

**ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS COM DIFERENTES
ATIVADORES ALCALINOS E SEUS COMPORTAMENTOS FRENTE À
ELEVAÇÃO DA TEMPERATURA**

THAIS DA SILVA ROCHA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
SETEMBRO – 2017

**ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS COM DIFERENTES
ATIVADORES E SEUS COMPORTAMENTOS FRENTE À ELEVAÇÃO
DA TEMPERATURA**

THAIS DA SILVA ROCHA

“Dissertação apresentada ao PPGEC - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil”.

Orientador: Prof. D.sc. Dylmar Penteado Dias

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
SETEMBRO – 2017

ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS COM DIFERENTES ATIVADORES E SEUS COMPORTAMENTOS FRENTE À ELEVAÇÃO DA TEMPERATURA

THAIS DA SILVA ROCHA

“Dissertação apresentada ao PPGEC - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil”.

Aprovada em 18 de Setembro de 2017.

Comissão Examinadora:

Prof. Daniel Carlos Taissum Cardoso, D.Sc. - PUC - Rio.

Prof. Eduardo Atem de Carvalho, PhD. - LAMAV - UENF.

Prof. Sergio Luis González Garcia, D.Sc. - LECIV - UENF.

Prof. Dylmar Penteado Dias, D.Sc. - LECIV - UENF.

Orientador

DEDICATÓRIA

Ao Rafael Rangel de Salles Guerra.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Gilberto e Dulcélia, e a minha irmã, Taiana, por todo incentivo e compreensão durante este período, sendo em toda a vida grandes exemplos de pessoas para mim.

Ao Rafael por sua imprescindível contribuição, seja na ajuda com as tarefas da dissertação, seja me mostrando a beleza da caminhada. Sem você eu nunca teria conseguido, obrigada.

À minha sogra e meu sogro, Maria da Penha e Carlos Augusto, por todas as orações, pensamentos positivos e disposição em ajudar.

Ao Prof. Dylmar por todo conhecimento compartilhado, pela amizade e por despertar em mim o interesse pela pesquisa.

Ao Fernando pela amizade que construímos ao compartilhar a ansiedade e os percalços do caminho. Você foi um grande incentivador para a conclusão desta pesquisa e eu agradeço muito tê-lo tido junto comigo nesse período.

À Kíssila pela amizade que construímos em meio aos tormentos da pós-graduação.

À Larissa por ser meu braço direito e estar sempre disposta a ajudar. Sua colaboração foi fundamental.

Ao Prof. Sergio González (LECIV) pela ajuda com os ensaios mas principalmente pelo interesse e incentivo durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Prof. Flávio Miguens (CBB) pela disponibilidade e atenção durante a execução dos ensaios de MEV.

Ao Prof. Eduardo Atem (LMAV) e ao Michel por toda colaboração com os ensaios mecânicos.

Ao Prof. Jonas Alexandre (LECIV) e seus alunos, Bruno, Wellington, Markssuel e Euzébio, por me receberem no laboratório e tornarem essa jornada mais leve.

À empresa Metacaulim do Brasil pela doação do material usado nesta pesquisa.

À FAPERJ pelo fomento da minha bolsa de mestrado.

Muito obrigada!

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo do comportamento mecânico de argamassas geopoliméricas produzidas com diferentes ativadores alcalinos (K^+ e Na^+) em temperatura ambiente e quando expostas a elevadas temperaturas. Os geopolímeros estudados foram produzidos com metacaulim como fonte de aluminossilicato e areia quartzosa como agregado miúdo. A relação, em massa, entre o precursor e o agregado foi de 1:1. Nas soluções ativadoras alcalinas foram utilizados silicatos de potássio e sódio alcalino e hidróxido de sódio e potássio. Ensaio de compressão axial e módulo de elasticidade longitudinal foram realizados antes e depois da exposição a altas temperaturas, a fim de avaliar seu comportamento mecânico residual. Análises de termogravimetria (TG), termogravimetria diferencial (DTG) e análise termodiferencial (ATD) foram conduzidas para avaliar a perda de massa e a estabilidade térmica das argamassas. Além disso, micrografias eletrônicas de varredura (MEV) foram realizadas para investigar a morfologia das argamassas. Todas as argamassas apresentaram praticamente a mesma resistência à compressão axial aos 28 dias, aproximadamente 80 MPa. Foi possível observar o elevado ganho de resistência mecânica nas primeiras idades, característica dos geopolímeros, variando de aproximadamente 72% a 81% aos 3 dias e de 86% a 93% aos 7 dias em relação ao valor aos 28 dias. As argamassas produzidas com silicato de sódio alcalino apresentaram ganho mais elevado de resistência mecânica inicial do que com silicato de potássio, possivelmente reflexo do desenvolvimento deficiente de sua microestrutura, sendo bastante heterogênea e com muitos poros. Já a microestrutura das argamassas de silicato de potássio mostrou-se mais densa e pouco porosa. Com relação às amostras expostas à temperatura elevadas (100, 300, 500 e 700°C), o comportamento mecânico residual e a perda de massa aparentaram ser muito dependentes do tipo de solução alcalina utilizada. Em todos os casos as argamassas com silicato de potássio apresentaram melhor desempenho quando comparadas com as com silicato de sódio alcalino.

Palavras-chave: geopolímeros, soluções alcalinas ativadoras, temperatura.

ABSTRACT

This work presents a study of the mechanical behavior of geopolymeric mortars produced with different alkaline activators (K^+ and Na^+) at room temperature and when exposed to high temperatures. The studied geopolymers were produced with metakaolin as a source of aluminosilicate and quartz sand as a small aggregate. The ratio, by mass, between the precursor and the aggregate was 1: 1. In the alkaline activator solutions, sodium and potassium alkali silicates and sodium and potassium hydroxide were used. Strength tests and longitudinal modulus of elasticity were performed before and after exposure to high temperatures in order to evaluate their residual mechanical behavior. Thermogravimetric (TG), differential thermogravimetry (DTG) and thermodifferential analysis (DTA) analyzes were conducted to evaluate the mass loss and thermal stability of mortars. In addition, electronic scanning microscopy (SEM) were performed to investigate the morphology of mortars. All mortars exhibited practically the same compressive strength at 28 days, approximately 80 MPa. It was possible to observe the high gain of mechanical resistance in the early ages, characteristic of the geopolymers, varying from approximately 72% to 81% at 3 days and from 86% to 93% at 7 days in relation to the value at 28 days. Mortars produced with alkaline sodium silicate presented a higher gain of initial compressive strength than with potassium silicate, possibly reflecting the deficient development of its microstructure, being quite heterogeneous and with many pores. The microstructure of the potassium silicate mortars showed to be more dense and less porous. With respect to samples exposed to high temperatures (100, 300, 500 and 700 °C), residual compressive strength behavior and mass loss appeared to be very dependent on the type of alkaline solution used. In all cases the mortars with potassium silicate presented better performance when compared with those with alkali sodium silicate.

