal com rotação aproximada de 50 rpm. Esta etapa foi realizada em lotes de 3 kg de material, devido ao limite do jarro cerâmico de 7,5 dm³, que também acomodava 1,5 kg de esferas de alumina de 20 mm e 1,5 kg de esferas de 10 mm. O tempo de moagem não foi fixado, sendo o controle realizado pela dimensão máxima das partículas passantes na peneira 200 (0,074 mm), tendo o material grosseiro retornando para o moinho de bolas. Na Figura 31(a) pode-se observar a rocha em estado natural de coleta e na Figura 31(b) o material precursor, após o processo de beneficiamento.

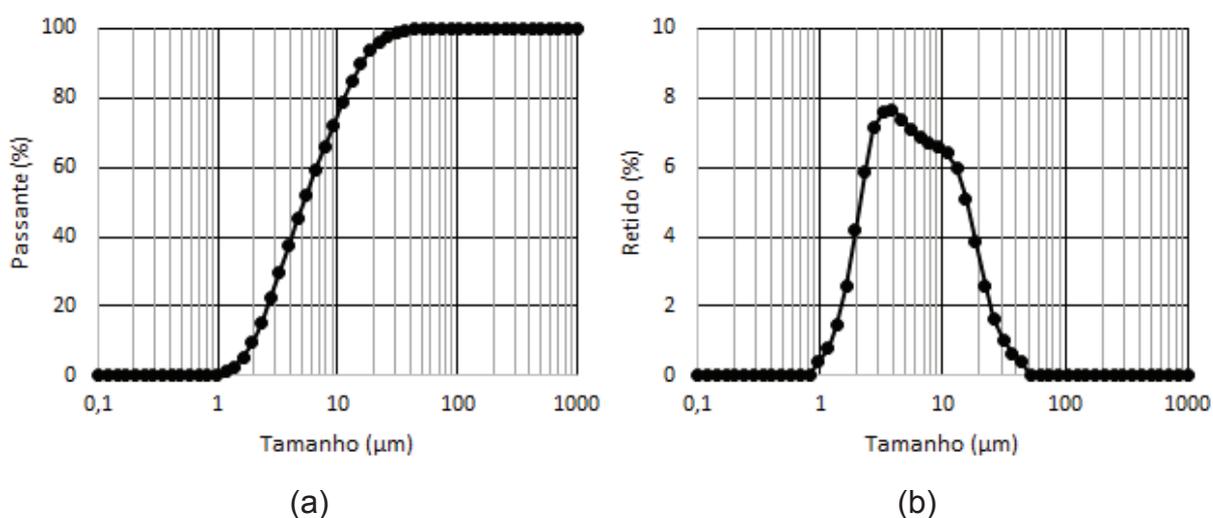
Figura 31 - Vidro vulcânico: (a) Bruto; (b) Beneficiado



Fonte: elaborado pelo autor (2019)

A caracterização física do material precursor foi realizada no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos. A curva granulométrica do material precursor foi determinada através do ensaio de granulometria a laser, utilizando a técnica de difração de luz laser com o analisador de partículas da marca Microtrac S3500, seguindo a Norma ISO 13320:2009. O ensaio foi realizado por via úmida, utilizando como dispersante de partículas o hexametáfosfato de sódio (NaPO_3)₆, ultrassom externo (100W por 120s) e ultrassom interno (40W por 300s). Na Figura 32 é apresentada a curva de distribuição granulométrica e o histograma dos diâmetros das partículas do vidro vulcânico.

Figura 32 - Distribuição granulométrica: (a) Curva; (b) Histograma



Fonte: elaborado pelo autor (2019)

A determinação da área superficial das partículas de cimento sucedeu pelo método BET (Braunauer, Emmet e Teller), que consiste em analisar a adsorção de nitrogênio, utilizando o equipamento TriStar II PLUS da Micromeritics. A preparação da amostra ocorreu com a secagem em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ e posteriormente a amostra foi submetida ao equipamento VacPrep 061, também da Micromeritics, para o aquecimento (105°C) e evacuação.

A massa específica da amostra foi determinada através do picnômetro a gás Hélio da marca Micromeritics, modelo AccuPyc II 1340. O material em análise é inserido dentro de um recipiente metálico e fechado com uma tampa porosa, o gás Hélio é inserido no recipiente, e com base no volume de ar presente no cilindro de ensaio e a massa, é determinado a massa específica do material.

Os resultados de ambos os ensaios estão expostos na Tabela 5 resumo do ensaio de granulometria.

Tabela 5 - Características físicas do vidro vulcânico

Característica	Vidro Vulcânico	
Área Superficial (cm^2/g)	163803 \pm 3090	
Massa Específica (g/cm^3)	2,4614	
	D10	1,984
Análise Granulométrica (μm)	D50	5,22
	D90	15,67
	DMédio	6,79

Fonte: elaborado pelo autor (2019)

A determinação semiquantitativa dos elementos que constituem o vidro vulcânico foi realizado por espectroscopia de fluorescência de raios X no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná, no Anexo A se encontra o certificado da análise. A composição química do vidro vulcânico encontra-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição química do material precursor

Elementos (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	P.F	Total
Vidro Vulcânico	63,4	12,9	8,2	4,1	2,5	3,1	1,3	1,3	1,2	0,5	-	2,49	99,79

Fonte: elaborado pelo autor (2019)

O vidro vulcânico em análise apresentou perda ao fogo de 2,49%. A Tabela 7 apresenta o valor de perda ao fogo de diferentes cinzas vulcânicas, onde também é

observado o ganho de massa no aquecimento do material até 1000°C, que pode estar relacionado com a sua oxidação. (FIRDOUS; STEPHAN; YANKWA DJOBO, 2018).

Tabela 7- Perda ao fogo de cinzas vulcânicas, obtida em diferentes estudos

Material	Perda de massa (%)	Autor
Cinza Vulcânica	0,7	(DJOBO et al., 2016a)
Cinza Vulcânica	<1	(LEMOUGNA et al., 2014)
Cinza Vulcânica	-0,6	(LEMOUGNA; MACKENZIE; MELO, 2011)
Cinza Vulcânica	1,1 e 9,3	(TCHAKOUTE et al., 2013a)
Pozolana Natural	1,32	(MOON et al., 2014)
Pozolanas Naturais	1,8 a 10,3	(BONDAR et al., 2011a)
Tufo Vulcânico	2,1	(ALLAHVERDI; MEHRPOUR; KANI, 2008)
Tufo Vulcânico	5	(ALMALKAWI; HAMADNA; SOROUSHIAN, 2017)
Tufo Vulcânico	3,9	(YADOLLAHI; BENLI; DEMIRBOGA, 2015)
Vidro Vulcânico	3,3	(KOPPE et al., 2017)

Fonte: elaborado pelo autor com base nos estudos citados na tabela (2019)

A análise termogravimétrica do vidro vulcânico apontou perda de massa de 4,77% na faixa de 25 - 600°C, similar ao valor de 6% apresentado por Tchakouté et al. (2015). Essa variação de massa, estaria relacionada com a perda de água presente nos grupos de hidroxilas de silício $[\text{Si}(\text{OH})_4]$, indicando a presença de argilominerais (moscovita). A elevada área superficial do vidro vulcânico de 16,4 m²/g, comparável com o valor de 15,7 m²/g registrado na amostra de cinza vulcânica avaliada por Tchakouté et al. (2015), também seria um prenúncio da presença de pequenas partículas de argilominerais (moscovita).

3.1.2 Ativador Alcalino

Os ativadores alcalinos utilizados são constituídos por hidróxido de sódio P.A da marca Êxodo Científica com pureza mínima de 97%, silicato de sódio residual e água. A sua preparação se deu através da homogeneização da água com o silicato de sódio residual por 30 segundos, para então acrescentar o hidróxido de sódio e homogeneizar por mais 60 segundos. Após esse procedimento, o recipiente foi vedado com plástico filme e mantido em repouso por 24h em temperatura controlada (23°C ± 2).

O silicato de sódio residual foi produzido a partir do coproduto da geração de energia em forno de leito fluidizado com a queima de biomassa. A cinza de casca de

arroz (CCA) é gerada na cidade de Alegrete-RS e comercializada para o setor da construção civil como cinza de sílica de arroz, visando a sua utilização como adição pozolânica no concreto. Segundo Silva (2017), o município gerou na safra 2014/2015 19.839 toneladas de cinza de casca de arroz.

A CCA vem sendo estudada pelo GMat - Grupo de Pesquisa em Materiais e Reciclagem, e foi caracterizada por Fedumenti (2013) no LCVMat – UNISINOS, onde o material apresentou diâmetro médio de 6,22 μm e massa específica de 2,12 g/cm^3 . A caracterização química ocorreu através da técnica de fluorescência de raios X, utilizando padrão secundário. A composição química é exposta na Tabela 8.

Tabela 8 - Composição química da cinza de casca de arroz

Elementos (%)	SiO ₂	K ₂ O	SO ₃	Cl	KaO	MnO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₆	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	P.F	Total
Cinza de casca de arroz	94,99	1,01	0,57	0,43	0,33	0,2	0,18	0,1	0,06	0,01	0,01	2,12	100,01

Fonte: adaptado de Fedumenti (2013)

A lixiviação da sílica a partir da CCA ocorreu em laboratório, adaptando o método descrito por Kamath e Proctor (1998). A CCA foi adicionada em um recipiente com solução de NaOH e homogeneizado por agitação durante 5min, após esse período foi mantido em repouso por 72h em estufa a 60°C. O carbono presente na CCA não foi removido pelo processo de filtragem descrito no método original, assim as impurezas foram incorporadas ao silicato de sódio residual, sem gerar resíduos na sua produção. A dosagem de produção do silicato encontra-se descrito na Tabela 9.

Tabela 9 - Dosagem teórica do silicato de sódio residual

Água (g)	100
NaOH (g)	27,43
CCA (g)	75,9
Na ₂ O (%)	10,45
SiO ₂ (%)	35,46
Relação SiO ₂ /Na ₂ O	3,39
Sólidos Totais (%)	47,78
Umidade (%)	52,22
Molaridade (mol)	12

Fonte: elaborado pelo autor (2019)

O módulo de sílica real do silicato de sódio residual foi calculado a partir da relação entre o teor de sílica determinado pelo método descrito na NBR 12674 (ABNT, 1992) e o teor de óxido de sódio, determinado a partir do método adaptado da NBR

12675 (ABNT, 1992). As modificações na metodologia se deram devido a coloração preta do silicato, sendo necessário reduzir a massa da amostra (0,5 a 0,8g para 0,2g) e dissolver em 100 mL de água, para que o indicador púrpura de bromocresol fosse visível na titulação. Os resultados da caracterização encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 - Caracterização do silicato de sódio residual

Teor de Na ₂ O (%)	10,85
Teor de SiO ₂ (%)	32,93
Módulo de Sílica	3,03

Fonte: elaborado pelo autor (2019)

3.2 Comportamento Mecânico

A metodologia elaborada para determinar o comportamento da pasta geopolimérica será descrita neste item, sendo abordado a preparação dos corpos de prova, os procedimentos de cura térmica e ensaio de compressão.

3.2.1 Planejamento de Experimentos

Os fatores de controle e os seus respectivos níveis apresentados na Tabela 11, foram estabelecidos de acordo com o comportamento dos geopolímeros descritos na literatura, principalmente nos casos onde foram utilizados vidros vulcânicos como material precursor, como no trabalho de Conceição (2016).

Tabela 11 - Fatores de controle

Fatores	Nível				
	N1	N2	N3	N4	N5
Módulo de Sílica	0	0,5	1	1,5	2
Molaridade	4	6	8	10	12
Cura Térmica (°C)	20	40	60	80	100
Solução/Aglomerante	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65
Idade	1	7	28	63	91

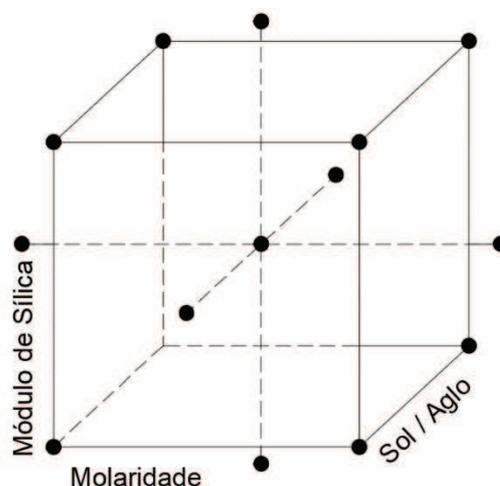
Fonte: elaborado pelo autor (2019)

Para viabilizar a execução do programa experimental proposto, foi necessário aplicar o método estatístico de fracionamento de experimentos para reduzir o número de combinações. Dal Molin, Kulakowski e Ribeiro (2005) afirmam que realizar o projeto

fatorial fracionado possibilita a redução dos números de corpos de prova, preservando a confiabilidade obtida em um projeto fatorial completo.

Para realizar o fracionamento do experimento, deve-se selecionar combinações específicas na matriz, caracterizadas pela sua localização como observado na Figura 33. Os pontos do cubo possibilitam estimar em termos lineares e de interações entre os fatores, enquanto que os pontos da estrela permitem estimar os efeitos quadráticos puros, e os pontos centrais são utilizados para estimar a variabilidade do erro experimental. Destaca-se que mesmo com o programa experimental fracionado, é possível gerar informações capazes de modelar respostas, como a interação de dois ou mais fatores, podendo avaliar a variância do experimento através dos pontos centrais. (DAL MOLIN; KULAKOWSKI; RIBEIRO, 2005). A Figura 33 apresenta uma representação simplificado do fracionamento, apresentando apenas os fatores do módulo de sílica, da molaridade e da relação solução/aglomerante, tendo em vista a impossibilidade de gerar a representação gráfica dos cinco fatores.

Figura 33 - Representação Esquemática do Modelo Estatístico



Fonte: elaborado pelo autor (2019)

Hoffmann (2001) utilizou o fracionamento de experimentos em sua pesquisa, onde apresentava um projeto 5^4 (quatro fatores com cinco níveis cada), reduzindo o seu programa experimental de 625 combinações para apenas 42. O projeto experimental fracionado selecionou os pontos do cubo, o ponto central e repetiu duas vezes os pontos da estrela para aumentar a confiabilidade dos dados.

A metodologia adotada no fracionamento deste programa experimental é similar, onde foram selecionados os pontos do cubo e da estrela, além de quatro repetições do ponto central, sendo moldadas em sequência aleatória. As combinações estão descritas na Tabela 12.

Tabela 12 - Combinações adotadas no fracionamento de experimentos

Traço	Ms	Mol	S/Agl	Temp	Pontos no Projeto
1	0,5	6	0,50	40	Cubo
2	0,5	6	0,50	80	Cubo
3	0,5	6	0,60	40	Cubo
4	0,5	6	0,60	80	Cubo
5	0,5	10	0,50	40	Cubo
6	0,5	10	0,50	80	Cubo
7	0,5	10	0,60	40	Cubo
8	0,5	10	0,60	80	Cubo
9	1,5	6	0,50	40	Cubo
10	1,5	6	0,50	80	Cubo
11	1,5	6	0,60	40	Cubo
12	1,5	6	0,60	80	Cubo
13	1,5	10	0,50	40	Cubo
14	1,5	10	0,50	80	Cubo
15	1,5	10	0,60	40	Cubo
16	1,5	10	0,60	80	Cubo
17	1	8	0,55	100	Estrela
18	1	8	0,55	20	Estrela
19	1	8	0,45	60	Estrela
20	1	8	0,65	60	Estrela
21	1	4	0,55	60	Estrela
22	1	12	0,55	60	Estrela
23	0	8	0,55	60	Estrela
24	2	8	0,55	60	Estrela
25	1	8	0,55	60	Central
26	1	8	0,55	60	Central
27	1	8	0,55	60	Central
28	1	8	0,55	60	Central

Fonte: elaborado pelo autor (2019)

A composição detalhada dos traços analisados, juntamente com as relações entre SiO_2 , Na_2O e Al_2O_3 na Tabela 13. A relação água/precursor considera a fração de água presente no hidróxido de sódio (22,5%) e no silicato de sódio (52,2%).

Tabela 13 - Composição dos traços analisados

Traço	Composição				Relações				
	Vidro Vulcânico (g)	Água (g)	Hidróxido de Sódio (g)	Silicato de Sódio (g)	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{Na_2O}{SiO_2}$	$\frac{SiO_2}{Na_2O}$	Água Precursor
1	280	31,35	48,60	60,05	5,46	1,46	0,27	3,73	0,26
2	280	31,35	48,60	60,05	5,46	1,46	0,27	3,73	0,26
3	280	37,62	58,32	72,06	5,56	1,71	0,31	3,26	0,32
4	280	37,62	58,32	72,06	5,56	1,71	0,31	3,26	0,32
5	280	7,64	59,21	73,15	5,57	1,73	0,31	3,23	0,21
6	280	7,64	59,21	73,15	5,57	1,73	0,31	3,23	0,21
7	280	9,17	71,05	87,78	5,71	2,02	0,35	2,82	0,25
8	280	9,17	71,05	87,78	5,71	2,02	0,35	2,82	0,25
9	280	42,95	14,79	82,26	5,66	0,80	0,14	7,04	0,32
10	280	42,95	14,79	82,26	5,66	0,80	0,14	7,04	0,32
11	280	51,54	17,75	98,71	5,80	0,92	0,16	6,34	0,38
12	280	51,54	17,75	98,71	5,80	0,92	0,16	6,34	0,38
13	280	11,38	19,61	109,01	5,90	0,99	0,17	5,98	0,26
14	280	11,38	19,61	109,01	5,90	0,99	0,17	5,98	0,26
15	280	13,66	23,53	130,81	6,09	1,14	0,19	5,37	0,31
16	280	13,66	23,53	130,81	6,09	1,14	0,19	5,37	0,31
17	280	25,16	32,49	96,35	5,78	1,22	0,21	4,72	0,30
18	280	43,25	27,93	82,82	5,66	1,09	0,19	5,21	0,33
19	280	20,58	26,59	78,83	5,63	1,05	0,19	5,38	0,24
20	280	43,25	27,93	82,82	5,66	1,09	0,19	5,21	0,33
21	280	43,25	27,93	82,82	5,66	1,09	0,19	5,21	0,33
22	280	43,25	27,93	82,82	5,66	1,09	0,19	5,21	0,33
23	280	43,25	27,93	82,82	5,66	1,09	0,19	5,21	0,33
24	280	43,25	27,93	82,82	5,66	1,09	0,19	5,21	0,33
25	280	43,25	27,93	82,82	5,66	1,09	0,19	5,21	0,33
26	280	43,25	27,93	82,82	5,66	1,09	0,19	5,21	0,33
27	280	43,25	27,93	82,82	5,66	1,09	0,19	5,21	0,33
28	280	43,25	27,93	82,82	5,66	1,09	0,19	5,21	0,33

Fonte: elaborado pelo autor (2019)

3.2.2 Preparação das Amostras

O procedimento de preparo da pasta de cimento geopolimérica teve início ao aquecer o ativador alcalino até a temperatura de 80°C, para diminuir a viscosidade e melhora da trabalhabilidade de mistura. Então o material precursor e o ativador foram homogeneizados em um misturador mecânico de alta rotação (10.000 rpm) por 10 minutos, então a pasta era moldada em cilindros de 20x40 mm confeccionados em CPVC (policloreto de vinila clorado), para suportarem as temperaturas da cura térmica. Apenas o traço 7 (Tabela 12) não foi possível moldar, devido ao endurecimento instantâneo, inviabilizando a homogeneização e moldagem.