Keywords: geopolymer, activating alkaline solutions, temperature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Classificação dos polissialatos (DAVIDOVITS, 2002).....	8
Figura 2.2: Aplicações dos geopolímeros em a) Templestowe; e b) Lyndarum State na Austrália (http://www.zeobond.com/).....	19
Figura 2.3: Aeroporto Brisbane West Wellcamp em Toowoomba, Austrália.	20
Figura 2.4: Produtos pré-fabricados produzidos pela Polyrap (http://www.polyrap.net/).	20
Figura 2.5: Injeção de geopolímeros para melhoramento de solos (http://www.uretek.com.br/).	21
Figura 2.6: Curva temperatura-tempo para incêndio-padrão (ISO 834-1, 1999).....	23
Figura 3.1: Curva granulométrica do metacaulim.....	28
Figura 3.2: Difratoograma de raios X do metacaulim.	29
Figura 3.3: Difratoogramas do metacaulim antes e após tratamento térmico nas temperaturas de 700°C por 1 hora, 600°C por 2 horas e 500°C por 3 horas.	30
Figura 3.4: Metacaulim: a) Antes do tratamento térmico; Após tratamento térmico nas temperaturas de b) 700°C por 1 hora, c) 600°C por 2 horas e d) 500°C por 3 horas.	31
Figura 3.5: Resistência à compressão axial em 24 horas das argamassas com metacaulim comercial e metacaulins calcinados.	32
Figura 3.6: Curva de termogravimetria (TG) e de análise termodiferencial (ATD) do metacaulim.	34
Figura 3.7: Curva granulométrica da areia.	35
Figura 3.8: Produção das argamassas geopoliméricas. a) Argamassadeira;	36
Figura 3.9: Corpos de prova envelopados com filme plástico.	37
Figura 3.10: a) Mesa de consistência; b) Espalhamento da argamassa.	38
Figura 3.11: a) Máquina de ensaios mecânicos da marca EMIC; b) Neoprene e pratos metálicos com neoprene; c) Corpos de prova com capeamento confinado. ...	44
Figura 3.12: Curva da resistência à compressão axial em função da idade das argamassas geopoliméricas.....	45
Figura 3.13: Modo de ruptura das argamassas geopoliméricas.....	45
Figura 3.14: Ruptura das argamassas à tração por compressão diametral - a) Vista da seção diametral; b) Vista da seção longitudinal.	46

Figura 3.15: Extensômetro elétrico de resistência da marca Excel Sensores (modelo PA-06-250TG-120-L).....	47
Figura 3.16: a) Máquina universal de ensaios mecânicos INSTRON 5582; b) Corpo de prova instrumentado; c) Corpo de prova instrumentado durante ensaio de compressão axial.	48
Figura 3.17: Curva tensão versus deformação da argamassa s.Na – h.Na até 40% da resistência.	50
Figura 3.18: Curva tensão versus deformação da argamassa s.Na – h.K até 40% da resistência.	50
Figura 3.19: Curva tensão versus deformação da argamassa s.K – h.K até 40% da resistência.	50
Figura 3.20: Curva tensão versus deformação da argamassa s.K – h.Na até 40% da resistência.	51
Figura 3.21: a) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo Carl Zeiss AG - EVO® 40 Series; b) Preparação das amostras; c) Amostras metalizadas.	54
Figura 3.22: Micrografias das argamassas geopoliméricas produzidas com silicato de potássio - a) 100x (s.K – h.K); b) 500x (s.K – h.K); c) 100x (s.K – h.Na); d) 500x (s.K – h.Na).	55
Figura 3.23: Micrografia da argamassa geopolimérica s.K – h.K (1500x).	56
Figura 3.24: Micrografias das argamassas geopoliméricas produzidas com silicato de sódio - a) 100x (s.Na – h.Na); b) 500x (s.Na – h.Na); c) 100x (s.Na – h.K); d) 500x.	57
Figura 3.25: Micrografia da argamassa geopolimérica s.Na – h.K (1500x).....	57
Figura 3.26: Micrografia	
Figura 4.1: a) Forno mufla empregado no aquecimento dos corpos de prova;	61
Figura 4.2: Equipamento de análise termogravimétrica RB-3000 da BP Engenharia.	62
Figura 4.3: Curvas de TG e DTG da argamassa geopolimérica s.Na – h.Na.....	64
Figura 4.4: Curvas de TG e DTG da argamassa geopolimérica s.Na – h.K.....	64
Figura 4.5: : Curvas de TG e DTG da argamassa geopolimérica s.K – h.K.	65
Figura 4.6: Curvas de TG e DTG da argamassa geopolimérica s.K – h.Na.....	65
Figura 4.7: Resumo das curvas de TG e DTG das argamassas geopoliméricas.....	66
Figura 4.8: Curvas de ATD das argamassas geopoliméricas.....	66
Figura 4.9: Resistência à compressão axial das argamassas geopoliméricas em função das temperaturas de exposição.....	67

Figura 4.10: Perda da resistência à compressão axial, em %, das argamassas geopoliméricas em função das temperaturas de exposição.....	70
Figura 4.11: Comparação entre a resistência à compressão residual das argamassas geopoliméricas com as obtidas por Trindade (2017).....	71
Figura 4.12: Corpos de prova após a exposição a 300°C.....	72
Figura 4.13: Corpos de prova após a exposição a 500°C.....	73
Figura 4.14: Corpos de prova rompidos após exposição a 700°C.	74
Figura 4.15: Curvas tensão versus deformação da argamassa geopolimérica s.K – h.K em função das temperaturas de exposição.	76
Figura 4.16: Curvas tensão versus deformação da argamassa geopolimérica s.K – h.Na em função das temperaturas de exposição.	76
Figura 4.17: Curvas tensão versus deformação da argamassa geopolimérica s.Na – h.Na em função das temperaturas de exposição.....	77
Figura 4.18: Curvas tensão versus deformação da argamassa geopolimérica s.Na – h.K em função das temperaturas de exposição.	77
Figura 4.19: Densidade das argamassas em função da elevação da temperatura... da argamassa geopolimérica s.Na – h.K (500x).....	78 58

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Razões molares propostas por Davidovits (1978).....	9
Tabela 2.2: Tempo Requerido de Resistência ao Fogo (TRRF), em minutos. Adaptado da NBR 14432 (ABNT, 2000).....	25
Tabela 3.1: Características físicas e químicas do metacaulim.....	27
Tabela 3.2: Diâmetro das partículas do metacaulim (D_{10} , D_{50} , D_{90} , $D_{\text{médio}}$).	28
Tabela 3.3: Composição química do Na_2SiO_3 , K_2SiO_3 , NaOH e KOH.	34
Tabela 3.4 :Nomenclatura das argamassas e seus componentes.	38
Tabela 3.5: Razões molares, índices de consistência e resistências à compressão axial das argamassas em função da mesma proporção de materiais.	39
Tabela 3.6: Razões molares, índices de consistência e resistências à compressão axial das argamassas em função das mesmas razões molares.	39
Tabela 3.7: Razões molares, índices de consistência e resistências à compressão axial das argamassas em função da solubilidade do NaOH e do KOH.....	40
Tabela 3.8: Razões molares, índices de consistência e resistências à compressão axial das argamassas com as melhores propriedades.....	43
Tabela 3.9: Resistência à tração por compressão diametral aos 28 dias das argamassas geopoliméricas.....	46
Tabela 3.10: Módulo de elasticidade longitudinal aos 28 dias e coeficiente de Poisson das argamassas geopoliméricas.	49
Tabela 3.11: Trabalhos relacionados com módulo de elasticidade longitudinal e coeficiente de Poisson de materiais geopoliméricos.	53
Tabela 4.1: Perda de massa em função da temperatura - TG.	63
Tabela 4.2: Resumo da resistência à compressão residual.	69
Tabela 4.3: Resistência à compressão axial e módulo de elasticidade longitudinal das argamassas geopoliméricas submetidas a elevadas temperaturas.	75
Tabela 4.4: Resistência à compressão axial e módulo de elasticidade longitudinal das argamassas geopoliméricas submetidas a elevadas temperaturas.	75

LISTA DE SÍMBOLOS

Al	Alumina
ATD	Análise térmica diferencial
C-A-S-H	Gel adicional à base de cálcio
DRX	Difratometria de raios X
DTG	Termogravimetria derivada
E_c	Módulo de elasticidade
K	Potássio
M	Quantidade de álcalis.
MC	Metacaulim
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Na	Sódio
N-A-S-(H)	Gel característico geopolimérico
Si	Sílica
TG	Termogravimetria
EDX	Espectometria de fluorescência de raios X
T	Temperatura do forno em °C no instante "t"
T_0	Temperatura inicial do forno em °C ($10^\circ\text{C} \leq T_0 \leq 40^\circ\text{C}$)
t	Tempo em minutos, a contar do início do ensaio
ε_b	Deformação específica média dos corpos de prova sob a tensão maior
ε_x	Deformação transversal
ε_y	Deformação longitudinal
ν	Coefficiente de Poisson
σ_b	Tensão maior, em megapascal, $\sigma_b = 0,3 \times f_c$ ou outra tensão especificada
σ_a	Tensão básica correspondente a deformação específica de 50×10^{-6} expressa em MPa

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	IV
AGRADECIMENTOS.....	V
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE SÍMBOLOS	XII
SUMÁRIO	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.2. JUSTIFICATIVA.....	2
1.3. OBJETIVOS	3
1.3.1 <i>Objetivo geral</i>	3
1.3.2 <i>Objetivos específicos</i>	3
1.4. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. GEOPOLÍMEROS	5
2.1.1. <i>Histórico</i>	5
2.1.2. <i>Conceito de geopolímero</i>	7
2.1.3. <i>Matérias-primas</i>	10
2.1.4. <i>Comportamento mecânico dos geopolímeros</i>	12
2.1.5. <i>Comportamento dos geopolímeros a elevadas temperaturas</i>	15
2.1.6. <i>Aplicações dos geopolímeros</i>	19
2.2. MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO FOGO DOS MATERIAIS.....	21
2.2.1. <i>Métodos de simulação de incêndios</i>	22
2.2.2. <i>Incêndio padronizado</i>	23
2.2.3. <i>Resistência ao fogo</i>	24
3. DOSAGEM E CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS	26
3.1. INTRODUÇÃO.....	26
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CONSTITUINTES	26
3.2.1. <i>Metacaulim</i>	27
3.2.2. <i>Solução ativadora alcalina</i>	34
3.2.3. <i>Água</i>	35
3.2.4. <i>Agregado miúdo</i>	35
3.3. DOSAGEM E PREPARO DAS ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS	35
3.3.1. <i>Produção e moldagem das argamassas geopoliméricas</i>	35
3.3.2. <i>Dosagem das argamassas</i>	37

3.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DAS ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS	43
3.4.1 <i>Propriedades mecânicas das argamassas geopoliméricas</i>	43
<i>A Figura 3.14 mostra o tipo de ruptura obtido para as argamassas submetidas à tração por compressão diametral e, novamente, é possível afirmar que a ruptura manteve a mesma tendência dos concretos que é, segundo a NBR 7222 (ABNT, 2011), por fendilhamento.</i>	47
3.4.2 <i>Módulo de elasticidade longitudinal</i>	47
3.4.3 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	54
3.5. CONCLUSÕES.....	58
4. DURABILIDADE DAS ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS SUBMETIDAS A ELEVADAS TEMPERATURAS.....	60
4.1. INTRODUÇÃO.....	60
4.2. MÉTODO DE EXPOSIÇÃO A ELEVADAS TEMPERATURAS.....	60
4.2.1. <i>Análises térmicas</i>	62
4.2.2. <i>Comportamento mecânico residual</i>	67
4.2.3. <i>Variação da densidade após exposição à temperatura</i>	78
4.3. CONCLUSÕES.....	79
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	80
5.1. <i>Conclusões</i>	80
5.2. <i>Sugestões para trabalhos futuros</i>	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O geopolímero é um material relativamente novo, desenvolvido pelo pesquisador Joseph Davidovits e patentado a partir da década de 70. São materiais poliméricos inorgânicos, com microestrutura mista (amorfa à semicristalina) e que possuem como características básicas dureza, durabilidade e estabilidade térmica. É produzido a partir da mistura de algum material aluminossilicato (elevados teores de Si e Al) juntamente com uma solução ativadora alcalina (principalmente silicatos e hidróxidos de Na⁺ ou K⁺). Depois que foi desenvolvido pela primeira vez como uma alternativa aos polímeros termofixos para aplicações que demandassem resistência ao fogo, o desenvolvimento dos geopolímeros se deu principalmente no ramo da engenharia civil (SALAHUDDIN *et al.*, 2015). Isso devido à sua potencial substituição aos concretos e produtos afins produzidos com cimento Portland, por conta das suas elevadas propriedades mecânicas, resistência inicial e de aderência ao aço e ao concreto convencional.

O mecanismo de reação do geopolímero, ou geopolimerização, se dá por um fenômeno exotérmico, devido à policondensação. Envolve a dissolução inicial, em que a solução alcalina não só hidrolisa a superfície do mineral, mas também dissolve uma pequena quantidade de Al e Si. Estes reagem com os íons silicatos já dissolvidos e polimerizam, por reações de condensação, formando um gel que é transformado na estrutura final (VAN JAARSVELD *et al.*, 1998). Dessa forma, o que diferencia as estruturas formadas é basicamente a razão molar dos óxidos envolvidos na reação.

São altamente influenciados pela relação Si/Al (WANG *et al.*, 2005; OZER e SOYER-UZUN, 2015), pela concentração de hidróxido (WANG, 2005), pela eficiência da geopolimerização (PROVIS, 2005), pelo tipo de cátion utilizado (XU *et al.*, 2001) e pelas condições de cura (YUAN *et al.*, 2016; VAN JAARSVELD, 2002). Os geopolímeros podem apresentar diversos comportamentos mecânicos, químicos e térmicos de acordo com os materiais empregados ou a variação de suas razões molares. As propriedades dos geopolímeros são sensíveis às razões molares e

pequenas alterações podem levar a grandes diferenças na qualidade do produto final.

Devido à sua estrutura inorgânica, os geopolímeros são intrinsecamente estáveis a elevadas temperaturas (HOSAN *et al.*, 2016) e podem ser potencialmente aplicáveis como material de isolamento à prova de fogo (KONG e SANJAYAN, 2010).

Muitos estudos relatam o comportamento de argamassas geopoliméricas utilizando precursores como escórias diversas e argilas calcinadas. Além desses, tantos outros apresentam como solução ativadora alcalina o silicato de sódio e hidróxido de sódio. Poucos estudos abordam a utilização de silicato de potássio e hidróxido de potássio, ou até mesmo a ampla combinação dos compostos de sódio e potássio. Este trabalho busca contribuir para o conhecimento do comportamento mecânico e microestrutural de argamassas geopoliméricas quando são utilizadas diferentes soluções ativadoras alcalinas e seus desempenhos residuais quando submetidas a elevadas temperaturas.

1.2. JUSTIFICATIVA

Os geopolímeros são materiais que podem ser produzidos com diversas fontes de aluminossilicato e com diferentes soluções ativadoras alcalinas. Para cada combinação haverá um geopolímero diferente com suas características e particularidades. Embora os geopolímeros sejam muito estudados, sempre haverá a possibilidade de se desenvolver um material geopolimérico com propriedades superiores aos demais. Como ainda existem diversas aplicações potenciais dos geopolímeros ainda não estudadas, é imprescindível o estudo dos materiais empregados para sua produção e suas propriedades a fim de se conhecer a real aplicabilidade que estes materiais possuem.

A maioria dos trabalhos publicados na área abordam a utilização de novos precursores ou avaliam as propriedades de geopolímeros produzidos com soluções ativadoras de sódio. Poucos estudos abrangem a ampla combinação de silicatos e hidróxidos de sódio e potássio. Visto isso, este trabalho busca colaborar no conhecimento da influência que a solução ativadora produzida com diferentes

elementos tem no desenvolvimento das propriedades mecânicas e na microestrutura dos geopolímeros.

1.3. OBJETIVOS

Os objetivos desta pesquisa são:

1.3.1 Objetivo geral

Desenvolver argamassas geopoliméricas de alta resistência mecânica com diferentes ativadores alcalinos e avaliar os seus comportamentos mecânicos, suas microestruturas e seus desempenhos quando submetidas a elevadas temperaturas.

1.3.2 Objetivos específicos

- desenvolver argamassas de elevada resistência mecânica com diferentes combinações de silicatos e hidróxidos de sódio e de potássio;
- caracterizar física e mecanicamente as argamassas desenvolvidas e determinar as particularidades de cada uma em função dos seus ativadores alcalinos;
- avaliar a correlação entre diferentes temperaturas e a degradação sofrida pelas argamassas geopoliméricas, além da variação de massa e análise visual;
- avaliar a resistência à compressão axial e o módulo de elasticidade longitudinal residuais das argamassas quando submetidas a elevadas temperaturas.