A cura térmica foi realizada em duas etapas: cura úmida e cura seca. Após a moldagem, as formas foram vedadas por plástico filme e submetidas a cura

hidrotérmica em uma câmara selada com água e temperatura por 6 horas. Posteriormente a primeira etapa, as amostras eram desmoldadas e submetidas a cura seca por mais 18 horas. Finalizando o procedimento de preparo, as amostras foram mantidas em repouso em sala climatizada com temperatura controlada em $23^{\circ}\text{C} \pm 2$ até a idade de ruptura.

3.2.3 Ensaio de Resistência à Compressão

Foram submetidos ao ensaio de compressão 3 amostras de cada combinação, referente a cada idade estabelecida no planejamento de experimentos. Os corpos de prova foram retificados no torno mecânico paralelo universal, marca NARDINI – Modelo ND – 220 GOLD com rotação em 1180 rpm, afim de tornar suas faces paralelas para evitar qualquer eventual concentração de cargas na amostra.

O ensaio de resistência à compressão foi realizado em uma prensa EMIC DL 2000, com capacidade de carga de 2000 kgf, com erro menor que 0,5% e com velocidade de deslocamento da prensa igual a 1,2 mm/min. Entretanto, por ter extrapolado a carga máxima da prensa e por problemas técnicos, foi necessário a utilização de outras duas prensas: MTS Landmark e EMIC PCE 100. A utilização de 3 prensas pode ter gerado um erro nos resultados de resistência à compressão, embora todos os equipamentos estivessem calibrados e com selo do INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia).

3.3 Modelagem

A modelagem estatística foi realizada com base na metodologia de superfície de resposta, que consiste em uma coletânea de técnicas matemáticas e estatísticas para modelar e analisar problemas cuja a resposta é influenciada por vários fatores. (MONTGOMERY, 2012).

Geralmente a relação entre a resposta e as variáveis independentes é desconhecida, sendo necessário encontrar uma aproximação adequada para satisfazer a relação. Para isso, é modelado uma função linear de primeira ordem, como apresentado na Equação 1.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \epsilon \quad (1)$$

Caso o sistema apresente curvatura, deve-se utilizar um polinômio de grau mais elevado, como o modelo de segunda ordem, representado na Equação 2.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (2)$$

Segundo Montgomery (2012), quase todas as superfícies de respostas utilizam um ou ambos os modelos supracitados. Destacando que para regiões relativamente pequenas eles normalmente funcionam bem, entretanto, é improvável que um modelo polinomial seja uma aproximação razoável de todo o espaço das variáveis.

O método dos mínimos quadrados é tipicamente utilizado para estimar os coeficientes dos polinômios de aproximação. Caso a superfície ajustada for uma aproximação adequada da função verdadeira, então a análise será aproximadamente equivalente ao sistema real.

As superfícies de respostas foram geradas com auxílio dos programas R e RStudio. No Apêndice A são apresentados os comandos utilizados.

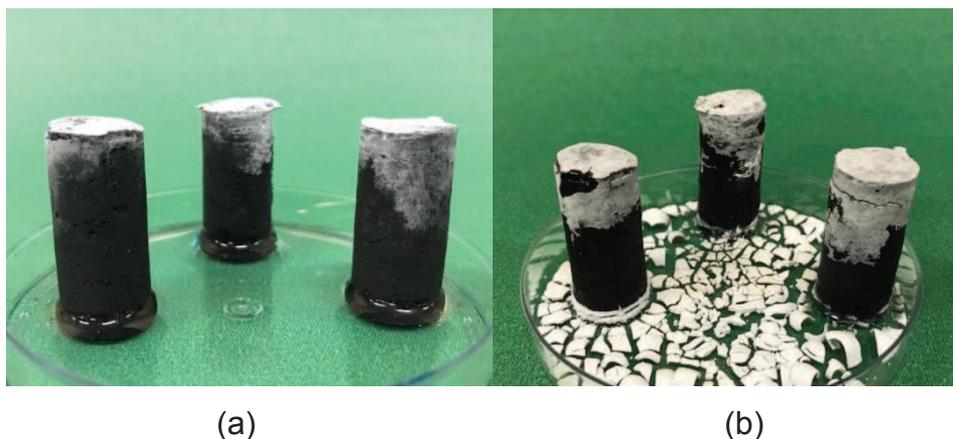
3.4 Durabilidade

O método adotado neste trabalho para analisar o comportamento das amostras em contato com a água foi adaptado de Zhang et al. (2014), que tinha como objetivo verificar a formação de eflorescência. As amostras submetidas ao ensaio foram confeccionadas seguindo a mesma metodologia descrita no item 3.2.2.

O ensaio consiste em posicionar as amostras com idade de 84 dias em contato com uma lâmina de água que equivale a 40% da massa dos corpos de prova, durante um período de 7 dias. O procedimento foi realizado em ambiente com temperatura controlada ($23^{\circ}\text{C} \pm 2$), sendo necessário repor diariamente a água evaporada. Na Figura 34(a) pode-se observar a condição inicial e na Figura 34(b) a condição final de ensaio. Após o período em contato com a água, as amostras foram mantidas em repouso por 6 dias para a evaporação da água. Após esse procedimento, os traços foram classificados visualmente em categorias de acordo com a degradação:

- Sem degradação
- Degradação moderada
- Degradação total

Figura 34 - Ensaio de durabilidade: (a) Condição inicial; (b) Condição final



Fonte: elaborado pelo autor (2019)

Para analisar a origem do mecanismo de deterioração, foi isolado o fator material precursor, ao moldar o traço central substituindo o vidro vulcânico por cinza volante, e o silicato de sódio, ao moldar o traço central substituindo o silicato residual pelo comercial e uma quarta combinação entre a cinza volante e o silicato de sódio comercial, conforme descrito na Tabela 14.

Tabela 14 - Combinações para analisar a origem do mecanismo de deterioração

Ms	Mol	S/Agl	Temp	Material Precursor	Silicato de Sódio
1	8	0,55	60	Vidro vulcânico	Silicato residual
1	8	0,55	60	Vidro vulcânico	Silicato comercial
1	8	0,55	60	Cinza volante	Silicato residual
1	8	0,55	60	Cinza volante	Silicato comercial

Fonte: elaborado pelo autor (2019)

A cinza volante utilizada apresenta área superficial de $7785 \pm 13 \text{ cm}^2/\text{g}$ e massa específica de $2,0256 \text{ g/cm}^3$. A granulometria do material apresenta D10 - $8,86 \text{ }\mu\text{m}$, D50 $32,50 \text{ }\mu\text{m}$ - D90 $60,35 \text{ }\mu\text{m}$ - Dmédio $32,63 \text{ }\mu\text{m}$. A composição química é majoritariamente dióxido de silício (66,6%), óxido de alumínio (21,6%) e óxido de ferro (7,7%). Já o silicato de sódio comercial (puro) foi produzido pela Dinâmica Química Contemporânea Ltda., sendo constituído por 63% de SiO_2 e 18% de Na_2O .

Após a comparação entre as combinações, foram selecionados 2 traços que apresentassem comportamento de deterioração distinto (sem degradação e degradação total), para a realização de ensaios complementares. Para cada traço, foram coletadas amostras que estiveram em contato com a água e outra que esteve em condição controlada de laboratório (68% UR).

Com base nessas amostras, foi realizada a análise petrográfica em lâminas delgadas preparadas a partir de amostras impregnadas com resina epóxi curadas a 40°C e posteriormente laminadas sem a presença de água. As lâminas foram analisadas em um microscópio óptico da marca ZEISS, modelo AX10.

As amostras passaram por um processo de moagem em grau de ágata, para se atingir uma granulometria abaixo de 44 µm, e submetidas aos ensaios de: análise termogravimétrica, difração de raios X e fluorescência de raios X.

A análise termogravimétrica é uma técnica utilizada para analisar a variação de massa em decorrência do aumento de temperatura, viabilizando observar as decomposições na amostra, como processos de desidratação, decomposição, entre outros. O ensaio foi realizado no LCVMat – UNISINOS utilizando um sistema de análises térmicas modelo RB-3000-20 em condições de atmosfera inerte (nitrogênio), com intervalo de temperatura de 25 a 700°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.

O ensaio de difração de raios-X (DRX) foi realizada em um difratograma da marca PANalytical modelo EMPYREAN, enquanto que o ensaio de fluorescência de raios-x (FRX) foi realizado em um analisador da marca PANalytical modelo Epsilon 1. Ambos os ensaios foram realizados no itt Fóssil - Instituto Tecnológico de Micropaleontologia da Unisinos.

4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados referentes as reações químicas, o comportamento mecânico e de durabilidade das amostras de pasta de cimento, além de apresentar o modelo matemático que descreve o comportamento mecânico do material.

4.1 Comportamento Mecânico

A Tabela 15 apresenta os valores obtidos no ensaio de resistência à compressão das amostras nas 5 idades analisadas, apresentando a resistência média, o desvio padrão e o coeficiente de variação.

As pastas de cimento apresentaram comportamento mecânico compatível com a ampla variedade de funções atribuídas ao cimento Portland na construção civil. O melhor desempenho foi obtido pela combinação 6 aos 28 dias, com resistência média de 131,6 MPa e máxima de 181,8 MPa, embora tenha apresentado elevado desvio padrão. Este traço foi composto pelo ativador alcalino com módulo de sílica 0,5 e molaridade 10 mol, com relação solução/aglomerante de 0,5 e temperatura de cura em 80°C.

Essa resistência à compressão é superior aos valores obtidos com cinzas vulcânicas e pozolanas naturais quando utilizados como material precursor, conforme apresentado na Tabela 4. No entanto, foi observado uma ampla variedade de resistências entre as combinações em análise, com algumas amostras não desenvolvendo resistência com o passar do tempo e outras com queda de resistência ao longo do tempo.

Tabela 15 - Resistência à Compressão

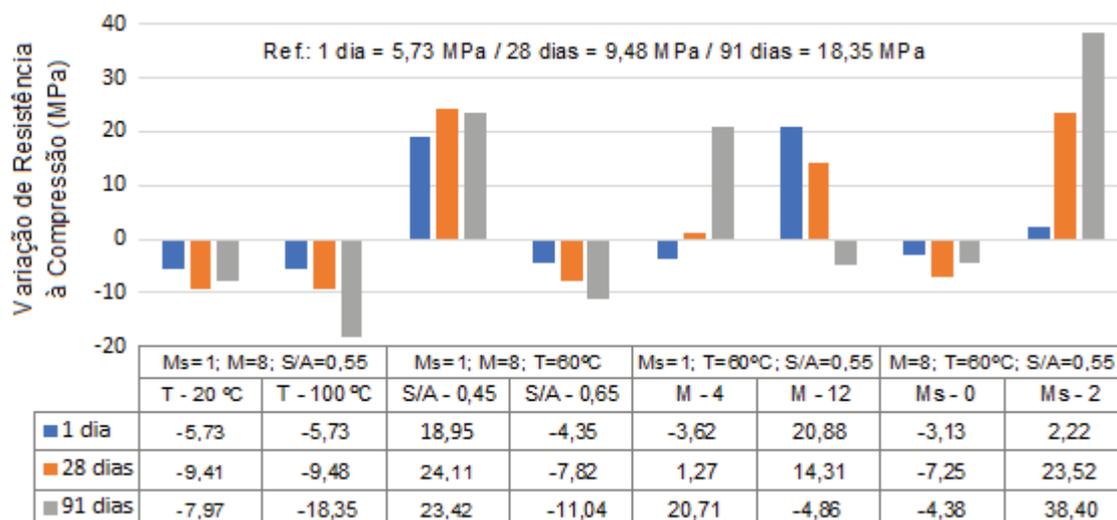
	Traço	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
1 dia	CP1 (MPa)	0,0	59,1	0,0	53,2	0,0	130,7	Erro	37,5	0,0	13,7	0,0	12,7	5,1	42,7	0,0	39,4	0,0	0,0	26,3	1,5	2,4	29,9	2,4	7,3	7,9	6,5	3,9	4,7
	CP2 (MPa)	0,0	57,3	0,0	63,3	0,0	134,3	Erro	9,4	0,0	0,0	0,0	15,6	5,5	35,2	0,0	43,1	0,0	0,0	22,7	1,4	2,6	26,8	2,6	7,0	9,5	5,7	3,5	4,2
	CP3 (MPa)	0,0	94,2	0,0	57,6	0,0	72,6	Erro	29,4	0,0	0,0	0,0	14,4	3,4	33,3	0,0	45,2	0,0	0,0	25,0	1,2	1,3	23,2	2,9	9,5	8,3	6,0	4,1	4,5
	Mé. (MPa)	0,0	70,2	0,0	58,0	0,0	112,5	Erro	25,4	0,0	4,6	0,0	14,2	4,6	37,1	0,0	42,5	0,0	0,0	24,7	1,4	2,1	26,6	2,6	8,0	8,6	6,1	3,8	4,4
	D.P.	0,0	20,8	0,0	5,1	0,0	34,7	Erro	14,4	0,0	7,9	0,0	1,5	1,1	5,0	0,0	2,9	0,0	0,0	1,8	0,2	0,7	3,4	0,3	1,4	0,8	0,4	0,3	0,2
C.V (%)	*	29,6	*	8,7	*	30,8	Erro	56,8	*	173,2	*	10,3	24,4	13,4	*	6,9	*	*	7,3	11,0	33,6	12,6	9,7	17,0	9,8	6,7	8,4	5,5	
7 dias	CP1 (MPa)	0,0	74,3	7,2	60,5	2,2	78,1	Erro	63,9	3,4	13,5	2,0	16,2	8,4	46,9	1,7	33,8	0,0	0,0	27,5	1,7	2,7	22,8	0,8	13,3	11,9	6,8	6,8	6,9
	CP2 (MPa)	0,0	52,5	0,3	61,1	0,0	43,3	Erro	41,8	2,5	17,0	1,6	11,0	8,4	62,0	1,5	34,4	0,0	0,0	28,0	1,4	2,3	31,8	0,8	11,0	10,1	5,8	7,2	7,4
	CP3 (MPa)	0,0	61,5	9,9	61,4	0,8	80,2	Erro	23,8	2,6	0,0	1,8	20,7	8,2	42,2	1,0	39,1	0,0	0,0	25,6	1,4	3,4	33,2	0,7	10,2	10,4	4,3	6,7	7,3
	Mé. (MPa)	0,0	62,8	5,8	61,0	1,0	67,2	Erro	43,2	2,9	10,2	1,8	16,0	8,3	50,4	1,4	35,8	0,0	0,0	27,0	1,5	2,8	29,3	0,8	11,5	10,8	5,6	6,9	7,2
	D.P.	0,0	11,0	5,0	0,4	1,1	20,7	Erro	20,1	0,5	9,0	0,2	4,9	0,1	10,3	0,4	2,9	0,0	0,0	1,3	0,2	0,5	5,7	0,1	1,6	1,0	1,3	0,3	0,3
C.V (%)	*	17,4	84,9	0,7	109,7	30,8	Erro	46,5	16,5	88,3	10,0	30,3	1,4	20,5	27,5	8,1	*	*	4,8	12,1	19,3	19,4	9,8	13,9	8,9	22,6	3,9	3,7	
28 dias	CP1 (MPa)	0,5	63,1	113,6	63,0	13,2	156,0	Erro	30,8	16,9	0,0	10,3	24,7	15,5	56,8	6,5	43,1	0,0	0,2	33,1	1,8	8,3	26,9	2,1	33,3	11,6	0,0	7,4	9,1
	CP2 (MPa)	0,0	84,1	91,8	54,6	15,4	181,8	Erro	15,5	14,7	21,1	6,7	29,3	11,2	53,8	7,9	43,0	0,0	0,0	34,8	1,6	10,8	18,0	0,0	0,0	11,5	10,2	7,5	9,9
	CP3 (MPa)	0,0	91,0	119,4	58,0	5,0	57,1	Erro	26,5	19,8	25,0	11,0	26,7	16,4	59,8	8,4	42,0	0,0	0,0	32,8	1,6	13,2	26,5	2,4	32,7	13,0	9,1	6,4	8,7
	Mé. (MPa)	0,2	79,4	108,3	58,5	11,2	131,6	Erro	24,3	17,1	15,4	9,3	26,9	14,3	56,8	7,6	42,7	0,0	0,1	33,6	1,7	10,8	23,8	1,5	22,0	12,0	6,4	7,1	9,2
	D.P.	0,3	14,5	14,5	4,2	5,5	65,9	Erro	7,8	2,6	13,5	2,3	2,3	2,8	3,0	1,0	0,6	0,0	0,1	1,1	0,2	2,4	5,0	1,3	19,1	0,8	5,6	0,6	0,6
C.V (%)	173,2	18,3	13,4	7,2	48,6	50,0	Erro	32,4	14,9	87,5	24,5	8,6	19,5	5,3	12,7	1,5	*	173,2	3,3	9,2	22,7	21,1	87,1	86,6	6,8	87,0	8,8	6,2	
63 dias	CP1 (MPa)	3,7	93,9	39,4	61,1	3,4	95,7	Erro	14,3	40,3	0,0	37,7	20,1	31,7	40,5	18,5	37,8	0,0	2,3	34,5	5,1	27,1	28,3	9,1	44,0	21,9	20,6	15,2	10,0
	CP2 (MPa)	0,0	69,5	37,2	58,4	8,3	86,1	Erro	12,4	0,0	0,0	31,2	12,5	28,4	62,9	18,7	39,6	0,0	3,2	41,6	5,0	28,9	18,2	11,6	40,5	23,7	20,5	9,8	9,8
	CP3 (MPa)	0,0	73,2	82,2	60,6	12,6	131,1	Erro	12,7	36,0	16,9	33,0	28,0	33,4	50,7	17,8	40,6	0,0	3,5	44,7	3,1	28,4	20,4	10,5	42,2	21,1	11,0	9,3	9,9
	Mé. (MPa)	1,2	78,9	52,9	60,0	8,1	104,3	Erro	13,2	25,5	5,6	34,0	20,2	31,2	51,4	18,3	39,3	0,0	3,0	40,2	4,4	28,1	22,3	10,4	42,2	22,3	17,4	11,4	9,9
	D.P.	2,1	13,1	25,4	1,5	4,6	23,7	Erro	1,0	22,2	9,7	3,3	7,8	2,5	11,2	0,4	1,4	0,0	0,7	5,2	1,1	0,9	5,3	1,3	1,8	1,3	5,5	3,3	0,1
C.V (%)	173,2	16,7	48,0	2,4	56,7	22,7	Erro	7,7	87,0	173,2	9,7	38,4	8,2	21,9	2,3	3,7	*	21,9	13,0	25,9	3,2	23,9	12,0	4,1	6,0	31,9	28,5	1,2	
91 dias	CP1 (MPa)	1,7	72,3	58,5	44,5	7,0	107,3	Erro	12,4	0,0	0,0	39,9	24,5	34,7	47,0	20,3	41,5	0,0	10,9	40,3	8,9	36,8	13,8	17,7	56,6	27,5	20,9	10,0	20,0
	CP2 (MPa)	0,9	74,5	53,9	40,8	2,8	120,9	Erro	5,1	48,9	23,2	41,3	41,3	32,9	59,4	22,8	39,1	0,0	8,5	43,4	5,7	40,2	13,5	9,2	61,1	27,4	20,2	10,7	14,5
	CP3 (MPa)	1,5	69,7	31,9	41,1	5,9	33,1	Erro	17,9	56,2	13,4	40,4	31,1	25,3	62,6	22,6	41,3	0,0	11,7	41,5	7,3	40,1	13,1	15,0	52,6	26,2	20,3	10,9	11,5
	Mé. (MPa)	1,4	72,2	48,1	42,1	5,3	87,1	Erro	11,8	35,0	12,2	40,5	32,3	31,0	56,3	21,9	40,7	0,0	10,4	41,8	7,3	39,1	13,5	14,0	56,7	27,0	20,5	10,5	15,4
	D.P.	0,4	2,4	14,3	2,0	2,2	47,2	Erro	6,4	30,5	11,6	0,7	8,5	5,0	8,2	1,4	1,3	0,0	1,6	1,6	1,6	1,9	0,4	4,3	4,3	0,7	0,4	0,5	4,3
C.V (%)	30,5	3,3	29,6	4,8	41,0	54,2	Erro	54,5	87,2	95,3	1,8	26,3	16,1	14,6	6,5	3,2	*	15,8	3,8	21,7	5,0	2,7	31,0	7,6	2,7	2,0	4,4	28,0	