1.4. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está organizada em cinco capítulos, sendo eles:

- Capítulo 1: aborda a introdução, os objetivos gerais e específicos desta pesquisa;

- Capítulo 2: consiste na revisão bibliográfica sobre os geopolímeros, seu histórico, conceituação, principais constituintes, além do seu comportamento mecânico e durabilidade frente à exposição a elevadas temperaturas;
- Capítulo 3: traz a caracterização dos materiais empregados, bem como o desenvolvimento das argamassas geopoliméricas e sua caracterização física e mecânica em temperatura ambiente;
- Capítulo 4: apresenta o estudo do comportamento mecânico das argamassas quando expostas a altas temperaturas;
- Capítulo 5: são apresentadas conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. GEOPOLÍMEROS

Nesta seção é feito um levantamento histórico dos geopolímeros, bem como sua conceituação e os materiais utilizados para sua produção. Além disso, é feita uma breve revisão do seu comportamento mecânico e frente a elevadas temperaturas.

2.1.1. Histórico

Na década de 50, o pesquisador Vitor Glukhovsky, da Ucrânia, propôs por meio de seus estudos em amostras de construções antigas um novo ligante desenvolvido por processos alcalinamente ativados. Vitor Gluklovsky foi o primeiro pesquisador a enfatizar que, a partir de transformações geológicas de determinadas rochas vulcânicas em zeólitas, ocorre a formação de rochas sedimentadas em baixa pressão e temperatura (KOMNITSAS *et al.* 2007).

A partir de suas pesquisas, Glukhovsky sintetizou um material com propriedades cimentícias, rico em cálcio, em conjunto com fontes de aluminossilicatos, o qual atribuiu o nome de “Solo Cimento”; “solo” por sua semelhança com rochas naturais e “cimento” por possuir propriedades ligantes. Os primeiros “solos-cimentos” obtidos por Glukhovsky eram sintetizados utilizando resíduos industriais com quantidades atrativas de álcalis e aluminossilicatos moídos (TORGAL *et al.*, 2007). Glukhovsky continuou com os trabalhos na área e em 1965 publicou pela primeira vez a denominação "cimentos alcalinos" em decorrência de substâncias naturais utilizadas como componentes (ROY, 1999).

Durante a década de 70, muitos incêndios ocorreram na França e os resultados da perícia técnica realizada indicavam que após os incêndios algumas estruturas antigas permaneciam intactas, enquanto outras mais jovens entravam em colapso. Nesta mesma época, o cientista Joseph Davidovits iniciou suas pesquisas sobre materiais inorgânicos e passou a desenvolver um material sílico-aluminoso tridimensional com microestrutura de amorfa à semicristalina (DAVIDOVITS, 2002). Segundo Davidovits, trata-se de uma adaptação moderna dos processos de

estabilização de solos caulíníticos ou lateríticos com cal ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$) feita pelos antigos Romanos e Egípcios na confecção de peças estruturais (DAVIDOVITS, 1994).

Após estudos mineralógicos e químicos desenvolvidos com fragmentos de algumas Pirâmides do Egito e amostras de Jericó, Davidovits afirmou em sua publicação "The Pyramids: An Enigma Solved" que os blocos utilizados para erguer as pirâmides não são de pedra calcária como se pensava e sim de um "concreto", feito a partir da mistura de pedregulhos de calcário caulínítico oriundos de Gizé com NaOH, produzido *in situ* pela mistura de cal ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$), barrilha (Na_2CO_3) e água; enquanto que as pedras calcárias naturais são compostas por folhas fossilizadas dispostas paralelamente entre si, em camadas sedimentares.

Estudos de difração de raios X de amostras de cimentos antigos da Grécia, Cyprus e Itália indicam que a calcita (CaCO_3) é a fase cristalina predominante nos cimentos antigos (LANGTON, 1984). Entretanto, um material amorfo (silicatos e aluminossilicatos) e um material criptocristalino (zeólita do tipo analcima, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) acompanham a microestrutura (DAVIDOVITS, 1988).

Estudando a síntese de zeólitas, Davidovits pode constatar que a geoquímica dessas rochas ainda não havia sido sintetizada para produzir polímeros minerais inorgânicos (DAVIDOVITS, 2008). De posse dessas descobertas, e ainda a partir de algumas pesquisas existentes sobre a reação da caulinita com hidróxido de sódio (NaOH) entre 100 e 150°C, resultando na policondensação da sodalita hidratada e hidrosodalita, pela reação:



o cientista inicia a formulação de um novo cimento por meio da ativação da caulinita, baseado no princípio de produção dos cimentos antigos e na geoquímica e geosíntese de zeólitas naturais (DAVIDOVITS, 2008).

Em 1978, Joseph Davidovits propôs que ligantes poderiam ser produzidos por uma reação polimérica de líquidos alcalinos contendo silício e alumínio como matérias-primas de origem geológica ou por materiais como cinzas volantes e cinza de casca de arroz (Davidovits, 1999). Os líquidos alcalinos são metais alcalinos solúveis, que geralmente são à base de sódio ou potássio, sendo os mais utilizados o hidróxido de sódio (NaOH) ou o hidróxido de potássio (KOH), muitas vezes

combinados com silicato de sódio ou de potássio (WALLAH, 2006). Como a reação ocorre por meio do processo de polimerização, o pesquisador (DAVIDOVITS, 1999) decidiu nomear esta complexa classe de materiais como "geopolímeros". Em 1979, os geopolímeros ou polissialatos foram descritos em patentes pela primeira vez.

2.1.2. Conceito de geopolímero

O geopolímero é um composto formado por uma fonte de SiO_2 e Al_2O_3 amorfos e uma solução ativadora alcalina em formulações pré-determinadas. São materiais poliméricos inorgânicos com composição química semelhante às zeólitas, porém com microestrutura mista (amorfa à semicristalina). Foi então denominado "geopolímero", "geo" para simbolizar a semelhança com materiais geológicos e "polímero" baseado na química dos sílico-aluminatos (BUCHWALD *et al.*, 2005). Os geopolímeros são também conhecidos por polissialatos (grande cadeia molecular constituída de silício, oxigênio e alumínio). Sialato é uma abreviação para sílico-óxido-aluminato.

Os polissialatos são formados por cadeias e anéis poliméricos com Si^{4+} e Al^{3+} em número de coordenação IV em relação ao oxigênio. A estrutura dos polissialatos representa polímeros naturais resultantes da reação chamada geossíntese, para produção de rocha artificial à temperatura abaixo de 100°C , com o objetivo de obter características naturais como dureza, durabilidade e estabilidade térmica (DAVIDOVITS, 1994). A reação de geossíntese induz o alumínio por ativação alcalina em uma estrutura de matriz silicosa (SILVA, 2000). Essa transformação baseia-se na organização e arranjo tridimensional em que os átomos de silício (Si) se alternam com os de alumínio (Al) em coordenação tetraédrica, compartilhando os oxigênios. De acordo com a razão Si/Al, diferentes arranjos são formados (Figura 3.1).

As proporções entre Si/Al na rede não são menores do que 1; valores menores implicariam na colocação de dois tetraedros de alumínio vizinhos e, de acordo com a *Regra de Lowenstein*, ligações entre Al-O-Al não são permitidas devido à repulsão eletrostática. A regra exige que cada um dos átomos de Al seja ligado por oxigênios a quatro átomos de Si; portanto, o valor entre Si/Al é sempre maior ou igual a 1. Os polissialatos podem ser distinguidos em: PS → Poli(sialato),

PSS → Poli(sialato-siloxo) e PSDS → Poli(sialato-disiloxo) (KOMNITSAS *et al.*, 2007).

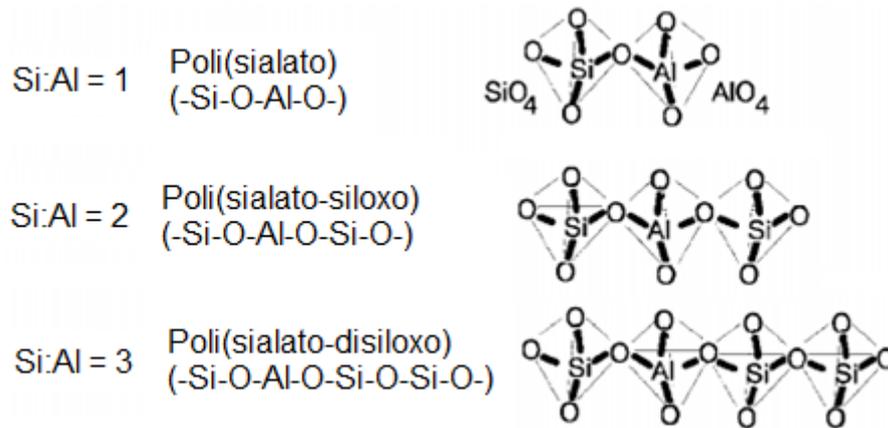
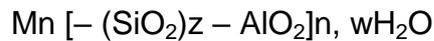


Figura 2.1: Classificação dos polissialatos (DAVIDOVITS, 2002).

Segundo Davidovits (1991), os geopolímeros não têm composição estequiométrica e compreendem estruturas amorfas à semicristalinas e sua fórmula empírica é descrita como:



onde, z é 1, 2 ou 3, M é um íon positivo, n é o grau de policondensação, e w possui um valor em torno de 7.

O fato de o alumínio apresentar coordenação IV em relação ao oxigênio cria uma carga negativa em desequilíbrio e, portanto, a presença de cátions metálicos (por exemplo, K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) ocupando as cavidades da estrutura é essencial para neutralizar esse excesso de carga negativa (DAVIDOVITS, 1994). Quando z é dois, o polissialato é chamado poli-siloxo-sialato ou PSS. Quando M é sódio ou sódio e potássio, o polímero é chamado poli-siloxo-sialato de sódio, Na-PSS, ou de sódio e potássio, Na,K-PSS. As estruturas destes aluminossilicatos são caracterizadas de acordo com as unidades poliméricas, podendo ser dos seguintes tipos: polissialatos $(-Si-O-Al-O)_n$, poli-siloxo-sialatos $(-Si-O-Al-O-Si-O)_n$ ou poli-disiloxo-sialato $(-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O)_n$ (SILVA, 2000).

Hardjito *et al.* (2005) comentam que o último termo na equação revela que água é liberada durante a reação química em que ocorre a formação de polissialato. Essa água é expulsa da matriz do polissialato durante a cura e secagem das peças.

Nesse caso, a água não apresenta papel na reação química para a formação da matriz polissialato, apenas promove a trabalhabilidade para a mistura durante o manejo. De acordo com Dias (2001), a água no cimento polissialato (ou cimento geopolimérico) funciona, sobretudo, como agente dispersante, bem como meio de condução iônica. A água catalisa a polimerização e, posteriormente, pode ou não deixar a molécula. Concluída a polimerização, a água capilar e/ou adsorvida pode ser totalmente eliminada por aquecimento sem que haja efeito nocivo ao produto final.

O produto formado pode ser considerado uma rocha sintética cuja estrutura contém uma rede tridimensional amorfa de átomos de sílica e alumina (DAVIDOVITS, 1988). A composição química dos materiais de geopolímero é similar a das zeólitas cristalinas, porém revelam uma estrutura atômica amorfa (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009). DAVIDOVITS (1978) também propôs razões molares ideais para os geopolímeros, a partir do estudo de materiais puros produzidos em laboratório. Estas razões estão descritas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Razões molares propostas por Davidovits (1978).

Razões molares	
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,5 - 4,5
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,2 - 0,48
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,8 - 1,6
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	10 - 25

O mecanismo de reação do geopolímero ou geopolimerização se dá pelo fenômeno exotérmico, devido à policondensação. Envolve a dissolução inicial, em que a solução alcalina não só hidrolisa a superfície do mineral, mas também dissolve uma pequena quantidade de Al e Si. Estes reagem com os íons silicatos já dissolvidos e polimerizam, por reações de condensação, formando um gel que é transformado na estrutura final (VAN JAARSVELD *et al.*, 1998).

Assim, os geopolímeros são formados pela mistura de uma fonte de alumínio (que deve conter átomos em coordenação IV, V e/ou VI), uma fonte de silício (solução de silicato alcalino) e, finalmente, uma fonte de óxido de sódio e/ou potássio, proveniente de uma solução que seja concentrada por seus hidróxidos respectivos e da solução de silicato alcalino. Dessa forma, o que diferencia as

estruturas formadas é basicamente a razão molar dos óxidos envolvidos na reação (BARBOSA, 1999). Os ligantes geopoliméricos são considerados aluminossilicatos álcali-ativados, que consistem de um componente sólido que contém SiO_2 e Al_2O_3 de forma reativa (normalmente a reatividade é adquirida por ativação térmica), e uma solução ativadora alcalina de água, hidróxidos alcalinos, silicatos, aluminatos, carbonatos ou sulfatos ou mistura destes (BUCHWALD, 2011).

2.1.3. Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas para fabricação dos geopolímeros são basicamente fontes de aluminossilicatos e um ativador alcalino. Esses aluminossilicatos devem apresentar uma quantidade considerável de material amorfo, assim como uma dimensão granulométrica adequada. Já o ativador deve apresentar pH elevado o suficiente para conseguir dissolver a parcela amorfa do precursor sólido (LONGHI, 2015).

Os precursores mais utilizados são as escórias de alto-forno, as argilas calcinadas e as cinzas da queima do carvão mineral. Os ativadores mais comuns são os hidróxidos de sódio e potássio e os silicatos de sódio e potássio, além das fontes alternativas de silicatos.

A seguir são descritas as matérias-primas mais comumente utilizadas.

2.1.3.1. Precursores

Existem parâmetros que precisam ser analisados na escolha da matéria-prima para produção dos geopolímeros, e que são considerados essenciais para o processo de polimerização, entre eles: teor de sílica reativa (amorfa), teor de fase vítrea e distribuição de tamanho de partículas (FERNÁNDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2004). Alguns estudos demonstraram que alterações nas quantidades de Si e Al afetam significativamente as propriedades dos geopolímeros. Portanto, uma compreensão completa da reatividade das matérias-primas ativadas alcalinamente é importante, principalmente para determinação das composições para alcançar as propriedades desejadas.

Teoricamente, qualquer material que contém alumínio e silício em sua composição pode ser fonte sólida de aluminossilicato para a geopolimerização. Os minerais aluminossilicatos, que consistem de Al, Si e O, compõem mais de 75% da crosta terrestre, e são os mais abundantes. Certamente são a maior fonte existente no mundo (XU, 2002; XU *et al.*, 2002).

Os principais materiais utilizados como precursores na produção dos geopolímeros são as escórias de alto-forno, as cinzas da queima do carvão mineral e as argilas calcinadas.

Vários pesquisadores utilizam argilas calcinadas como material precursor na produção dos geopolímeros. A argila mais utilizada é o caulim que, a partir de ativação térmica, forma o metacaulim. O metacaulim é um material pozolânico amorfo (de estrutura cristalina desordenada), obtido por processo industrial de ativação térmica entre 600 e 850°C e moagem de argilas caulínicas e caulins. Essas matérias-primas são compostas predominantemente por silicato de alumínio hidratado $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, que perdem os íons hidroxila de sua estrutura cristalina com a calcinação, transformando-se em metacaulinita ($Al_2Si_2O_7$), composto constituído essencialmente por partículas lamelares com estrutura predominantemente não cristalina e com elevada finura (Cunha *et al.*, 2010).

Segundo Davidovits (1994), com a transformação do caulim em metacaulim o material se torna muito mais reativo, com propriedades pozolânicas. Além disso, o produto obtido pode ter diferentes graus de finura, superfície específica e também apresentar colorações variadas. Essas características dependem da composição química e mineralógica do caulim de base.

Ao utilizar o metacaulim como fonte de aluminossilicatos, o geopolímero resultante é um material menos impuro e de mais fácil caracterização. São considerados "sistema-modelo", sem as complexidades introduzidas pelo uso de cinzas volantes, escórias e outras matérias-primas alternativas, devido às diversas fases amorfas e de difícil caracterização. A cinza volante, por exemplo, não é derivada de um material bem definido, e consiste de diversas fases cristalinas e vítreas (DUXSON *et al.*, 2005).