Nota: Não foi possível moldar as amostras do traço 7 por ter ocorrido pega instantânea.

Fonte: elaborado pelo autor (2019)

A Figura 35 apresenta a análise da influência do módulo de sílica, da molaridade, da relação solução/aglomerante e da temperatura no comportamento mecânico, ao comparar a interferência dos níveis extremos em relação à combinação central ($M_s=1$, $Mol=8$, $S/Agl=0,55$ e $Temp=60^\circ C$) em três idades. A resistência referência foi obtida a partir da média das combinações centrais para cada idade, que corresponde a 5,73 MPa com 1 dia, a 9,48 MPa aos 28 dias e 18,35 MPa aos 91 dias. Neste cenário, o valor positivo na análise indica que o fator melhorou o desempenho da pasta de cimento e o negativo indica a redução de resistência à compressão do material.

Figura 35 - Variação de resistência à compressão em comparação à combinação central constituída por $M_s=1$, $Mol=8$, $Temp=60^\circ C$ e $S/Agl=0,55$



Fonte: elaborado pelo autor (2019)

Ambas as condições extremas de temperatura de cura (20 e $100^\circ C$), reduziram o desempenho mecânico da pasta de cimento, com a tendência de intensificar a redução em idades mais avançadas. Esses resultados estão de acordo com o comportamento registrado por Mo et al. (2014) e Dias (2012), onde verificaram a ocorrência de desidratação e retração excessiva no material em temperaturas elevadas, gerando um efeito deletério na matriz cimentícia. No entanto, afirmam que o aumento da temperatura de cura melhora o desenvolvimento de resistência, sugerindo que a temperatura de cura ideal seja $60^\circ C$, como ocorreu na amostra referência.

Ao analisar a influência da relação solução/aglomerante, percebe-se que a relação 0,45 gera um ganho de resistência à compressão no material. No entanto, ao

e elevar a quantidade de solução na mistura o material é prejudicado, apresentando resistência inferior à referência e indicando que o cenário possa ser agravado com o passar do tempo.

A análise da influência da molaridade do ativador alcalino indicou que o desenvolvimento de resistência em idades iniciais é prejudicado em baixas molaridades, no entanto, ocorre o ganho de resistência em idades mais avançadas. Ao aumentar a concentração de álcalis é observado o ganho de resistência em idades iniciais, devido a aceleração na dissolução das partículas, porém ocorre a redução de resistência aos 91 dias.

A utilização da solução de hidróxido de sódio como ativador, resultou na redução de resistência à compressão nas três idades observadas. Em contrapartida, o incremento de sílica solúvel no sistema melhorou o comportamento mecânico do material, sendo o fator que mais contribuiu com o ganho de resistência em relação à referência. O ativador alcalino composto por hidróxido de sódio ou pela associação entre o hidróxido de sódio e o silicato de sódio, podem gerar materiais com estrutura e propriedades diferentes segundo Weng e Sagoe-Crentsil (2007), as mesmas estão relacionadas com a alteração nas reações de condensação. A melhora gerada pelo incremento de silicato de sódio no sistema é amplamente reconhecida na literatura, sendo atribuído ao desenvolvimento da microestrutura do material, podendo gerar melhorias na ordem de 100 a 165%. (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015b; NADOUSHAN; RAMEZANIANPOUR, 2016; ROBAYO-SALAZAR; DE GUTIÉRREZ; PUERTAS, 2017; TAKEDA et al., 2014).

A análise da interação entre os fatores ocorreu ao comparar a resistência à compressão de um traço a outras 4 combinações, de modo que fosse alterado apenas um fator por combinação em relação ao traço original. O aumento do nível do fator está representado pela seta para cima e caso o nível tenha sido reduzido, a seta estará indicando o sentido para baixo, conforme apresentado na Tabela 16.

Tabela 16 - Interação entre os fatores na resistência à compressão

		Ref. Traço 1		Ref. Traço 6		Ref. Traço 8
Temperatura	↑	79,2	↓	-120,4		*
Sol / Aglo	↑	108,1	↑	-107,4	↓	107,4
Molaridade	↑	11	↓	-52,2	↓	34,3
Módulo de Sílica	↑	17	↑	-74,8	↑	18,4

*Não foi possível moldar as amostras do traço 7 por ter ocorrido pega instantânea.

Fonte: elaborado pelo autor (2019)

O traço 1 foi selecionado para a análise, por ter apresentado a menor resistência à compressão aos 28 dias. O ativador alcalino utilizado teve módulo de sílica de 0,5 e molaridade igual a 6 mol, respeitando uma relação de 0,5 entre a solução/aglomerante e sendo curado a 40°C. Neste cenário, o aumento do nível dos fatores gerou uma melhora na resistência à compressão do material, como é o caso da relação solução/aglomerante e da temperatura de cura, que geraram um acréscimo de 108,1 MPa e 79,2 MPa, respectivamente.

Como já mencionado, o traço 6 foi a combinação com resistência à compressão aos 28 dias, sendo constituído por um ativador alcalino com módulo de sílica 0,5 e 10 mol, com relação solução/aglomerante de 0,5 e curado a 80°C. Neste contexto, todas as alterações na composição do traço geraram redução de resistência. Ao aumentar a relação solução/aglomerante e o módulo de sílica, ocorreu uma queda de 107,4 MPa e 74,8 MPa na resistência à compressão, que haviam trazido benefícios ao desenvolvimento de resistência à compressão do traço 1. Além disso, ao reduzir a temperatura de cura para 40°C observou-se um efeito negativo na evolução da resistência, diminuindo a performance do material em 120,4 MPa, assim como a redução da molaridade que reduziu 52,2 MPa.

A terceira combinação analisada corresponde ao traço 8, que apresentou resistência intermediária, ao ser constituído por ativador alcalino com módulo de sílica igual a 0,5 e 10 mol, com 0,6 solução/aglomerante e sendo curado a 80°C. A redução da relação solução/aglomerante para 0,5 e a molaridade para 6 mol, gerou um ganho de resistência de 107,4 MPa e 34,3 MPa no geopolímero, respectivamente, e ao elevar o nível do módulo de sílica também gerou melhora no desempenho de 18,4 MPa. No entanto, não foi possível verificado a influência da temperatura de cura, pois a pasta de cimento teve pega instantânea inviabilizando a moldagem das amostras.

A comparação exposta na Tabela 16 indica que a interação entre os fatores irá modificar o comportamento do material de diferentes modos, inviabilizando a elaboração de uma regra geral para descrever a influência dos fatores no desenvolvimento de resistência.

4.1.1 Modelagem

A visualização do efeito dos fatores em diferentes cenários foi viabilizada através da elaboração do modelo matemático da Equação 3 com coeficiente de

determinação igual a 62,85% (representa o valor explicado pelo modelo em relação ao valor de resistência obtido em ensaio, também conhecido como R^2). A qualidade do ajuste pelo coeficiente de determinação depende da variabilidade dos elementos e dos controles utilizados; o coeficiente obtido para este modelo é satisfatório, uma vez que os próprios elementos apresentam variabilidade por não serem industrializados, contribuindo para o erro experimental.

$$\begin{aligned} \widehat{Res} = & -27,7 - 104,1Ms + 21,75M - 287,8SA + 2,28T + 0,96i + 6,12Ms \cdot M \\ & + 131,9Ms \cdot SA - 0,88Ms \cdot T + 0,21Ms \cdot i - 86,36M \cdot SA \\ & + 0,156M \cdot T - 0,0445M \cdot i - 7,54SA \cdot T - 0,22i \cdot SA - 0,005T \cdot i \\ & + 10,63Ms^2 + 0,777M^2 + 1095,5SA^2 + 0,0214T^2 - 0,003i^2 \end{aligned} \quad (3)$$

onde:

Ms = módulo de sílica

M = molaridade

SA = solução/aglomerante

T = temperatura

i = idade

Na Tabela 17 é exposto o detalhamento estatístico dos coeficientes atribuídos aos fatores de controle no modelo matemático, determinados no software RStudio com base nos resultados de resistência à compressão.

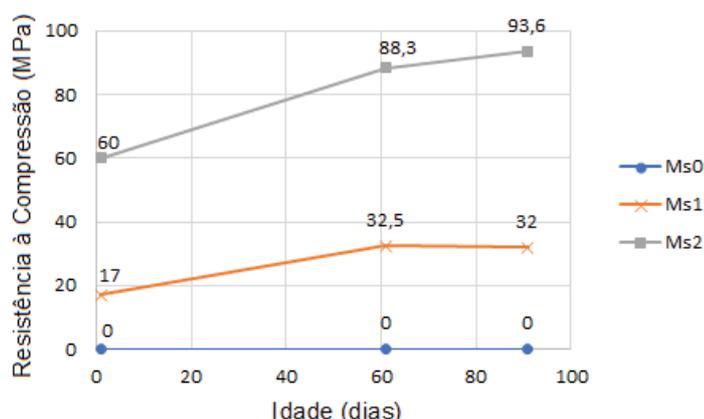
Tabela 17 - Detalhamento dos coeficientes estatístico do modelo matemático

	Estimado	Std. Erro	t valor	Pr(> t)	Sign.
(Intercept)	-2,77E+05	1,35E+06	0,2049	0.8377623	
Ms	-1,04E+06	2,77E+05	-3,7593	0.0001972	***
Mo $\bar{1}$	2,18E+05	7,34E+04	2,9632	0.0032362	**
SAg $\bar{1}$	-2,88E+06	4,15E+06	0,6930	0.4887632	
Temp	2,28E+04	7,31E+03	3,1229	0.0019283	**
Idade	9,65E+03	3,34E+03	2,8875	0.0041050	**
Ms:Mo $\bar{1}$	6,12E+04	1,09E+04	5,6037	4,04E-05	***
Ms:SAg $\bar{1}$	1,32E+06	4,37E+05	3,0210	0.0026895	**
Ms:Temp	-8,85E+03	1,09E+03	-8,1071	7,20E-12	***
Ms:Idade	2,06E+03	5,19E+02	3,9794	8,28E-02	***
Mo $\bar{1}$:SAg $\bar{1}$	-8,64E+05	1,09E+05	-7,9113	2,81E-11	***
Mo $\bar{1}$:Temp	1,56E+03	2,73E+02	5,7113	2,27E-05	***
Mo $\bar{1}$:Idade	-4,45E+02	1,30E+02	-3,4311	0.0006671	***
SAg $\bar{1}$:Temp	-7,54E+04	1,09E+04	-6,9084	2,07E-08	***
SAg $\bar{1}$:Idade	-2,19E+03	5,18E+03	0,4216	0.6735327	
Temp:Idade	-4,94E+01	1,42E+01	-3,4674	0.0005857	***

compressão ao longo do tempo das amostras curadas a 100°C, é possível observar uma queda de resistência. A dissolução inicial da sílica e da alumina ocorre de forma acelerada com o incremento de energia, podendo prejudicar a completa dissolução das partículas.

A Figura 37 apresenta o detalhamento do desenvolvimento de resistência ao longo do tempo ao variar o módulo de sílica em temperatura ambiente (20°C) no período de cura. Conforme supracitado, o desenvolvimento de resistência à 20°C só irá ocorrer com a adição de silicato de sódio no sistema, que antecipa o início do processo de polimerização. Takeda et al. (2014) acreditam que esta fase seja responsável pelo ganho de resistência, devido ao aumento da concentração de NaOH na solução.

Figura 37 - Influência do Ms na resistência à compressão de pastas curados a 20°C



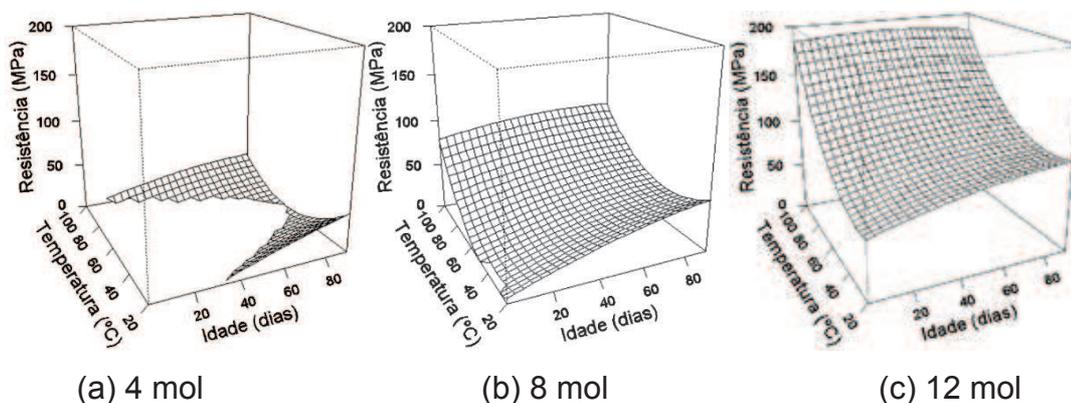
Fonte: elaborado pelo autor (2019)

O modelo matemático apresenta valores negativos de resistência à compressão para as amostras com módulo de sílica igual a zero, todavia deve-se considerar resistência nula. Esse fato ocorre, pois, seria a tendência da curvatura do modelo no desenvolvimento de resistência para tais combinações.

A Figura 38 representa a influência da molaridade no comportamento mecânico considerando a relação solução/aglomerante de 0,45 e o módulo de sílica 2. Neste cenário, verifica-se o acréscimo de resistência à compressão ao aumentar a concentração de álcalis no ativador alcalino. O desenvolvimento de resistência ocorre de forma lenta na menor molaridade (4 mol) independente da temperatura de cura, sendo que ao curar a 60°C o material começa a desenvolver resistência apenas com 91 dias. O aumento da molaridade do ativador alcalino melhora e antecipa o desenvolvimento de resistência, apresentando resistência inicial nas primeiras idades,

como pode ser observado nas Figura 38(b) e Figura 38(c). Destacando a combinação com 12 mol, que apresentaria resistência à compressão inicial (24h) de 60 MPa e aos 91 dias de 180 MPa.