2.1.3.2. Ativadores alcalinos

Palomo *et al.* (1999) comentam que a álcali-ativação, muitas vezes chamada de geopolimerização, é um processo químico que permite transformar estruturas vítreas (parcialmente ou totalmente amorfas e/ou metaestáveis) em um compósito bem compacto e cimentante. Van Jaarsveld *et al.* (1997) complementam que, para ocorrer a polimerização, é necessário um meio fortemente alcalino para ser possível dissolver certa quantidade de sílica e alumina, assim como hidrolisar a superfície das partículas das matérias-primas. Este ambiente pode ser conseguido por meio do uso de soluções alcalinas, de forma simples ou combinada, denominadas ativadoras.

O ativador necessita de um componente alcalino na forma aquosa. Assim, os mais tradicionais são os hidróxidos (Na^+ , Ca^{2+} e K^+) e os silicatos (Na^+ e K^+), podendo ainda utilizar carbonatos ou sulfatos (PROVIS e BERNAL, 2014). Normalmente se usam como ativadores a mescla entre silicatos (líquido ou sólido dissolvido em água) e hidróxidos (sólido com dissolução em água) (CRIADO *et al.*, 2005). O silicato da solução composta é uma fonte adicional de SiO_2 ao sistema, enquanto que o hidróxido garante alta alcalinidade à solução (LIMA *et al.*, 2005).

Pinto (2004) atribui ao hidróxido de potássio ou de sódio o papel de dissolver as matérias-primas e ao silicato de sódio o papel de ligante, apesar de não estar bem esclarecido qual o papel específico de cada componente do ativador. Em geral, são necessários hidróxidos e silicatos alcalinos com valores de pH superiores a 13 para ativar aluminossilicatos para síntese dos geopolímeros (KHALE e CHAUDHARY, 2007).

Na geopolimerização, a solução alcalina desempenha papel importante e efeito significativo no desenvolvimento de resistência mecânica. Sua escolha depende principalmente da reatividade e do custo dos materiais empregados.

2.1.4. Comportamento mecânico dos geopolímeros

A resistência à compressão dos geopolímeros é altamente influenciada pela relação Si/Al (WANG *et al.*, 2005; OZER e SOYER-UZUN, 2015), pela concentração de hidróxido (WANG, 2005), pela eficiência da geopolimerização (PROVIS, 2005),

pelo tipo de cátion utilizado (XU *et al.*, 2001) e pelas condições de cura (YUAN *et al.*, 2016; VAN JAARSVELD, 2002).

Na síntese dos geopolímeros, a concentração de hidróxido de sódio afeta significativamente a resistência à compressão e a microestrutura dos geopolímeros (SOMNA *et al.*, 2011). A concentração de hidróxido de sódio na fase aquosa do sistema geopolimérico atua no processo de dissolução, bem como na ligação de partículas sólidas na estrutura final (PANIAS *et al.*, 2007). O uso de alta concentração de hidróxido de sódio leva a uma maior dissolução dos materiais sólidos iniciais e aumenta a reação de geopolimerização e, portanto, maior resistência à compressão é alcançada (TEMUUJIN *et al.*, 2009).

Peng *et al.* (2015) afirmam que os geopolímeros fabricados com Na⁺ demonstraram maior resistência à compressão que os fabricados com K⁺. A grande quantidade de poros observados em geopolímeros feitos com K⁺ foi considerada o fator determinante para a baixa resistência mecânica. O desenvolvimento da microestrutura dos geopolímeros depende das características da matéria-prima utilizada e dos parâmetros de produção, especialmente da concentração alcalina e da temperatura de cura (NATH *et al.*, 2016).

Zang *et al.* (2017) estudaram o papel dos cátions alcalinos (Na⁺ e K⁺) no processo de geopolimerização e no conseqüente desenvolvimento da resistência à compressão. Eles concluíram que a resistência à compressão dos geopolímeros é altamente dependente do cátion alcalino utilizado. Os compostos formados por Na⁺ apresentaram maior resistência à compressão em comparação com os produzidos com K⁺, com as mesmas proporções de Si/Al e concentração de M⁺ (Na⁺ ou K⁺). Isto se deve ao fato de que: (1) a baixa tendência de dissolução de K⁺ pode deixar as partículas de metacaulim sem reagir e estas atuam como defeitos estruturais e; (2) as morfologias contínuas observadas nos compostos Na⁺ corresponderam a sistemas mecanicamente mais fortes.

Yuan *et al.* (2016) estudaram os efeitos da temperatura de cura e a variação da razão SiO₂/K₂O na microestrutura e nas propriedades mecânicas de geopolímeros produzidos com metacaulim. Eles afirmam que a redução na relação SiO₂/K₂O resultou em aumento na resistência à compressão e no módulo de elasticidade. Com o aumento das proporções molares SiO₂/K₂O, a alteração mais proeminente é que a microestrutura se torna mais porosa, resultando em um declínio

acentuado das propriedades mecânicas. Os pesquisadores atribuíram este fato às seguintes razões:

i) as concentrações de OH^- devem ser as que satisfaçam as necessidades mínimas para a ocorrência da geopolimerização. No entanto, o processo de geopolimerização pode ser inibido em concentrações de OH^- elevadas (alta alcalinidade). Um excesso da concentração de OH^- resulta na precipitação precoce do gel aluminossilicato, que pode impedir o contato e a reação entre as partículas de metacaulim e a solução ativadora alcalina e, assim, afetar o processo de reação subsequente, incluindo a difusão de grupos iônicos e o rearranjo da microestrutura. Além disso, quando a relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ aumenta, o elevado teor de solução de silicato de potássio faz com que a pasta de geopolímero fique pegajosa, devido à natureza viscosa da solução de silicato de potássio. Portanto, maiores quantidades de solução de silicato de potássio podem inibir o processo de geopolimerização, reduzindo as propriedades mecânicas;

ii) a eflorescência é um problema na preparação de geopolímeros, uma vez que parece ser um dos aspectos de durabilidade mais prejudiciais desses materiais (BERNAL *et al.*, 2012). A taxa de eflorescência é influenciada pela interação química entre o CO_2 , os produtos da reação, a solução de poros e o transporte de massa de CO_2 para a estrutura porosa (ZIVICA e BAJZA, 2001). Um teor mais alto de álcali leva à carbonatação. Assim, a eflorescência do geopolímero aumenta gradualmente com o aumento do conteúdo alcalino, o que também contribui para a perda de resistência mecânica.

Além dos parâmetros, que influenciam a resistência mecânica dos geopolímeros, é interessante citar o seu elevado ganho de resistência nas primeiras idades. Mehta e Siddique (2017) estudaram concretos geopoliméricos fabricados com cinza volante em comparação com concretos de cimento Portland. Eles afirmaram que os concretos geopoliméricos atingem aos 3 dias 92% e aos 7 dias 97% da resistência à compressão aos 28 dias. Em contrapartida, o concreto de cimento Portland alcançou aos 7 dias 70% da sua resistência à compressão aos 28 dias. Os pesquisadores acreditam que esta vantagem dos geopolímeros seja interessante em aplicações em que uma elevada resistência inicial seja requerida, como, por exemplo, em peças pré-fabricadas e reparos e/ou reforços estruturais.

As propriedades dos concretos geopoliméricos como módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson e resistência à tração são similares às dos concretos de cimento Portland (HARDJITO *et al.*; 2005). Além disso, eles podem ser curados em temperatura ambiente, assim como os concretos convencionais (NATH e SARKER, 2014).

2.1.5. Comportamento dos geopolímeros a elevadas temperaturas

Os geopolímeros pertencem a uma classe de materiais com propriedades cimentícias, que possuem um amplo potencial tecnológico, por ser possível incorporar em sua formulação matérias-primas naturais ou resíduos industriais. Apresentam elevada resistência térmica, mecânica e ao ataque químico.

Quando um geopolímero é usado em aplicações na construção civil, em que temperaturas elevadas podem ser esperadas, como em paredes e pisos adjacentes a máquinas de calor, sua estabilidade volumétrica, estabilidade de suas fases e resistência a altas temperaturas desempenham papel significativo (ZUDA, 2009).

Em geral, os ativadores alcalinos baseados em sódio são comumente utilizados devido à sua grande disponibilidade, baixo custo e alta reatividade (PROVIS *et al.*, 2014), mas para aplicações em alta temperatura, o hidróxido e silicato de potássio são preferíveis (BARBOSA e MACKENZIE, 2003; LIZCANO, 2012).

Pesquisas realizadas na Universidade de Rutgers, em conjunto com a *Federal Aviation Administration (FAA)*, usaram compósitos à base de fibra de carbono e geopolímero para resistir ao fogo na indústria aeroespacial (FODEN, 1999). O estudo tinha como objetivo o desenvolvimento de um material que pudesse suportar o fluxo de calor de 50 kW/m^2 , e que impedisse que o fogo se espalhasse para a cabine. Os resultados mostraram que após a exposição do compósito a aproximadamente $815,6^\circ\text{C}$ (1500°F) durante várias horas, o material manteve 63% da sua resistência à flexão original, enquanto que os materiais atualmente utilizados na indústria aeronáutica tendiam a queimar, liberar fumaça e ser completamente destruídos devido à exposição ao fogo.

Kong *et al.* (1999) estudaram compósitos geopoliméricos com cinzas volantes submetidos a elevadas temperaturas. As amostras foram aquecidas até 800°C para

avaliar a perda de resistência devido à degradação térmica. Os resultados mostraram que a proporção de cinza volante/ativador parecia ser o parâmetro mais crítico no que diz respeito às resistências mecânicas e ao fogo de pasta geopolimérica. Dentre as composições estudadas, a combinação ótima para o desempenho a elevadas temperaturas foi atingido com $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{KOH} = 2,5$ e cinza volante/ativador = 3,0. O geopolímero à base de cinza volante exibiu aumento na resistência mecânica depois da exposição à temperatura, que foi atribuído a uma combinação de reação de polimerização e de sinterização a temperaturas elevadas. Porém, quando incluíram agregados na matriz, a resistência mecânica reduziu, sugerindo que este declínio tenha sido causado pela expansão térmica diferencial entre o geopolímero e os agregados. Ensaio dilatométricos separados mostraram que, enquanto os agregados expandiam quando submetidos a temperaturas elevadas, a matriz geopolimérica experimentava contração.

Barbosa *et al.* (2003) estudaram o comportamento de um polissialato de potássio (K-PS) e sialato-dissiloxo de potássio (K-PSDS) a temperaturas de até 1400°C. No caso da amostra K-PS, observaram microfissuras superficiais e elevada estabilidade térmica. Por outro lado, o polímero K-PSDS com maior razão de Si/Al (3:1, em oposição a 1:1 do K-PS) não cristalizou totalmente e a estrutura tipicamente amorfa dos geopolímeros foi observada por volta de 1400°C. A esta temperatura a amostra de K-PSDS tornou-se porosa, perdendo sua estabilidade dimensional. Os pesquisadores concluíram que amostras com baixa razão Si/Al apresentam maior estabilidade térmica.

Ranjbar *et al.* (2014) estudaram os efeitos da exposição de argamassas geopoliméricas à base de cinza de combustível de óleo de palma (POFA)/volantes (FA) em temperaturas até 1000°C, utilizando a combinação de silicato de sódio e hidróxido de sódio como ativadores. Todas as misturas geopoliméricas à base de POFA/FA ganharam resistência mecânica quando expostas a temperaturas de até 500°C; no entanto, amostras contendo teor mais elevado de FA apresentaram maiores resistências à compressão em 300°C, temperatura em que a água livre é expelida. Essa diferença foi atribuída à maior necessidade de água nas pastas geopoliméricas de POFA devido à sua maior área específica superficial e à sua natureza aglomerante. Acima de 500°C todas as amostras perderam resistência

mecânica devido à expansão térmica diferencial entre pasta e areia, como justificado pelos pesquisadores.

Perná *et al.* (2007), citado por Pacheco-Torgal *et al.* (2011), estudaram o desempenho dos geopolímeros como material antifogo. Segundo as normas da República Checa, um material apresenta comportamento antifogo se na face oposta à ação do fogo a temperatura não exceder a temperatura de 120°C. Nos ensaios realizados essa temperatura só foi atingida ao fim de aproximadamente 120 minutos, o que confirma o bom desempenho deste material.

Zhao e Sanjayan (2011) compararam o comportamento em relação ao lascamento de concretos de alto desempenho geopolimérico e de cimento Portland. Os concretos foram submetidos a uma elevação rápida de temperatura, com o objetivo de simular exposição ao fogo, e ao ensaio pela curva de incêndio-padrão. Os resultados mostraram que o concreto geopolimérico apresenta maior resistência ao lascamento à alta temperatura do que o concreto de cimento Portland. Concluíram, também, a partir do ensaio de absorção de água, que devida à estrutura do concreto geopolimérico ser mais porosa, a liberação do vapor durante o aquecimento é facilitada. Assim, menos tensões trativas são impostas ao concreto geopolimérico, reduzindo seu risco de lascamento.

Dias *et al.* (2005) avaliaram o desempenho de argamassas geopoliméricas (AG), em comparação com argamassas de cimento Portland com escória (ACPE), sob exposição a temperaturas de até 800°C. Os corpos de prova de ambos os materiais foram ensaiados à compressão axial e à flexão, e os resultados mostraram que a resistência mecânica residual da ACPE foi superior a da AG para temperaturas de até 400°C, e após esta temperatura um comportamento oposto ocorreu. A ACPE manteve 28% da sua resistência à compressão axial e 13% da sua resistência à flexão a 800°C, enquanto que AG manteve 48% e 35%, respectivamente. Os resultados obtidos mostram que a AG é termicamente mais estável do que a ACPE.

Abdulkareem *et al.* (2014) estudaram a influência das temperaturas elevadas em pastas, argamassas e concretos geopoliméricos produzidos com agregado leve (LWAGC) e cinzas volantes (FA). As propriedades mecânicas, térmicas e microestruturais dos geopolímeros antes e após a exposição nas temperaturas de 400, 600 e 800°C foram investigadas. As resistências mecânicas dos geopolímeros

antes da queima mostraram que a pasta e a argamassa possuem resistência significativamente alta em comparação com a LWAGC, devido à microestrutura leve e porosa do agregado leve utilizado. Verificou-se que o conteúdo de ativador relativamente alto usado para ativar a matéria-prima, FA, resultou em excelentes propriedades mecânicas e microestruturais para os geopolímeros não expostos a temperaturas elevadas. No entanto, participou significativamente na deterioração das propriedades mecânicas e físicas dos geopolímeros após exposição a temperaturas elevadas, especialmente a 800°C, produzindo fases de silicatos não reagidos. Utilizar agregados leves na produção de geopolímeros aumenta consideravelmente as propriedades mecânicas e microestruturais em temperaturas elevadas. Isto é atribuído às suas características de baixa condutividade térmica, que inibem a difusão de calor através da estrutura.

Honsan *et al.* (2016) compararam o efeito da utilização de sódio e potássio como ativadores alcalinos de geopolímeros produzidos com cinza volante na resistência à compressão e nas mudanças físicas (retração e perda de massa) quando da elevação de temperatura. Eles observaram que os geopolímeros que utilizaram potássio apresentaram maior resistência mecânica residual em comparação com aqueles produzidos com sódio. Além disso, eles observaram grande perda de massa dos geopolímeros com sódio a partir dos 100°C enquanto que para os com potássio só foi observada a mesma perda após 400°C, colaborando para os resultados de resistência mecânica residual.

Trindade (2017) produziu três matrizes geopoliméricas distintas (com diferentes teores de metacaulim, sílica e escória). As três matrizes exibiram altas resistências à compressão aos sete dias, alcançando valores de até 82 MPa. Foram realizados estudos de durabilidade térmica em geopolímeros à base de metacaulim, que apresentou alta degradação devido a elevadas perdas de água nas primeiras temperaturas. A incompatibilidade entre a matriz e os agregados interferiu diretamente nos resultados em temperaturas acima de até 500°C. Esta afirmação foi comprovada por meio dos resultados obtidos com a matriz de metacaulim com substituição da areia por chamote, que se mostrou bastante eficaz. Apesar de sua menor resistência mecânica inicial (11 MPa menor), obteve melhor desempenho a 1000°C, chegando a quase 20 MPa nesta temperatura. Em relação as matrizes produzidas com areia, a que alcançou o melhor desempenho residual foi a produzida

com escória de alto forno (9,51 MPa em 1000°C), segundo a autora, justificado pela formação dos géis N-A-S-(H) e C-A-S-H que aumentaram a densificação do material.