Figura 38 - Influência da molaridade na resistência à compressão

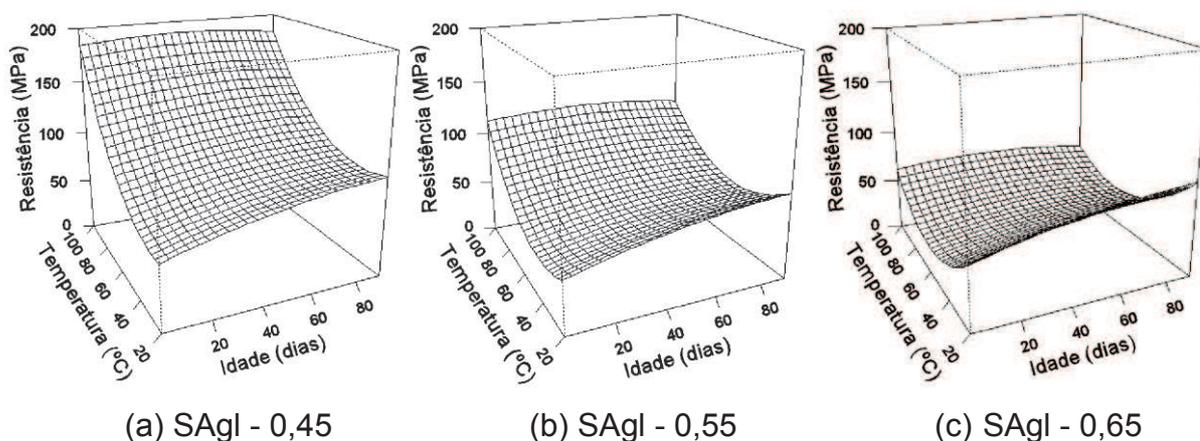


Fonte: elaborado pelo autor (2019)

A antecipação do desenvolvimento de resistência está de acordo com o comportamento descrito por Panias, Giannopoulou e Perraki (2007), que com o aumento da concentração de álcalis no ativador alcalino, acelera a dissolução do material precursor e melhora o desenvolvimento de resistência. No entanto, a presença de hidróxido de sódio ou silicato de sódio não reagido na matriz cimentícia pode prejudicar o desenvolvimento de resistência, dificultando a completa dissolução das partículas e causando a redução de resistência em idades mais avançadas. (PANIAS; GIANNOPOULOU; PERRAKI, 2007; TAKEDA et al., 2014; TCHAKOUTÉ et al., 2015). Como não foi observado a queda de resistência nos cenários simulados, exceto na combinação de 12 mol curado a 100°C, é possível que a totalidade dos álcalis presentes no ativador alcalino tenham reagido no processo de polimerização.

A Figura 39 apresenta através das superfícies de resposta, a influência da relação solução/aglomerante no comportamento das pastas de cimento. As combinações 0,45 - 0,55 - 0,65 apresentaram relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 7,16 - 6,42 - 5,86 e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 0,83 - 0,96 - 1,09 respectivamente.

Figura 39 - Influência da relação solução/aglomerante na resistência à compressão



Fonte: elaborado pelo autor (2019)

A pasta mantida a 100°C apresentou redução na expectativa de resistência ao aumentar a relação solução/aglomerante. No entanto, ao realizar cura térmica a 20°C por 24h, não foi observado indícios de modificações no desenvolvimento de resistência. Esse comportamento em temperaturas mais elevadas, pode estar vinculado com a formação de tensões internas na matriz do material após o desenvolvimento de resistência como resultado da perda de água, causando a fissuração das amostras.

Observando a expectativa de resistência, pode-se notar que em temperaturas mais baixas de cura térmica a projeção de resistência é menor. No entanto, ao observar a tendência de desenvolvimento em longas idades, o ganho de resistência é contínuo para combinações curadas a 20°C, apresentando melhor desempenho aos 91 dias com relação solução/aglomerante igual a 0,45.

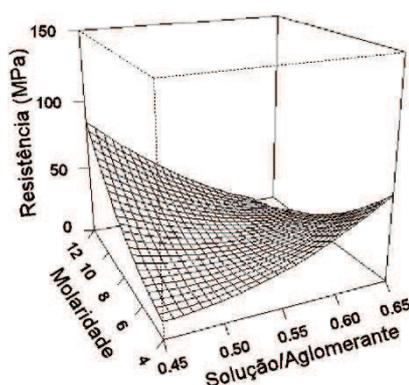
4.1.3 Interação entre fatores

A representação gráfica do comportamento mecânico em função da interação entre dois fatores de controle é viável ao fixar os demais fatores que não estão em análise. Adota-se valores intermediários para os parâmetros fixados, que neste caso são: molaridade = 8,01 mol, temperatura = 60,1°C, módulo de sílica = 1, relação Solução/Aglomerante = 0,55 e Idade - 38,1 dias.

O cenário da Figura 40 simula a interação entre a molaridade e a relação solução/aglomerante, tendo a temperatura, a idade e o módulo de sílica fixados nos valores intermediários. Neste contexto é possível observar que para combinações

com molaridade mais elevadas é recomendado que a relação solução/aglomerante seja baixa, o que também é válido no cenário oposto, invertendo os extremos. Segundo o modelo matemático para otimizar a resistência à compressão de misturas com relação 0,45 solução/aglomerante, é indicado a utilização de um ativador alcalino com elevada concentração de álcalis, pois ativadores com baixa molaridade terão o desempenho mecânico limitado. No entanto, ao utilizar a relação solução/aglomerante de 0,65 o cenário é oposto, sendo sugerido a utilização de ativadores com menor molaridade, pois com 12 mol a tendência é não desenvolver resistência.

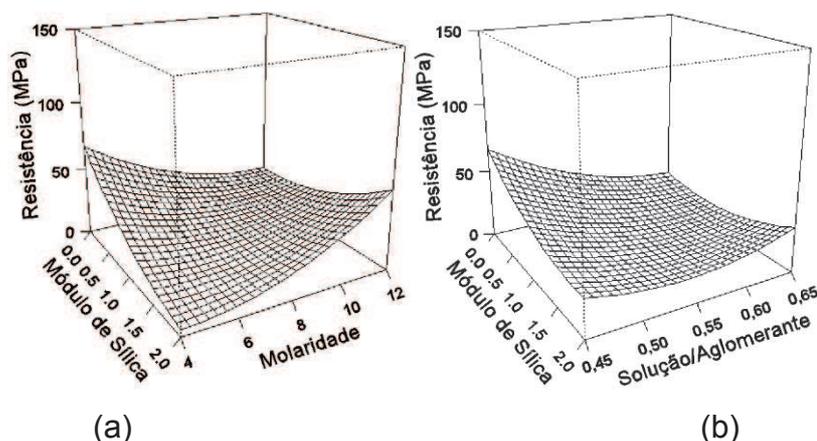
Figura 40 - Interação entre a molaridade e a relação solução/aglomerante



Fonte: elaborado pelo autor (2019)

A Figura 41 representa a interação entre o módulo de sílica e a molaridade, assim como a relação entre o módulo de sílica e a relação solução/aglomerante. O comportamento das duas interações é semelhante, onde apresentam pouca variação na expectativa de resistência ao alterar os níveis dos parâmetros.

Figura 41 - Interações: (a) Módulo de sílica x molaridade; (b) Módulo de sílica x Solução/Aglomerante



Fonte: elaborado pelo autor (2019)

Na Figura 41(a) é possível identificar que a melhor combinação de molaridade ao adotar o módulo de sílica zero corresponde a 4 mol, ao elevar a concentração do ativador alcalino neste cenário é observado uma redução na expectativa de resistência de aproximadamente 70%. No entanto, ao adotar o módulo de sílica mais elevado, a tendência de comportamento é inversa, gerando um aumento na expectativa de resistência ao elevar a molaridade do ativador alcalino.

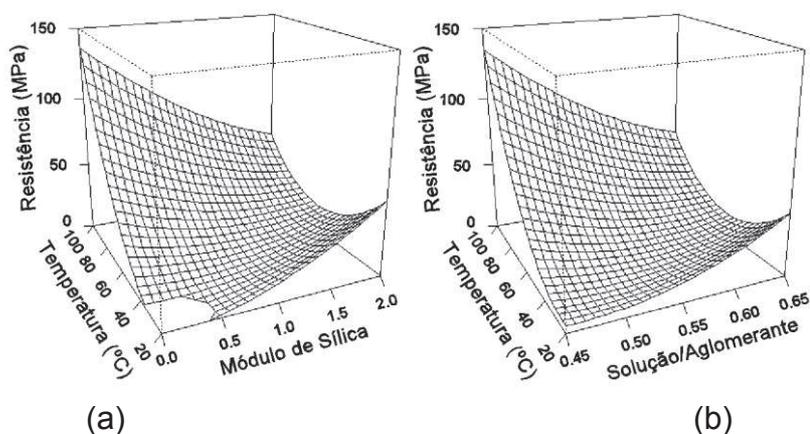
A interação entre o módulo de sílica e a solução/aglomerante da Figura 41(b), indica que o ponto máximo da projeção de resistência é previsto para ocorrer com a combinação do módulo de sílica zero e a relação 0,45 solução/aglomerante, enquanto que ao elevar a relação para 0,65 é observado uma pequena redução na expectativa de resistência.

Nestes dois cenários, o comportamento mecânico é otimizado ao ter ambos os fatores com parâmetros mínimos, apresentando a tendência de reduzir a expectativa de resistência conforme aumenta os níveis dos fatores. Este comportamento indica a influência preponderante do módulo de sílica em relação a molaridade e a relação solução/aglomerante.

É possível verificar na Figura 42 a semelhança de comportamento na interação da temperatura com o módulo de sílica e com a relação solução/aglomerante. Em ambos os casos ocorre a necessidade do aumento da temperatura de cura para desenvolver resistência nas combinações sem a adição de sílica solúvel ($M_s=0$) ou em baixas relações solução/aglomerante. No entanto, não é possível observar a dependência da temperatura para o desenvolvimento de resistência em combinações com $S_{Agl}=0,65$ e $M_s=2$, onde o ponto mínimo da concavidade é registrado em temperatura intermediária.

A redução no desenvolvimento de resistência em combinações curadas em temperaturas e módulo de sílica elevados, observado na Figura 42(a), pode ser atribuída a dificuldade em dissolver por completo o material precursor devido a velocidade com que as reações de polimerização ocorrem. Já o comportamento registrado na Figura 42(b), pode ser atribuído a fissuração da matriz devido ao aumento da perda de água presente no material ao elevar a relação solução/aglomerante.

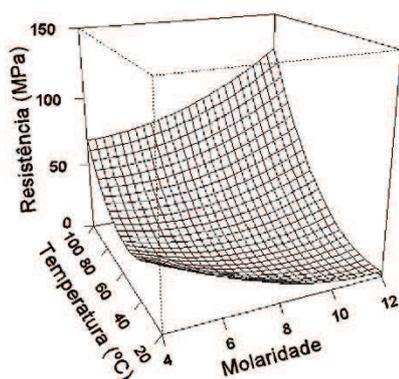
Figura 42 - Interações: (a) Temperatura x módulo de sílica; (b) Temperatura x Solução/Aglomerante



Fonte: elaborado pelo autor (2019)

A interação entre a temperatura e a molaridade apresentada na Figura 43 indica comportamento similar ao supracitado, sugerindo a forte influência da temperatura de cura em relação aos demais fatores. As combinações constituídas por ativadores alcalinos com elevada molaridade apresentam dificuldade no desenvolvimento de resistência, no entanto, ao aumentar a temperatura de cura o material desenvolve a resistência máxima neste cenário. Este comportamento é contraditório com a literatura, pois o aumento da concentração de álcalis tenderia a melhorar a dissolução do material e o desenvolvimento de resistência, mesmo em temperaturas inferiores.

Figura 43 - Interação entre a temperatura e a molaridade



Fonte: elaborado pelo autor (2019)

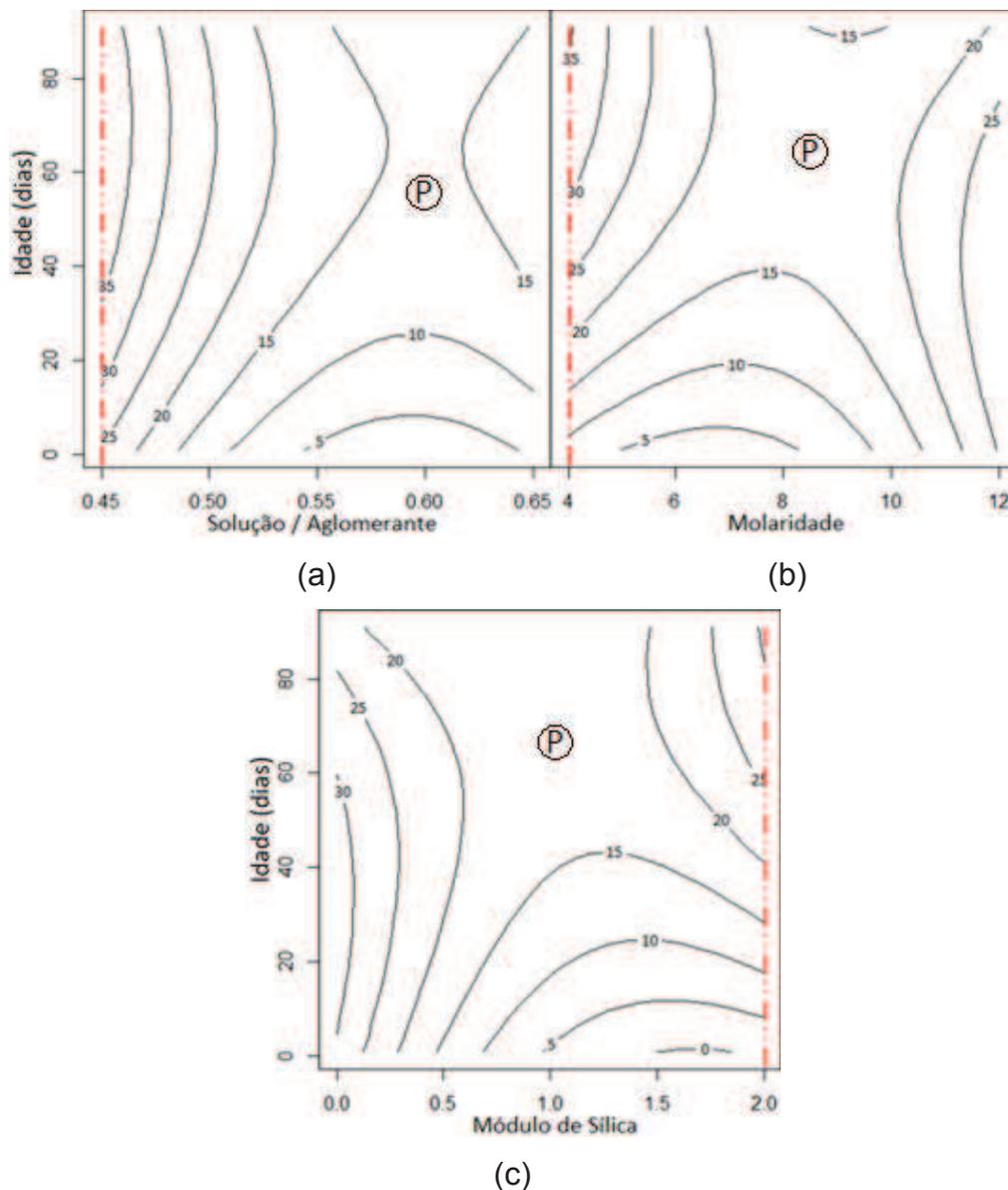
4.1.4 Resistência ao longo do tempo

Conforme destacado por Vargas et al. (2014) sobre a possível instabilidade mecânica ao longo do tempo dos geopolímeros, foi verificada a evolução do

comportamento das combinações a partir de linhas isométricas de resistência, considerando duas variáveis e fixando as demais. A simulação do comportamento mecânico inicial considera os valores intermediário para os fatores fixados: módulo de sílica (Ms) - 1, Molaridade (Mol) - 8,01 mol, Temperatura (Temp) - 60,1°C e relação Solução/Aglomerante (SAgl) - 0,55.

A Figura 44 apresenta a interação da relação solução/aglomerante, do módulo de sílica e da molaridade com a idade, com o intuito de identificar a tendência no desenvolvimento de resistência ao longo do tempo.

Figura 44 - Resistência ao longo do tempo: (a) Ms=1, Mol=8,01 e Temp=60,1; (b) Ms=1, SAgl=0,55 e Temp=60,1; (c) Mol=8,01, SAgl=0,55 e Temp=60,1



*P = Ponto de Sela

Fonte: elaborado pelo autor (2019)

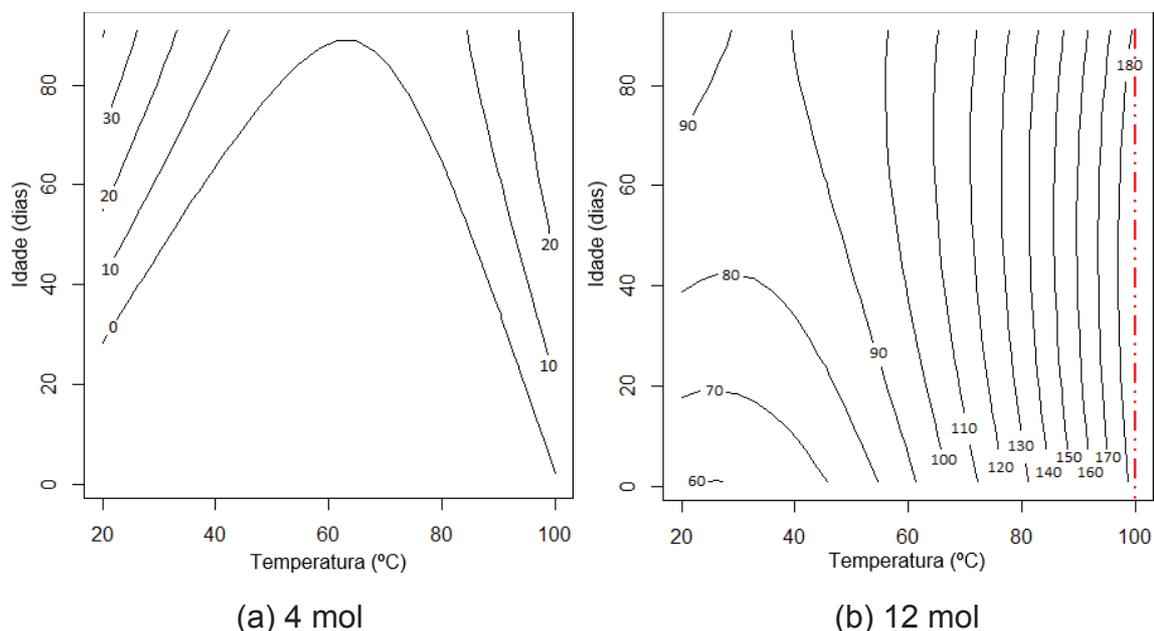
Nas três superfícies de contorno pode-se observar a presença do ponto de sela (P), que é uma região no centro do gráfico que correspondente ao ponto de valor máximo de resistência à compressão em um sentido e mínimo no outro. Na Figura 44(a) é observado a influência da relação solução/aglomerante na resistência à compressão com o passar do tempo, fixando o Ms, Mol e Temp. A linha tracejada em vermelho (SAgl=0,45) indica o cenário com melhor perspectiva para que não ocorra queda de resistência ao longo do tempo.

O cenário elaborado para observar a influência da molaridade está representado na Figura 44(b). Ao fixar os fatores Ms, SAgl e Temp, ocorre uma indicação que 4 mol seja a concentração adequada do ativador alcalino para gerar o desenvolvimento de resistência constante.

O módulo de sílica mais elevado (2) foi sugerido no cenário da Figura 44(c) como sendo o valor mais indicado para que a pasta tenha o ganho de resistência contínuo. Nesta simulação, os fatores fixados foram: Mol, SAgl e Temp.

Foi realizada a simulação da interação dos fatores ao longo do tempo com base nos novos valores: SAgl - 0,45, Ms - 2 e Mol - 4 mol. Neste cenário, observa-se na Figura 45(a) o desenvolvimento lento de resistência, que com cura térmica à 100°C por 24h obteria o primeiro MPa com 4 dias, no entanto, se mantido a 20°C esse período se estenderia a cerca de 30 dias.

Figura 45 - Superfície de contorno: (a) Ms=2, SAgl=0,45 e Mol=4; (b) Ms=2, SAgl=0,45 e Mol=12



Fonte: elaborado pelo autor (2019)

A concentração de álcalis do ativador álcali foi aumentada para acelerar as reações de dissolução e polimerização, visando antecipar o desenvolvimento de resistência. Ao alterar a molaridade do ativador alcalino para 12 mol, mantendo as demais condições, a resistência desenvolvida em 30 dias com cura térmica a 20°C seria de 76 MPa e se aplicado cura térmica de 100°C por 24h, em 4 dias teria resistência equivalente a 184 MPa. No entanto, há indícios que a cura em temperaturas mais elevadas possa gerar queda de resistência em idades mais avançadas, como indicado pelo tracejado em vermelho na Figura 45(b).

Com base nas simulações supracitadas, a combinação com Ms=2, Mol=12 mol, SAgl=0,45 e Temp=20°C representa a melhor perspectiva no desenvolvimento contínuo de resistência no período analisado, considerando resistência inicial e final. A combinação apresenta as seguintes relações: 5,95 SiO₂/Al₂O₃; 0,83 Na₂O/Al₂O₃; 7,16 SiO₂/Na₂O; 0,14 Na₂O/SiO₂ e 0,22 água/precursor.

4.2 Durabilidade

A deterioração das amostras ocorreu em aproximadamente 90% das combinações, apresentando visualmente deformações ou fissuras relacionadas com a deterioração ocasionada pela ação da água. Apenas duas combinações não foram degradadas por este fenômeno e estão expostas na Figura 46.

Figura 46 - Amostras sem degradação

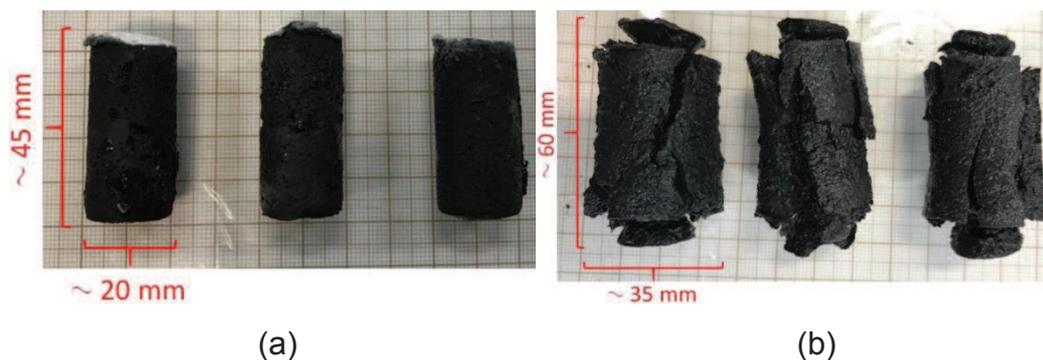


Fonte: elaborado pelo autor (2019)

4.2.1 Degradação

A grande parcela das amostras apresentou comportamento de deterioração ao entrar em contato com a água. Na Figura 47 é apresentado a expansão de três amostras do traço 6, após serem totalmente submersas em água por 24h, sendo registrado o aumento em aproximadamente 3x o seu volume.

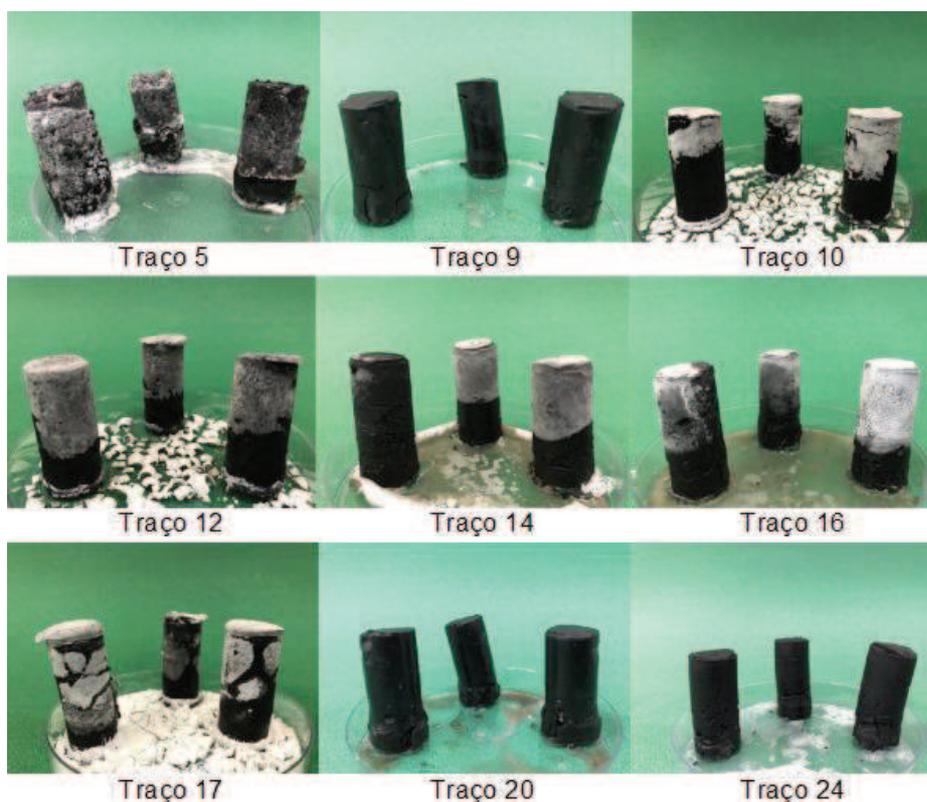
Figura 47 - Amostras imersas em água: (a) antes; (b) 24h depois



Fonte: elaborado pelo autor (2019)

É possível diferenciar em dois grupos a intensidade de degradação das amostras: degradação moderada e degradação total. Na Figura 48 são apresentadas as amostras com degradação moderada, que corresponde a 32% dos traços. Neste grupo as amostras apresentaram pequenas deformações e/ou fissuras.

Figura 48 - Degradação moderada



Fonte: elaborado pelo autor (2019)

No segundo grupo, encontra-se as amostras que apresentaram degradação total, como pode ser observado na Figura 49, que representa 57% das combinações analisadas. A reação de expansão foi intensa na faixa da amostra que permaneceu

em contato com a água, indicando a sua atuação como agente no mecanismo de deterioração do material.

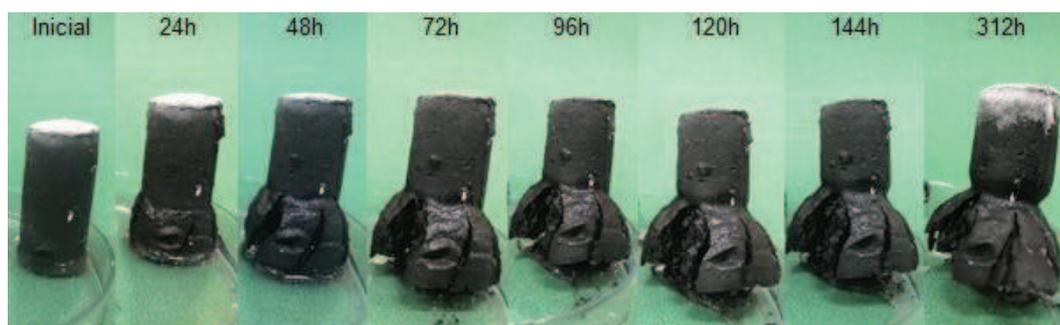
Figura 49 - Degradação total



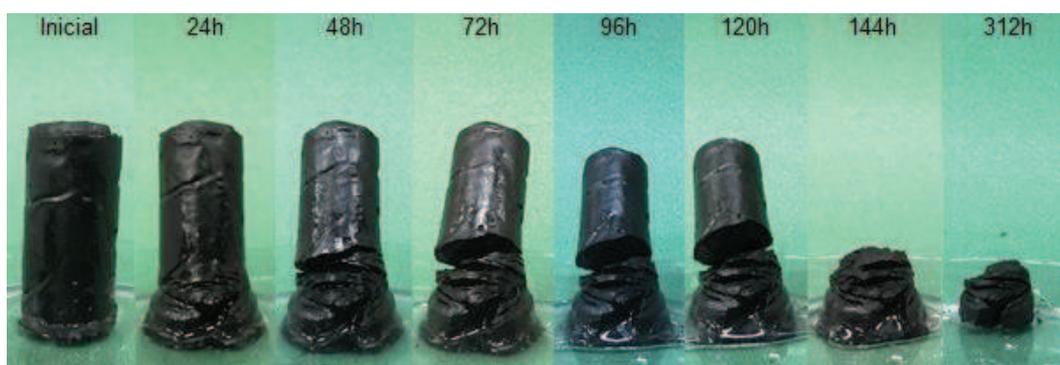
Fonte: elaborado pelo autor (2019)

A Figura 50 apresenta a evolução da expansão em duas combinações, descrevendo o comportamento do momento inicial ao entrar em contato com a lâmina de água ao período final onde a amostra encontra-se seca novamente. Após 24h em contato com água, já é possível observar modificações na base das amostras, com uma rápida evolução até 72h, a partir desse período há indícios visuais de redução da taxa de expansão das amostras.

Figura 50 - Evolução da expansão: (a) Traço 6; (b) Traço 25



(a)



(b)

Fonte: elaborado pelo autor (2019)

No entanto, é notável a diferença na aparência visual da deterioração entre as duas combinações. A Figura 50(a), que corresponde ao traço 6, apresenta maior fissuração no sentido vertical com aumento volumétrico no sentido horizontal da amostra. Enquanto que a Figura 50(b), apresenta expansão com intensa fissuração no sentido horizontal ao ponto de partir a amostra. Cabe ressaltar que a lista com o detalhamento das combinações encontra-se na Tabela 12.

4.2.2 Mecanismo de expansão

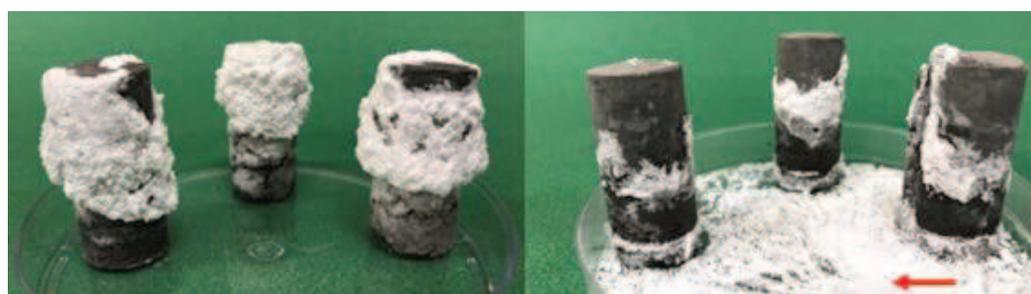
O mecanismo de expansão iniciou no momento em que as amostras entraram em contato com a água, sendo que a temperatura de cura foi aplicada somente nas primeiras 24h. Após este período inicial, as amostras foram mantidas em temperatura ambiente ($23^{\circ}\text{C} \pm 2$) até a idade de 84 dias, quando iniciou o ensaio de durabilidade.

Ao analisar a possível influência do vidro vulcânico como material precursor e do silicato residual da cinza de casca de arroz nas reações de expansão, foram moldadas combinações com cinza volante como material precursor e silicato de sódio comercial, resultando em quatro combinações: vidro vulcânico e silicato residual - Figura 51(a); vidro vulcânico e silicato comercial - Figura 51(b); cinza volante e silicato residual - Figura 51(c); cinza volante e silicato comercial - Figura 51(d). Todas as combinações apresentaram módulo de sílica igual a um e molaridade igual a 6 mol, com relação solução/aglomerante de 0,55 curados a 60°C .

Figura 51 - Combinações: $M_s=1$, $Mol=6$, $Temp=60$ e $SAgl=0,55$



(a) Vidro Vulcânico + Silicato Residual (b) Vidro Vulcânico + Silicato Comercial



(c) Cinza Volante + Silicato Residual (d) Cinza Volante + Silicato Comercial

Fonte: elaborado pelo autor (2019)

Realizando uma análise visual nas amostras, pode-se observar que as combinações compostas por vidro vulcânico apresentaram expansão, tanto com o silicato residual como com silicato comercial. Em contrapartida, utilizando cinza volante não foi possível visualizar alterações nas amostras relacionadas com a

expansão, no entanto, ocorreu a formação de eflorescência no topo das amostras, que não foi observada nas amostras com o vidro vulcânico.

Embora o silicato residual com o vidro vulcânico também tenha expandido, visualmente as amostras foram menos degradadas que a combinação com silicato comercial, indicando reações expansivas menos intensas. Além disso, aparentemente apresentaram menor lixiviação de álcalis ao entrar em contato com água, já que com a utilização do silicato comercial ocorreu a formação de uma película de cristais no fundo da placa de Petri (indicado com a seta vermelha na Figura 51), independente do material precursor.

Com base nesta análise preliminar, há indícios que a expansão está relacionada com o vidro vulcânico, no entanto, duas combinações da matriz analisada não foram degradadas ao entrar em contato com a água. No cenário da Tabela 18 com os traços sem expansão (0), com deformações moderadas (1) e com deformações severas (2), é possível notar nas amostras com Ms 0,5 a tendência proporcional entre o aumento da temperatura de cura e a intensidade de expansão, porém ao elevar o Ms para 1,5 este comportamento é inversamente proporcional. Possivelmente a expansão está relacionada com a conjuntura dos fatores para a formação de fases, do que exclusivamente a um único componente.

Tabela 18 - Expansibilidade

Traço	Ms	Mol	S/Agl	Temp	Exp.
1	0,5	6	0,5	40	0
2	0,5	6	0,5	80	2
3	0,5	6	0,6	40	0
4	0,5	6	0,6	80	2
5	0,5	10	0,5	40	1
6	0,5	10	0,5	80	2
7	0,5	10	0,6	40	*
8	0,5	10	0,6	80	2
9	1,5	6	0,5	40	1
10	1,5	6	0,5	80	1
11	1,5	6	0,6	40	2
12	1,5	6	0,6	80	1
13	1,5	10	0,5	40	2
14	1,5	10	0,5	80	1
15	1,5	10	0,6	40	2
16	1,5	10	0,6	80	1

*Não foi possível moldar as amostras do traço 7 por ter ocorrido pega instantânea.

Fonte: elaborado pelo autor (2019)

4.2.3 Resistência à água

A análise do comportamento de expansão foi aprofundada nos traços 3 e 4 por estarem em uma faixa de resistência utilizável na construção civil e por terem composição idêntica ($M_s=0,5$ $M_{ol}=6$ $S/AgI=0,6$), variando apenas a temperatura de cura, no entanto, com distinção no comportamento de deterioração como pode ser observado na Figura 52. Para compreender o mecanismo, foi coletado a amostra do ensaio de durabilidade que esteve em contato com a água e de outro corpo de prova que havia sido mantido em condições controladas de laboratório (68% UR). Desta forma, a nomenclatura das amostras são:

- Traço 3A - mantido em contato com água (sem expansão)
- Traço 3B - mantido em condições ambientais (sem expansão)
- Traço 4A - mantido em contato com água (**com** expansão)
- Traço 4B - mantido em condições ambientais (sem expansão)

Figura 52 - Amostras selecionadas para ensaios complementares de durabilidade:

(a) Traço 3; (b) Traço 4



(a) 40°C

(b) 80°C

Fonte: elaborado pelo autor (2019)

A determinação da composição semi-quantitativa, indicou que os traços apresentam composição similares sendo constituídas majoritariamente por SiO_2 e Na_2O . No entanto, ao entrarem em contato com a água a concentração de sódio foi reduzida, esse comportamento pode estar relacionado com a alta taxa de solubilidade do Na, facilitando a sua percolação e lixiviação. Como pode ser observado na Tabela 19, a maior redução de sódio ocorreu na amostra do traço 4A (que sofreu expansão).

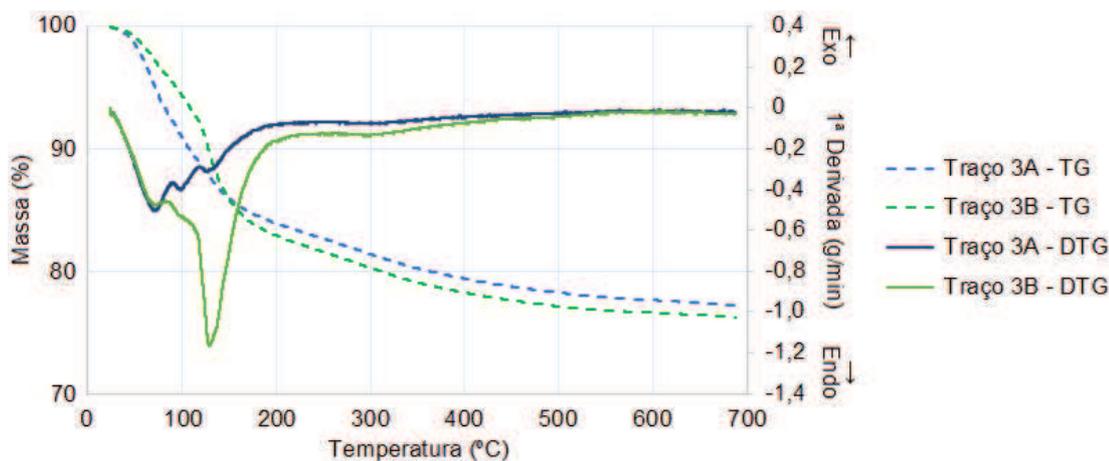
Tabela 19 - Composição química

	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	Cl	MnO
Traço - 3A	45,66	11,75	8,08	6,34	3,69	2,10	0,94	0,60	0,99	0,19	0,14
Traço - 3B	39,91	20,90	7,20	5,49	3,24	1,87	0,79	0,54	0,54	0,20	0,12
Traço - 4A	49,51	1,31	8,04	7,54	4,15	2,47	1,04	0,70	0,51	0,25	0,16
Traço - 4B	40,89	19,37	7,39	4,76	2,90	1,74	0,71	0,50	0,18	0,18	0,10

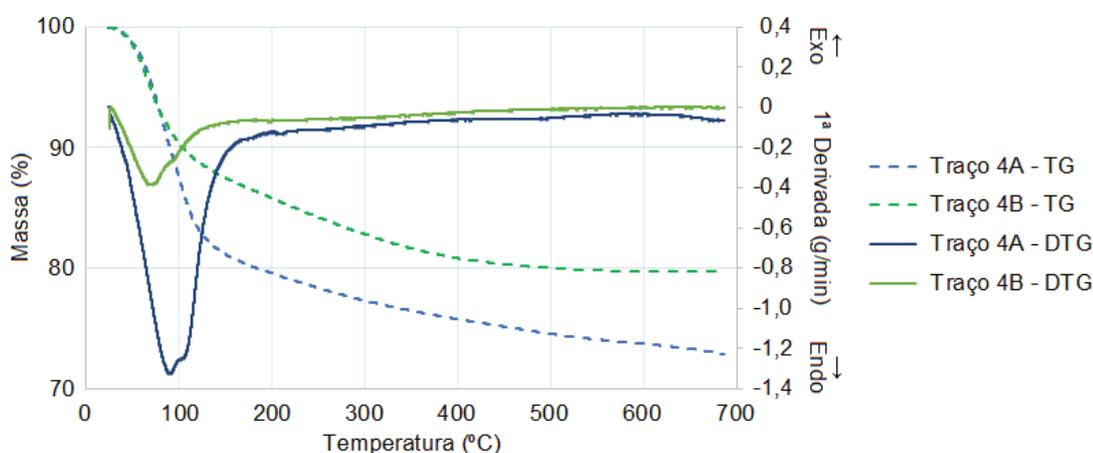
Fonte: elaborado pelo autor (2019)

Na Figura 53 são apresentados os resultados da análise termogravimétrica das amostras. As combinações 3A e 3B tiveram perdas de massa similares, 22,8% e 23,8%, respectivamente, podendo considerar que não ocorreu absorção de água. No entanto, não foi o comportamento registrado no traço 4A, onde teve perda de massa de 27,1% enquanto que a amostra 4B, que não esteve em contato com água, teve redução de 20,3%.

Figura 53 - Análise termogravimétrica: (a) Traço 3; (b) Traço 4



(a)



(b)

Fonte: elaborado pelo autor (2019)

Segundo Duxson, Lukey e Van Deventer (2006) toda a perda de massa dos geopolímeros pode ser atribuída a evaporação de água livre, adsorvida em pequenos poros ou na superfície do gel dos grupos T-OH (T = Si, Al). Nas amostras analisadas registrou que 80% da perda de peso ocorreu abaixo de 300°C, sendo proveniente da evaporação de água não restrita, valor similar ao registrado por Lemouagna, Mackenzie e Melo (2011), que teve 70% da perda de massa abaixo de 250°C.

A perda de massa que ocorre acima de 300°C nos geopolímeros está relacionada com a água quimicamente ligada dos produtos de condensação/polimerização dos grupos T-OH ou estando adsorvida em pequenos poros. (ALMALKAWI; HAMADNA; SOROUSHIAN, 2017; DUXSON; LUKEY; VAN DEVENTER, 2007). No entanto, Bernal et al. (2011) e Lemouagna et al. (2013) afirmam que em altas temperaturas a análise termogravimétrica dos geopolímeros não registra características do material, tendo em vista que ocorre uma pequena perda de massa em uma ampla faixa de temperatura (100 a 800°C), sendo que a partir de 700°C não ocorre perda de peso significativa.

Contudo, é possível determinar a extensão da reação de polimerização com base na perda de massa, pois como apresentado por Weng e Sagoe-Crentsil (2007), a água presente na estrutura do material foi consumida nas reações de hidrólise do Al^{+3} e do Si^{+4} , e posteriormente liberada na condensação dos aluminatos e silicatos para a formação dos tetraedros de Al e Si. Djobo et al. (2016b) quantificaram a perda de água entre 150 e 600°C para compreender a extensão da reação de polimerização, obtendo valores entre 2,14 e 4,07% de perda de massa, enquanto que os resultados obtidos neste estudo correspondem de 7,43 a 9,32%, indicando maior extensão de polimerização.

Ao comparar o grau de polimerização entre as amostras do traço 3B e 4B, que não entraram em contato com a água, foi registrado perda de massa de 9,32 e 7,75%, respectivamente. No entanto, ao contrário do que foi observado por Djobo et al. (2016b), o acréscimo da temperatura de cura não aumentou a extensão das reações de polimerização.

As amostras 3A e 4A (que estiveram em contato com água) apresentaram perda de massa de 8,34 e 7,43%, respectivamente, sendo possível observar que em ambas as combinações ocorreu a redução na extensão das reações de polimerização. Contudo, a redução é menor no traço 4, possivelmente seja interferência da formação

de produtos hidratados que resultaram no aumento da força de ligação com as moléculas de água.

O aumento de temperatura de cura pode ter alterado o mecanismo de condensação das espécies de aluminato e silicato. Segundo Weng e Sagoe-Crentsil (2007), a fixação e o endurecimento dos geopolímeros estão relacionados com esse mecanismo, que pode formar produtos mais ou menos estáveis. No entanto, o resultado do ensaio de termografia apresenta apenas o produto final das reações, não sendo possível acompanhar a evolução química e estrutural do material, para avaliar tal evolução é necessário utilizar técnicas complementares, como a espectroscopia de infravermelho e por ressonância magnética nuclear, entre outras ferramentas. (DJOBO et al., 2016b).

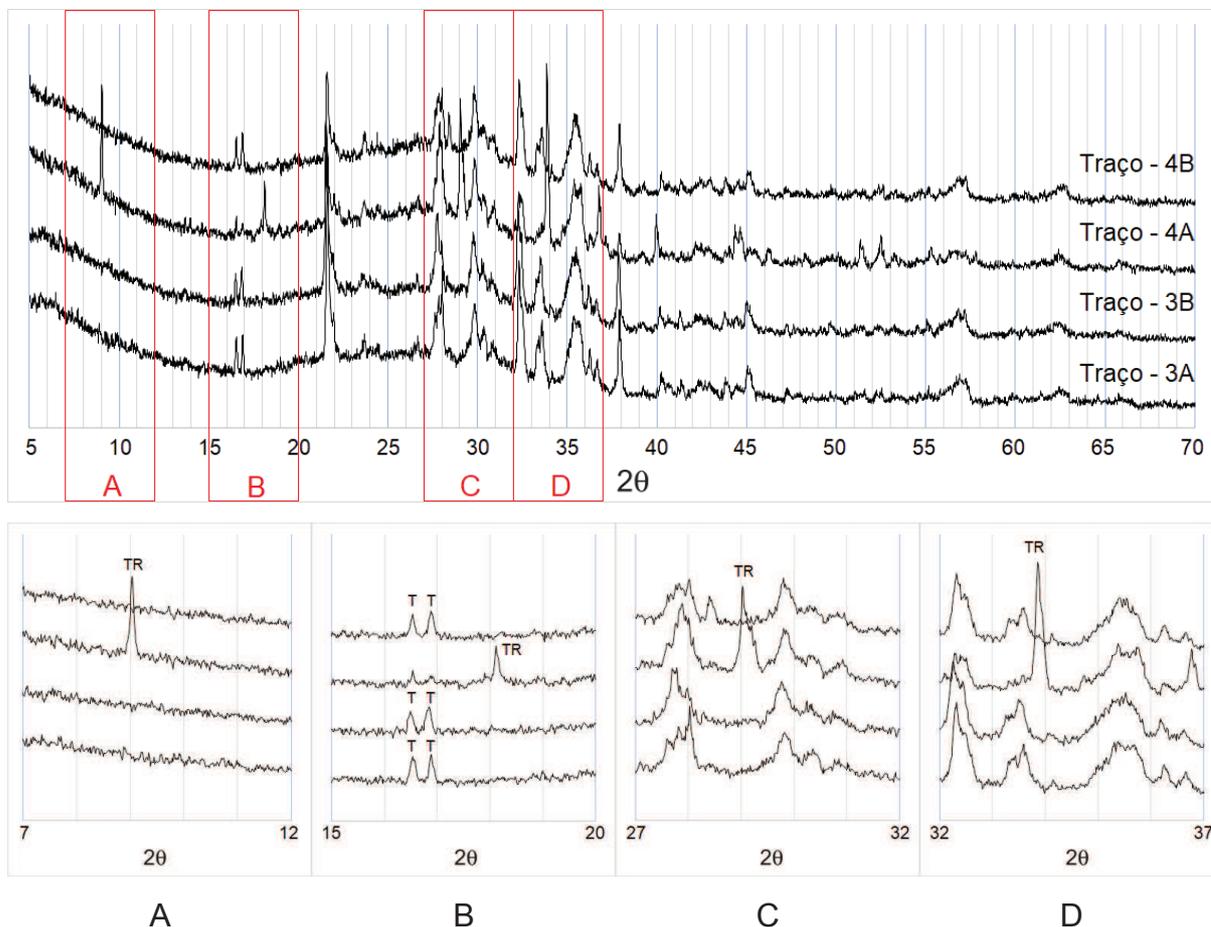
O ângulo de inclinação da perda de massa da combinação 4A é mais elevado na faixa entre 60°C e 150°C, que corresponde a evaporação de água livre. A diferença de 6,82% na perda de massa entre as amostras do traço 4 está relacionada com a absorção de água, tendo em vista que as demais condições entre as amostras são iguais. As amostras 3B e 4B, que não entraram em contato com a água, apresentaram perda de massa similares.

Lemougna et al. (2014) relataram a redução de até 89% da resistência à compressão de pastas geopoliméricas de cinzas vulcânicas após imergi-las em água durante uma noite, mas recuperando parcialmente ou totalmente a resistência após seca-las a 90°C. Este comportamento foi atribuído a hidratação de algumas ligações Si-O-Si para Si-OH na matriz cimentícia, mas destacando que é uma reação reversível. No entanto, o comportamento observado neste trabalho, não apresentava caráter reversível por apresentar intensa degradação.

Ao analisar os difratogramas, percebeu-se que os picos registrados apresentaram baixa intensidade (contagem máxima 569), indicando a presença de material amorfo. Além disso, ocorreu a detecção de inúmeros picos cristalinos que se sobrepõem em alguns casos, dificultando a identificação dos cristais presentes nas amostras, como pode ser observado na Figura 54. No entanto, pôde ser observado a formação de carbonatos (sais solúveis) distintos entre as combinações, principalmente com a amostra que apresentou degradação em contato com água em relação as demais. A amostra 4A, com expansão, apresentou picos cristalinos relacionados a trona (TR - $\text{NaH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), um bicarbonato de sódio hidratado,

enquanto as demais amostras apresentaram a formação da thermonatrita (T - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Figura 54 - Difratoograma das amostras



Fonte: elaborado pelo autor (2019)

Segundo Tchakoute et al. (2013a) a formação dos carbonatos são resultado da reação química entre o excesso de álcalis (Na) e o dióxido de carbono na presença de água. No entanto, a variação das condições de umidade da cura térmica pode induzir a formação de bicarbonatos, conforme observado por Criado, Fernández-Jlménez e Palomo (2010), que registrou a formação de carbonatos em condições de baixa umidade, enquanto que em ambiente com alta umidade não ocorreu a sua formação.

Criado, Fernández-Jlménez e Palomo (2010) também observaram diferenças na precipitação do gel N-A-S-H na amostra com formação de bicarbonato, indicando menor grau de polimerização da matriz cimentícia. Embora os dois traços tenham formado thermonatrita, apenas a amostra 4 em contato com água formou a trona,

indicativo que corrobora com o menor grau de polimerização observado na termografia.

A composição química dos carbonatos é similar, no entanto a trona apresenta mais moléculas de água. A característica hidrofílica dos carbonatos e a sua formação somente ao entrar em contato com umidade no ensaio de durabilidade pode justificar a variação de 6,8% na presença de água no sistema do traço 4, evidenciado pela termogravimetria.

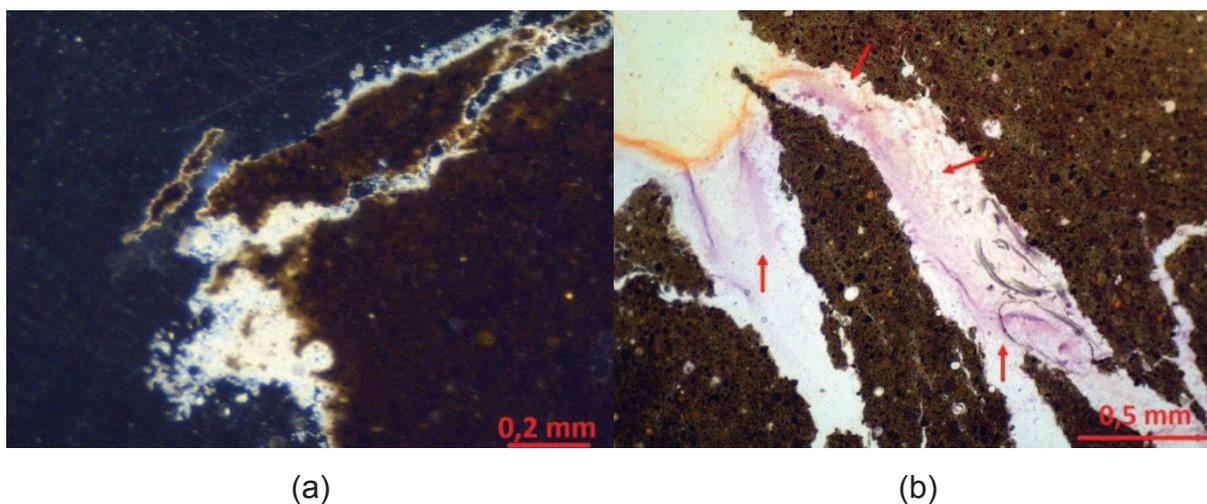
Segundo Skalny, Marchand e Odler (2002), alguns materiais podem absorver água e incorporar as moléculas adicionais na sua rede cristalina, que em muitos casos resulta no aumento significativo de volume. Além disso, Prassas, Phalippou e Hench (1984) afirmam que a rede de gel do sistema $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ possui considerável mobilidade devido ao grande número de íons de oxigênio sem conexão e as deficiências nas ligações de Si-O-Si. Esta característica possibilita o aumento do espaçamento entre as cadeias devido a sorção de H_2O e CO_2 nos locais de Si-O-Na, causando inchamento.

Segundo Tambelli et al. (2006), a trona também é observada em alguns processos de deterioração química do concreto ao ser exposto à atmosfera. No estudo desenvolvido por Hasparyk (2005), a trona foi identificada no gel exsudado da reação álcali-agregado, também associado com a expansão e deterioração do concreto. Já Czapik e Owsiak (2018) foram mais conclusivos, ao afirmar que o produto cristalino da trona será formado quando os íons de sódio são responsáveis pela reação álcali-sílica.

Embora a trona tenha sido identificada em outros estudos envolvendo os geopolímeros, em nenhum momento ocorreram expansões para serem atribuídos ao carbonato. Com base nesta constatação, a sua formação não seria a causa do processo de deterioração do material. (CRIADO et al., 2008; LONGHI et al., 2016; NIKOLOV; ROSTOVSKY; NUGTEREN, 2017; VARGAS et al., 2011, 2014).

A análise petrográfica identificou a amostra 4A como sendo a que mais formou minerais ao longo das fraturas. A Figura 55(a) apresenta o detalhe do possível mineral neoformado, destacando a forma de fibras longas, aciculares e a ocorrência de birrefringência, um indicativo que se trata de uma substância cristalina, com aparência de carbonato.

Figura 55 - Análise petrográfica da amostra 4A



Fonte: elaborado pelo autor (2019)

No entanto ao aspergir alizarina na amostra (indicador químico que tingem de vermelho os carbonatos), apenas uma pequena parcela foi tingida de vermelho, sugerindo que a maior parcela dos cristais formados na fratura não corresponde aos carbonatos, como pode ser observado nas indicações da Figura 55(b). O resultado contradiz a análise dos difratogramas, insinuando que o Na pode ter sido lixiviado ou que não ocorreu a formação de trona nesta porção.

O formato fibroso e alongado dos cristais presentes na fratura se assemelha com um sulfato, como a etringita. No entanto, a composição química descrita na Tabela 19 descarta esta possibilidade devido à ausência de enxofre na composição da amostra, elemento fundamental para a formação de sulfatos.

O comportamento de deterioração ao entrar em contato com a água pode não estar relacionado com a formação de cristais, mas na formação de géis instáveis. Alguns geopolímeros podem se desintegrar nesta circunstância devido à insuficiência de alumina reativa na sua constituição. Segundo Buchwald, Oesterheld e Hilbig (2010) a composição dos géis com relação Si/Al inferior a 6 formam uma estrutura de gel mais forte, que inibe a sua dissolução em água. No entanto, as relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ adotadas neste estudo variaram entre 5,44 e 6,09, conforme descrito na Tabela 13. Vale destacar que os traços 3 e 4 apresentam a mesma relação Si/Al (5,56), com comportamento de deterioração distinto, onde a combinação 4 demonstrou instabilidade ao entrar em contato com a água, enquanto que a combinação 3 não foi deteriorada.

O desenvolvimento de resistência mecânica nas amostras indica que ocorreu a formação de géis e/ou estruturas estáveis nos geopolímeros. No entanto, a resistência à compressão não é um parâmetro definitivo na formação de estruturas estáveis, pois como descrito por Buchwald, Oesterheld e Hilbig (2010), combinações na mesma faixa de resistência podem apresentar deformações distintas ao entrar em contato com a água, devido à modificação na composição química.

A elevada resistência no estado seco, pode ser atribuído à formação de carbonatos de sódio (como a thermonatrita e a trona) e silicatos de sódio, que em estado seco são resistentes, mas na presença de umidade se tornam solúveis. Segundo Tchadjíé et al. (2016), as fases solúveis são formadas a partir da combinação entre o excesso de álcalis (Na^+) livres da matriz e o silicato solúvel presente no ativador alcalino. Redden e Neithalath (2014) também afirmam que a despolimerização da SiO_2 em géis de silicato de sódio está relacionada com o módulo de sílica do gel produzido, que corresponde a composição química do material precursor e do ativador alcalino.

Além disso, as condições de cura podem alterar a formação de hidratos solúveis de silicato de sódio (alumínio). No estudo desenvolvido por Bədənoiu, Al-Saadi e Voicu (2015), ao aumentar o tempo de cura térmica, o material ativado por álcalis reduziu a sua resistência à água devido ao acréscimo de hidratos na matriz de ligação.

Redden e Neithalath (2014) descrevem o processo de despolimerização iniciando com a lixiviação do sódio e a formação de grupos silanol e de hidroxila, como representado na Equação 4. O pH da água aumenta devido a alcalinidade produzida pela reação inicial, desencadeando a quebra das ligações de sílica descritas nas Equações 5 e 6.



Para tornar o material estável, Redden e Neithalath (2014) sugerem suplementar o sistema com a adição de alumina reativa para aumentar a formação de

gel de aluminossilicato de sódio (N-A-S-H). O incremento de Al visa formar ligações cruzadas e substituir o Si^{4+} na estrutura por Al^{3+} , o que possibilita imobilizar o íon alcalino no equilíbrio de carga, limitando a sua dissolução.

Os principais materiais utilizados para aumentar a resistência à água se trata da escória de alto forno e o metacaulim, ambos contribuem para formar uma estrutura com sistema misto entre C-A-S-H e N-A-S-H. Com base nessas informações, Redden e Neithalath (2014) afirmam que é possível produzir ligantes geopoliméricos com pó de vidro, desde que o material seja cuidadosamente suplementado.

5 CONCLUSÃO

Neste capítulo são apresentadas as considerações finais deste estudo e as sugestões para trabalhos futuros, considerando os resultados obtidos através do programa experimental.

5.1 Considerações Finais

Os geopolímeros produzidos a partir dos vidros vulcânicos apresentaram resistência mecânica compatível com a ampla variedade de funções atribuídas ao cimento Portland na construção civil, atingindo resistência potencial de 181,8 MPa sem a adição de materiais complementares. Esse valor é superior aos demais resultados descritos na literatura referentes a utilização de cinzas vulcânicas e pozolanas naturais ativadas por álcalis.

A ampla variedade de resistência entre as combinações, mostra a sensibilidade da matriz a variação dos níveis dos parâmetros em análise. Esse comportamento inviabilizou a determinação de uma regra geral para descrever a influência dos fatores de controle no desenvolvimento de resistência à compressão, sendo necessário a elaboração do modelo matemático.

O modelo matemático elaborado a partir dos resultados obtidos do ensaio de compressão para descrever a influência dos fatores de controle no comportamento mecânico, apresentou coeficiente de determinação de 62,85%. Embora apresente certa imprecisão, o modelo matemático torna viável a análise de diversas combinações, que em caso de exemplares reais demandariam um elevado consumo de materiais e de tempo para moldagem, tornando inviável a sua execução. No entanto, a equação elaborada limita-se aos materiais e métodos utilizados neste estudo, não sendo possível extrapolar para outras composições.

A partir do modelo matemático, pode-se observar que a adição de silicato de sódio residual no ativador alcalino, possibilita a ocorrência das reações de polimerização em temperatura ambiente (20°C), mesmo sem a elevada presença de Ca. Também foi observado o desenvolvimento lento de resistência com ativadores alcalinos de baixa molaridade, sendo que com o aumento da molaridade ocorre a aceleração das reações de polimerização. Além destas observações, notou-se que

com o aumento da reação solução/aglomerante ocorre uma redução na expectativa de resistência da matriz cimentícia.

A simulação da evolução do comportamento mecânico ao longo do tempo da matriz cimentícia, indicou a combinação com $M_s=2$, $Mol=12$ mol, $S_{Agl}=0,45$ e $Temp=20$ como sendo a melhor perspectiva de resistência. Embora apresente credenciais mecânicas para a utilização na construção civil, não foi possível verificar a sua resistência à água.

A grande maioria das combinações analisadas apresentaram limitações de durabilidade ao entrar em contato com umidade, onde ocorreu a completa degradação da amostra. Alguns mecanismos de deterioração podem ser a causa da deterioração, como a formação de carbonatos (trona e a thermonatrita) resultado da reação entre o excesso de hidróxido de sódio e o dióxido de carbono. Assim como a formação de etringita após o desenvolvimento de resistência, no entanto a composição química descartou a possibilidade da ocorrência deste fenômeno devido à ausência de enxofre.

Há indícios que a origem da expansão esteja relacionada com a insuficiência de alumina reativa no material precursor (vidro vulcânico) que acaba formando géis instáveis, embora a elevada resistência mecânica desenvolvida na matriz (181,8 MPa) torne este fato contraditório. No entanto, a formação de carbonatos de sódio (como a thermonatrita e a trona) podem ser responsáveis pela resistência no estado seco, já que apresentam estabilidade em condições de baixa umidade, mas se tornam solúveis na presença de água.

De forma geral, o material apresenta potencial mecânico para a utilização na construção civil, no entanto a sua degradação completa na presença de umidade gera a necessidade de realizar testes para verificar a sua durabilidade, além de aprofundar o conhecimento quanto a origem do mecanismo de expansão.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

A observação do comportamento do material em laboratório e a análise dos resultados, fez com que surgissem possibilidades e demandas para complementar este estudo com o objetivo de aprofundar o conhecimento sobre os geopolímeros constituídos por vidro vulcânico e silicato de sódio residual da cinza de casca de arroz. Sendo assim, sugere-se para trabalhos futuros:

- a) Determinar a origem do mecanismo de deterioração das amostras ao entrar em contato com a água, estudando meios para mitigar este processo;
- b) Estudar a influência da relação Si/Al no mecanismo de deterioração, analisando a possibilidade de corrigir esta relação com a adição de alumina amorfa ou o incremento de Ca para obter sistemas binários (NASH + CASH);
- c) Determinar a reatividade dos vidros vulcânicos e quantificar as fases de sílica e alumina reativos, tendo em vista apontar a relação Si/Al reativos deste material precursor;
- d) Verificar a ocorrência de expansão por reação álcali-sílica, considerando a possibilidade de permanecer material altamente reativo sem ser totalmente consumido nas reações de polimerização;
- e) Testar o modelo matemático utilizando a metodologia e os materiais descritos neste estudo;
- f) Ajustar a consistência e trabalhabilidade da pasta de cimento, pois dificultou a padronização do procedimento de adensamento dos corpos de prova;
- g) Verificar a eficiência de aditivos superplastificantes nos geopolímeros;
- h) Determinar a absorção de água dos geopolímeros;
- i) Avaliar a deformação dos geopolímeros, tendo em vista a possibilidade de utilização como asfalto alternativo de baixo impacto ambiental.

REFERÊNCIAS

ALLAHVERDI, A. et al. Methods to control efflorescence in alkali-activated cement-based materials. In: PACHECO-TORGAL, Fernando; LABRINCHA, Joao; LEONELLI, C; PALOMO, A; CHINDAPRASIT, P (Org.). **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2015. p. 463-483.

ALLAHVERDI, A.; KANI, E. N. Use of construction and demolition waste (CDW) for alkali-activated or geopolymer cements. In: PACHECO-TORGAL, F; TAM, V. W. Y; LABRINCHA, J. A.; DING, Y; DE BRITO, J (Org.). **Handbook of Recycled Concrete and Demolition Waste**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2013. p. 439-475.

ALLAHVERDI, A.; MEHRPOUR, K.; KANI, E. N. Taftan pozzolan-based geopolymer cement. **International Journal of Engineering Science**, v. 19, n. 3, p. 1–5, 2008.

ALLAHVERDI, A.; MEHRPOUR, K.; NAJAFIKANI, E. Investigating the possibility of utilizing pumice-type natural pozzolan in production of geopolymer cement. **Ceramics - Silikaty**, v. 52, n. 1, p. 16–23, 2008.

ALMALKAWI, A. T.; HAMADNA, S.; SOROUSHIAN, P. One-part alkali activated cement based volcanic pumice. **Construction and Building Materials**, v. 152, p. 367–374, 2017.

ARBI, K. et al. A Review on the Durability of Alkali-Activated Fly Ash/Slag Systems: Advances, Issues, and Perspectives. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 19, p. 5439–5453, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR 12674**: Silicato de sódio para fundição - Determinação do teor de sílica - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR 12675**: Silicato de sódio para fundição - Determinação do teor de óxido de sódio - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1992.

BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D.; THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 2, n. 4, p. 309–317, 2000.

BELL, J. L.; DRIEMEYER, P. E.; KRIVEN, W. M. Formation of ceramics from metakaolin-based geopolymers. Part II: K-based geopolymer. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 3, p. 607–615, 2009.

BERNAL, S. A. et al. Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 16, p. 5477–5486, 2011.

BERNAL, S. A. et al. Activation of metakaolin/slag blends using alkaline solutions based on chemically modified silica fume and rice husk ash. **Waste and Biomass Valorization**, v. 3, n. 1, p. 99–108, 2012.

BERNAL, S. A. et al. Performance at high temperature of alkali-activated slag pastes produced with silica fume and rice husk ash based activators. **Materiales de construcción**, v. 65, n. 318, p. 1–10, 2015.

BƏDƏNOIU, A. I.; AL-SAADİ, T. H. A.; VOICU, G. Synthesis and properties of new materials produced by alkaline activation of glass cullet and red mud. **International Journal of Mineral Processing**, v. 135, p. 1–10, 2015.

BONDAR, D. et al. Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 2, p. 251–260, 2011a.

BONDAR, D. et al. Effect of adding mineral additives to alkali-activated natural pozzolan paste. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 6, p. 2906–2910, 2011b.

BONDAR, D. et al. Effect of heat treatment on reactivity-strength of alkali-activated natural pozzolans. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 10, p. 4065–4071, 2011c.

BUCHWALD, A.; OESTERHELD, R.; HILBIG, H. Incorporation of aluminate into silicate gels and its effect on the foamability and water resistance. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 10, p. 3370–3376, 2010.

CONCEIÇÃO, L. C. S. **Avaliação do potencial de utilização de vidros vulcânicos para a produção de matrizes cimentícias álcali-ativadas com Características Estruturais**. 2016. 126 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Civil)–Curso de Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), São Leopoldo, 2016.

CRIADO, M. et al. Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: 29Si MAS-NMR Survey. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 109, n. 1–3, p. 525–534, 2008.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Alkali activation of fly ash. Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description. **Fuel**, v. 89, n. 11, p. 3185–3192, 2010.

CZAPIK, P.; OWSIAK, Z. Chemical corrosion of external stairs - Case study. **MATEC Web of Conferences**, v. 163, p. 1–8, 2018.

DAL MOLIN, D. C. C.; KULAKOWSKI, M. P.; RIBEIRO, J. L. D. Contribuições ao planejamento de experimentos em projetos de pesquisa em engenharia civil. **Ambiente Construído**, v. 5, n. 2, p. 37–49, 2005.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry and Applications**. 2. ed. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2008.

DIAS, N. A. A. **Geopolímeros : Contributos para a redução das eflorescências**. 2012. 84 f. Dissertação (Mestrado em Integrado em Engenharia Civil) -- Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Braga, 2012.

DJOBBO, J. N. Y. et al. Mechanical activation of volcanic ash for geopolymer synthesis: Effect on reaction kinetics, gel characteristics, physical and mechanical properties. **RSC Advances**, v. 6, n. 45, p. 39106–39117, 2016a.

DJOBBO, J. N. Y. et al. Reactivity of volcanic ash in alkaline medium, microstructural and strength characteristics of resulting geopolymers under different synthesis conditions. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 22, p. 10301–10317, 2016b.

DJOBBO, J. N. Y. et al. Volcanic ash-based geopolymer cements/concretes: the current state of the art and perspectives. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 5, p. 4433–4446, 2017.

DUXSON, P. et al. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, n. 1–3, p. 47–58, 2005.

DUXSON, P. et al. Geopolymer technology: The current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2917–2933, 2007.

DUXSON, P.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 - Physical evolution. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 52–54, p. 5541–5555, 2006.

DUXSON, P.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 3044–3054, 2007.

FEDUMENTI, M. B. **Avaliação da influência da cinza de casca de arroz no comportamento de concretos com agregado reciclado de concreto em relação a propriedades mecânicas e de durabilidade, com ênfase no transporte de íons cloreto**. 2013. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) -- Curso de Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), São Leopoldo, 2016.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. P. A. Chemical durability of geopolymers. In: PROVIS, J.L; VAN DEVENTER, J. S.J (Org.). **Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications**. Spain: Woodhead Publishing Limited, 2009. p. 167–166.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. et al. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, p. 111–119, 2006.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Nanostructure/microstructure of fly ash geopolymers. In: PROVIS, J.L; VAN DEVENTER, J. S.J (Org.). **Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications**. Spain: Woodhead Publishing Limited, 2009. p. 89–117.

FIRDOUS, R.; STEPHAN, D.; YANKWA DJOBO, J. N. Natural pozzolan based geopolymers: A review on mechanical, microstructural and durability characteristics. **Construction and Building Materials**, v. 190, p. 1251–1263, 2018.

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. In: PACHECO-TORGAL, F.; LABRINCHA, J.; LEONELLI, C.; PALOMO, A.; CHINDAPRASIT, P. (Org.). **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2015a. p. 19–47.

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Crucial insights on the mix design of alkali-activated cement-based binders. In: PACHECO-TORGAL, F.; LABRINCHA, J.; LEONELLI, C.; PALOMO, A.; CHINDAPRASIT, P. (Org.). **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2015b. p. 49–73.

GLASBY, T. et al. EFC geopolymer concrete aircraft pavements at Brisbane West Wellcamp Airport. **Concrete 2015 Conference**, v. 11, n. 1, p. 1–9, 2015.

GLASSER, L. S. D.; KATAOKA, N. The chemistry of “alkali-aggregate” reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 11, p. 1–9, 1981.

GÖRHAN, G.; KÜRKLÜ, G. The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures. **Composites Part B: Engineering**, v. 58, p. 371–377, 2014.

HABERT, G. et al. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: Reviewing current research trends. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 11, p. 1229–1238, 2011.

HABERT, G.; OUELLET-PLAMONDON, C. Recent update on the environmental impact of geopolymers. **RILEM Technical Letters**, v. 1, p. 17, 2016.

HASPARYK, N. P. **Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado**. 2005. 326 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2005.

HOFFMANN, A. T. **Influência da adição de sílica ativa, da relação água/aglomerante, temperatura e tempo de cura no coeficiente de difusão de cloretos em concretos**. 2001. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2001.

HUSEIEN, G. F. et al. Influence of different curing temperatures and alkali activators on properties of GBFS geopolymer mortars containing fly ash and palm-oil fuel ash. **Construction and Building Materials**, v. 125, p. 1229–1240, 2016.

KAMATH, S. R.; PROCTOR, A. Silica Gel from Rice Hull Ash: Preparation and Characterization. **Cereal Chemistry Journal**, v. 75, n. 4, p. 484–487, 1998.

KAMSEU, E. et al. Substitution of sodium silicate with rice husk ash-NaOH solution in metakaolin based geopolymer cement concerning reduction in global warming. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 3050–3060, 2017.

KANI, E. N.; ALLAHVERDI, A. Effects of curing time and temperature on strength development of inorganic polymeric binder based on natural pozzolan. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 12, p. 3088–3097, 2009.

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D.; PERDIKATIS, V. Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2–3, p. 760–768, 2009.

KONG, D. L. Y. Y.; SANJAYAN, J. G. Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 2, p. 334–339, 2010.

KOPPE, Angélica; STAUDT, Luís Cláudio; Guindani, Eduardo Nobre; SANDER, Andrea; MANCIO, Mauricio. Análise do potencial do vidro vulcânico no desenvolvimento de cimentos álcali-ativados. In: ENCONTRO LATINO-AMERICANO E EUROPEU SOBRE EDIFICAÇÕES E COMUNIDADES SUSTENTÁVEIS – EURO-ELECS, 2., 2017, São Leopoldo. **Anais Eletrônicos...** São Leopoldo: Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2017. Disponível em: <<http://repositorio.unisinos.br/anais/euroelecs/anais2017.html>>. Acesso em: 23 out. 2017.

LEMOUGNA, P. N. et al. The role of iron in the formation of inorganic polymers (geopolymers) from volcanic ash: A57Fe Mössbauer spectroscopy study. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 15, p. 5280–5286, 2013a.

LEMOUGNA, P. N. et al. Influence of the activating solution composition on the stability and thermo-mechanical properties of inorganic polymers (geopolymers) from volcanic ash. **Construction and Building Materials**, v. 48, p. 278–286, 2013b.

LEMOUGNA, P. N. et al. Influence of the chemical and mineralogical composition on the reactivity of volcanic ashes during alkali activation. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 811–820, 2014.

LEMOUGNA, P. N.; MACKENZIE, K. J. D.; MELO, U. F. C. Synthesis and thermal properties of inorganic polymers (geopolymers) for structural and refractory applications from volcanic ash. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3011–3018, 2011.

LOFGREN, G. Experimentally produced devitrification textures in natural rhyolitic glass. **Bulletin of the Geological Society of America**, v. 82, n. 1, p. 111–124, 1971.

LONGHI, M. A. et al. Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, v. 115, p. 265–272, 2016.

MACHADO, F. B. et al. As rochas intrusivas da Formação Serra Geral na Porção leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo: Aspectos petrográficos e geoquímicos - Resultados preliminares. **Geociências**, v. 13, n. 1, p. 5–17, 2005.

MARSHALL, R. R. Devitrification of natural glass. **Bulletin of the Geological Society of America**, v. 72, n. 10, p. 1493–1520, 1961.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: Microstructure, Properties, and Materials**. 4. ed. New Yorque: McGraw-Hill Professional Publishing, 2014.

MELLADO, A. et al. Carbon footprint of geopolymeric mortar: Study of the contribution of the alkaline activating solution and assessment of an alternative route. **RSC Advances**, v. 4, n. 45, p. 23846–23852, 2014.

MO, B. H. et al. Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 144–148, 2014.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 8. ed. Hoboken: John Wiley Professio, 2012.

MOON, J. et al. Determination of the elastic properties of amorphous materials: Case study of alkali-silica reaction gel. **Cement and Concrete Research**, v. 54, p. 55–60, 2013.

MOON, J. et al. Characterization of natural pozzolan-based geopolymeric binders. **Cement and Concrete Composites**, v. 53, p. 97–104, 2014.

MUÑIZ-VILLARREAL, M. S. et al. The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. **Materials Letters**, v. 65, n. 6, p. 995–998, 2011.

NADOUSHAN, M. J.; RAMEZANIANPOUR, A. A. The effect of type and concentration of activators on flowability and compressive strength of natural pozzolan and slag-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 337–347, 2016.

NAJAFI, E. et al. Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 1, p. 25–33, 2012.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. J. **Tecnologia do Concreto**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman Editora LTDA, 2013.

NIKOLOV, A.; ROSTOVSKY, I.; NUGTEREN, H. Geopolymer materials based on natural zeolite. **Case Studies in Construction Materials**, v. 6, p. 198–205, 2017.

OH, J. E. et al. The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 2, p. 189–196, 2010.

PALOMO, A. et al. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 7, p. 997–1004, 1999.

PALOMO, A.; ALONSO, S.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Alkaline Activation of Fly Ashes: NMR Study of the Reaction Products. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 6, p. 1141–1145, 2004.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 8, p. 1323–1329, 1999.

PANIAS, D.; GIANNOPOULOU, I. P.; PERRAKI, T. Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 301, p. 246–254, 2007.

PASSUELLO, A. et al. Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators. **Journal of Cleaner Production**, v. 166, p. 680–689, 2017.

PINTO, A. T. **Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metaucalino**. 2004. 400 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) -- Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Guimarães, 2004.

POLO, L. A. **O vulcanismo ácido da Província Magmática Paraná-Etendeka na região de Gramado Xavier, RS: estratigrafia, estruturas, petrogênese e modelo eruptivo**. 2014. 326 f. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) -- Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

PRASSAS, M.; PHALIPPOU, J.; HENCH, L. L. Preparation of $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{SiO}_2$ gels for the gel-glass process II. The gel-glass conversion. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 63, n. 3, p. 375–389, 1984.

PROVIS, J. L. Activating solution chemistry for geopolymers. In: PROVIS, J.L.; VAN DEVENTER, J. S.J (Org.). **Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications**. Melbourne: Woodhead Publishing Limited, 2009. p. 50–71.

PROVIS, J. L. et al. X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 6, p. 855–864, 2012.

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 50, n. 4, p. 50–51, 2018.

PROVIS, J. L.; PALOMO, A.; SHI, C. Advances in understanding alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 110–125, 2015.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM**. Dordrecht: Springer/RILEM, 2014.

RATTANASAK, U.; CHINDAPRASIRT, P. Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. **Minerals Engineering**, v. 22, n. 12, p. 1073–1078, 2009.

REDDEN, R.; NEITHALATH, N. Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders. **Cement and Concrete Composites**, v. 45, p. 46–56, 2014.

RICKARD, W. D. A.; VAN RIESSEN, A.; WALLS, P. Thermal character of geopolymers synthesized from class F Fly ash containing high concentrations of iron and α -quartz. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 7, n. 1, p. 81–88, 2010.

ROBAYO-SALAZAR, R. A.; DE GUTIÉRREZ, M.; PUERTAS, F. Study of synergy between a natural volcanic pozzolan and a granulated blast furnace slag in the production of geopolymeric pastes and mortars. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 151–160, 2017.

ROBAYO-SALAZAR, R. A.; GUTIÉRREZ, R. M. DE. Natural volcanic pozzolans as an available raw material for alkali-activated materials in the foreseeable future: A review. **Construction and Building Materials**, v. 189, p. 109–118, 2018.

RODRIGUEZ, E. D. et al. Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder. **Cement and Concrete Composites**, v. 35, n. 1, p. 1–11, 2013.

SAGOE-CRENTSIL, K.; SILVA, P. DE. Alkali-activated binders: Early Age Nucleation Reactions, Chemical Phase Evolution and Their Implications on System Properties. **Journal of the Chinese Ceramic Society**, v. 43, n. 10, p. 1449–1457, 2015.

SARGENT, P. et al. The use of alkali activated waste binders in enhancing the mechanical properties and durability of soft alluvial soils. **Engineering Geology**, v. 152, n. 1, p. 96–108, 2013.

SEDIRA, N. et al. A review on mineral waste for chemical-activated binders: mineralogical and chemical characteristics. **Mining Science**, v. 24, p. 29–58, 2017.

SHI, C.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 750–763, 2011.

SILVA, M. DE F. M. M. Da. **Atributos de solo e planta em função da aplicação cumulativa de cinza de casca de arroz no cultivo do arroz irrigado**. 2017. 139 f. Tese (Doutorado em Ciências) -- Programa de Pós-Graduação em Manejo e Conservação do Solo e da Água, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

SILVA, P. DE; SAGOE-CRENTSIL, K. Medium-term phase stability of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ geopolymer systems. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 6, p. 870–876, 2008.

SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, I. **Sulfate attack on concrete**. New York: Spon Press, 2002.

ŠKVÁRA, F. et al. Material and structural characterization of alkali activated low-calcium brown coal fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2–3, p. 711–720, 2009.

STAUDT, Luís Cláudio; KOPPE, Angélica; SANDER, Andrea; MANCIO, Mauricio. Avaliação do potencial de utilização de vidros vulcânicos para produção de matrizes cimentícias álcali-ativadas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO – CBC2017, 59., 2017, Bento Gonçalves. **Anais eletrônicos...** Bento Gonçalves: Instituto Brasileiro do Concreto, 2017.

SUBAER; VAN RIESSEN, A. Thermo-mechanical and microstructural characterisation of sodium-poly(sialate-siloxo) (Na-PSS) geopolymers. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 3117–3123, 2007.

SUWAN, T.; FAN, M.; BRAIMAH, N. Micro-mechanisms and compressive strength of Geopolymer-Portland cementitious system under various curing temperatures. **Materials Chemistry and Physics**, v. 180, p. 219–225, 2016.

TAKEDA, H. et al. Fabrication and characterization of hardened bodies from Japanese volcanic ash using geopolymerization. **Ceramics International**, v. 40, n. 3, p. 4071–4076, 2014.

TAMBELLI, C. E. et al. Study of the structure of alkali-silica reaction gel by high-resolution NMR spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 32–35, p. 3429–3436, 2006.

TCHADJIÉ, L. N. et al. Potential of using granite waste as raw material for geopolymer synthesis. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 3046–3055, 2016.

TCHAKOUTE, H. K. et al. Synthesis of geopolymers from volcanic ash via the alkaline fusion method: Effect of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio of soda-volcanic ash. **Ceramics International**, v. 39, n. 1, p. 269–276, 2013a.

TCHAKOUTE, H. K. et al. Utilization of volcanic ashes for the production of geopolymers cured at ambient temperature. **Cement and Concrete Composites**, v. 38, p. 75–81, 2013b.

TCHAKOUTÉ, H. K. et al. A comparative study of two methods to produce geopolymer composites from volcanic scoria and the role of structural water contained in the volcanic scoria on its reactivity. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 12568–12577, 2015.

TCHAKOUTÉ, H. K. et al. Synthesis of sodium waterglass from white rice husk ash as an activator to produce metakaolin-based geopolymer cements. **Journal of Building Engineering**, v. 6, p. 252–261, 2016.

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, n. 1–3, p. 82–88, 2009.

TENNAKON, C. et al. Influence and role of feedstock Si and Al content in geopolymer synthesis. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, v. 4, n. 2, p. 129–139, 2016.

TURNER, L. K.; COLLINS, F. G. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 125–130, 2013.

USGS. **Mineral Commodity summaries 2018**. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2018/mcs2018.pdf>>. Acesso em: 11 fev. 2019.

VARGAS, A. S. DE et al. The effects of Na₂O/SiO₂ molar ratio, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly ash-based geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 6, p. 653–660, 2011.

VARGAS, A. S. DE et al. Strength development of alkali-activated fly ash produced with combined NaOH and Ca(OH)₂ activators. **Cement and Concrete Composites**, v. 53, p. 341–349, 2014.

VILLAQUIRÁN-CAICEDO, M. A. et al. Thermal properties of novel binary geopolymers based on metakaolin and alternative silica sources. **Applied Clay Science**, v. 118, p. 276–282, 2015.

WALKLEY, B. et al. Phase evolution of C-(N)-A-S-H/N-A-S-H gel blends investigated via alkali-activation of synthetic calcium aluminosilicate precursors. **Cement and Concrete Research**, v. 89, p. 120–135, 2016.

WBCSD. **Cement Industry Energy and CO₂ Performance “Getting the Numbers Right”**. Disponível em: <<http://wbcspdpublications.org/project/cement-industry-energy-and-co2-performance-getting-the-numbers-right/>>. Acessado em: 15 out. 2017.

WENG, L.; SAGOE-CRENTSIL, K. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I-Low Si/Al ratio systems. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2997–3006, 2007.

YADOLLAHI, M. M.; BENLI, A.; DEMIRBOGA, R. The effects of silica modulus and aging on compressive strength of pumice-based geopolymer composites. **Construction and Building Materials**, v. 94, p. 767–774, 2015.

ZHANG, Z. et al. Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence. **Cement and Concrete Research**, v. 64, p. 30–41, 2014.

ZHAO, R.; SANJAYAN, J. G. Geopolymer and Portland cement concretes in simulated fire. **Magazine of Concrete Research**, v. 63, n. 3, p. 163–173, 2011.

ZHOU, W. et al. A comparative study of high- and low-Al₂O₃ fly ash based-geopolymers: The role of mix proportion factors and curing temperature. **Materials and Design**, v. 95, p. 63–74, 2016.

APÊNDICE A – LINHAS DE COMANDO NO RSTUDIO

```

library(rsm)

# Modelagem
model.if <- rsm(Resistencia ~ SO(Ms,Mol,SAg1,Temp,Idade),dados, subset=(Temp !=100))
print(summary(model.if))

# Influência dos parâmetros
persp(model.if, ~Idade+Temp, at = list(SAg1=0.45, Mol=12, Ms=0),zlim=c(0,270))
persp(model.if, ~Idade+Temp, at = list(SAg1=0.45, Mol=12, Ms=1),zlim=c(0,270))
persp(model.if, ~Idade+Temp, at = list(SAg1=0.45, Mol=12, Ms=2),zlim=c(0,270))

persp(model.if, ~Idade+Temp, at = list(SAg1=0.45, Mol=4, Ms=2),zlim=c(0,200))
persp(model.if, ~Idade+Temp, at = list(SAg1=0.45, Mol=8, Ms=2),zlim=c(0,200))
persp(model.if, ~Idade+Temp, at = list(SAg1=0.45, Mol=12, Ms=2),zlim=c(0,200))

persp(model.if, ~Idade+Temp, at = list(SAg1=0.45, Mol=12, Ms=2),zlim=c(0,200))
persp(model.if, ~Idade+Temp, at = list(SAg1=0.55, Mol=12, Ms=2),zlim=c(0,200))
persp(model.if, ~Idade+Temp, at = list(SAg1=0.65, Mol=12, Ms=2),zlim=c(0,200))

# Interações entre os fatores
persp(model.if, ~SAg1+Temp,zlim=c(0,150))
persp(model.if, ~SAg1+Ms,zlim=c(0,150),theta=60)
persp(model.if, ~SAg1+Mol,zlim=c(0,150))
persp(model.if, ~Ms+Mol,zlim=c(0,150),theta=60)
persp(model.if, ~Ms+Temp,zlim=c(0,150))
persp(model.if, ~Mol+Temp,zlim=c(0,150))

# Resistência ao longo do tempo
contour(model.if, ~Ms+Idade)
contour(model.if, ~Mol+Idade)
contour(model.if, ~SAg1+Idade)
contour(model.if, ~Temp+Idade, at = list(SAg1=0.45, Mol=4, Ms=2))
contour(model.if, ~Temp+Idade, at = list(SAg1=0.45, Mol=12, Ms=2))

```

ANEXO A - FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X - VIDRO VULCÂNICO

	UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA							
	LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS Caixa Postal 19062 • 81.531-980 • Curitiba – PR • Tel. (41) 3361-3281 • Fax (41) 3361-3671 • www.lamir.ufpr.br • lamir@ufpr.br							
<u>CERTIFICADO DE ANÁLISE</u> Nº. 2018 197 FRX 03								
Análise solicitada: Análise química semiquantitativa total por espectrometria de fluorescência de raios X, pó prensado.								
Equipamento: Espectrômetro PANalytical Axios Max.								
Solicitante: Marlova Piva Kulakowski		Data de entrada: 25/04/2018	Data de emissão: 18/05/2018					
Identificação da(s) amostra(s) pelo solicitante: Vidro vulcânico – Patrícia – Unisinos		Nº LAMIR: 197/18 03						
Composição Química:								
Amostra 197/18 03	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	MgO (%)	TiO ₂ (%)
	63,4	12,9	8,2	4,1	3,1	2,5	1,3	1,2
	P ₂ O ₅ (%)	MnO (%)	BaO (%)	ZrO ₂ (%)	Rb ₂ O (%)	SrO (%)	ZnO (%)	P.F. (%)
	0,3	0,2	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	2,49
<ul style="list-style-type: none"> • P.F. = Perda ao fogo • Resultados normalizados para 100 % 				Obs.: A análise semiquantitativa possui certo caráter subjetivo e interpretativo. São aceitáveis variações na ordem de ± 10 % nas concentrações indicadas acima, assim como falsas indicações positivas e/ou negativas de elementos em baixas concentrações (traços).				
- FINAL DO CERTIFICADO -								
PÁGINA 1 de 1								
<i>OS RESULTADOS ANALÍTICOS REFEREM-SE APENAS ÀS AMOSTRAS ANALISADAS PELO LAMIR. REPRODUÇÕES DEVEM SER TOTAIS, REFERENCIANDO O NÚMERO DO CERTIFICADO. ESTA VIA ORIGINAL SÓ TEM VALIDADE QUANDO ACOMPANHADA DA CHANCELA DO LAMIR E RUBRICAS DO RESPONSÁVEL TÉCNICO E DO COORDENADOR DO LABORATÓRIO.</i>								
Responsável Técnico:		Coordenadora Técnica:						
Franciele O. Czervinski – Química – CRQ IX 09202385		Profa. Dra. Eleonora Maria Gouvêa Vasconcellos						