Embora os geopolímeros exibam características diferentes, tais como matérias-primas e parâmetros de preparação, apresentam alto potencial para uso como refratários ou isolantes de calor, como indicam os estudos aqui apresentados.

2.1.6. Aplicações dos geopolímeros

As principais aplicações em que os geopolímeros podem ser utilizados são aquelas que demandem ganho elevado de resistência mecânica em poucas horas, como, por exemplo, na indústria de pré-fabricados, pavimentação e tecnologia de reparo e/ou reforço de estruturas, tornando o processo de produção muito mais rápido e eficiente.

Já existem empresas ao redor do mundo que comercializam geopolímeros em escalas de médio à grande porte. Uma das pioneiras é a empresa Zeobond, fundada pelo pesquisador J. van Deventer, que possui vasta contribuição no mundo acadêmico por suas pesquisas na área. A Zeobond atua na área de pavimentação de ruas e estradas na Austrália. A Figura 2.2 apresenta alguns dos trabalhos realizados pela empresa em Templestowe e Lyndarum State na Austrália.



Figura 2.2: Aplicações dos geopolímeros em a) Templestowe; e b) Lyndarum State na Austrália (<http://www.zeobond.com/>).

Outra empresa na Austrália que comercializa geopolímeros é a Wagner's EFC, responsável pelo maior projeto relacionado à aplicação de materiais geopoliméricos do mundo, que foi o aeroporto Brisbane West Wellcamp na Austrália. Neste projeto, foram utilizados mais de 30.000 m³ de concreto geopolimérico e absolutamente nenhum cimento Portland, garante a empresa. A Figura 2.3 mostra o aeroporto em Toowoomba.



Figura 2.3: Aeroporto Brisbane West Wellcamp em Toowoomba, Austrália.

Há também a empresa Polyrap localizada no Canadá, que produz uma série de produtos pré-fabricados e que, inclusive, desenvolveram um spray geopolimérico para reparo de estruturas. A Figura 2.4 mostra alguns de seus produtos.



Figura 2.4: Produtos pré-fabricados produzidos pela Polyrap (<http://www.polyrap.net/>).

No Brasil, existe a empresa Geopolitec LTDA, que produz concreto geopoliméricos e a URETEK, que trabalha com aprimoramento de solos. A URETEK faz o melhoramento de solos para alcançar melhores capacidades de carga de fundação com a injeção de geopolímeros expansivos. Esse procedimento permite aumentar a densificação e compactação do solo logo abaixo de uma edificação, sem escavações, vibrações ou forças mecânicas.



Figura 2.5: Injeção de geopolímeros para melhoramento de solos (<http://www.uretek.com.br/>).

Existem muitas outras aplicações para geopolímeros que não foram completamente estudadas e ainda não são comercializadas, como, por exemplo, os materiais resistentes ao fogo e os blocos de alvenaria de geopolímeros. Mas é possível afirmar que o material possui inúmeras potencialidades para atuar em diversas aplicações.

2.2. MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO FOGO DOS MATERIAIS

Neste item é apresentada breve revisão dos métodos empregados para simular incêndios e determinar a resistência ao fogo de materiais construtivos.

2.2.1. Métodos de simulação de incêndios

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

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

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

Já os ensaios que se baseiam em um incêndio real devem ser realizados em compartimentos com aberturas, tendo em vista os princípios de isolamento térmico, estanqueidade e de resistência dos elementos de vedação. Este modelo de incêndio é também denominado de incêndio natural compartimentado (SILVA, 2001). A curva temperatura-tempo de incêndios naturais sofre alteração para cada situação, sendo muito difícil de ser estabelecida, pois depende do tipo, quantidade e distribuição da carga de incêndio, do grau de ventilação do ambiente em chamas e do tipo e espessura dos elementos de vedação no compartimento (GOUVÊIA, 2000).

Em alguns casos, o desempenho frente ao fogo dos elementos reais inseridos na construção pode ser extremamente superior ao desempenho obtido para o elemento ensaiado em fornos, mas, em outros, as movimentações térmicas podem reduzir a resistência ao fogo da estrutura (KHOURY, 2003).

2.2.2. Incêndio padronizado

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

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

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

T_0 = temperatura inicial do forno em °C ($10^\circ\text{C} \leq T_0 \leq 40^\circ\text{C}$);

t = tempo em minutos, a contar do início do ensaio.

Esta curva é internacionalmente reconhecida e padronizada pela *International Standard Organization* (ISO 834-1, 1999) e é a mesma prescrita pela NBR 5628 (ABNT, 2001), conforme mostra a Figura 2.5.

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

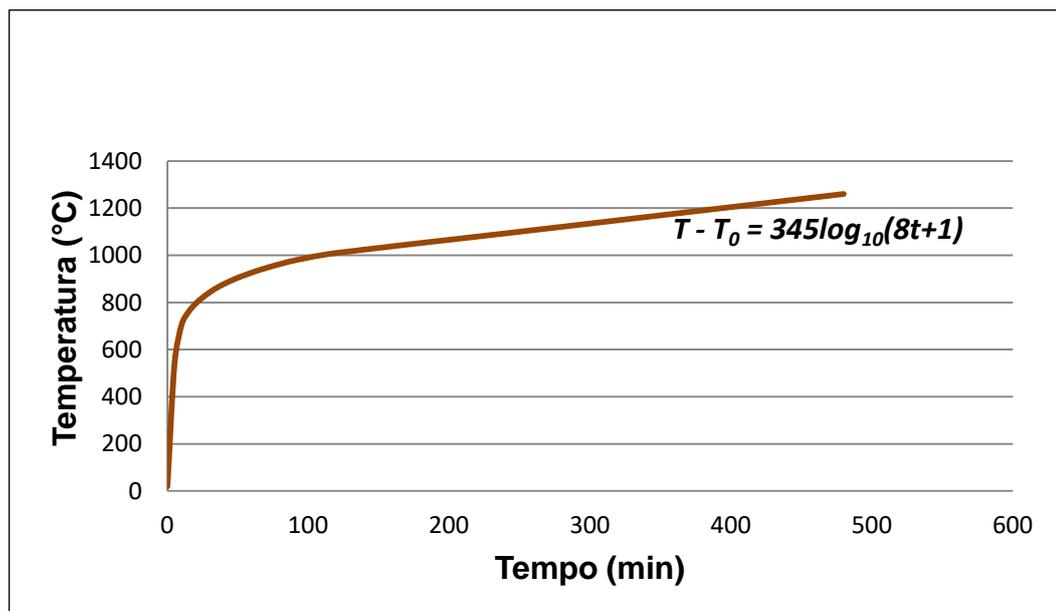


Figura 2.6: Curva temperatura-tempo para incêndio-padrão (ISO 834-1, 1999).

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

A discrepância entre incêndios naturais e incêndios nominais, que utilizam a curva incêndio-padrão, é maior para requerimento de resistência superior a 90 min, em que a margem de segurança é geralmente aumentada, embora a taxa de aquecimento na fase inicial do incêndio seja maior nos incêndios naturais do que nos simulados (ANDERBERG, 2003).

2.2.3. Resistência ao fogo

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

Segundo Khoury (2003), os incêndios causam nos elementos estruturais uma exposição ao calor e, conseqüentemente, um aumento de sua temperatura, levando a expansões térmicas dos seus materiais constituintes, evaporação da sua umidade, aumento de sua poro-pressão interna e degradação de suas propriedades mecânicas.

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

Para fins de projeto de estruturas, as mesmas são dimensionadas para resistirem a elevadas temperaturas durante um tempo mínimo a uma ação padronizada. Este tempo é denominado de Tempo Requerido de Resistência ao Fogo (TRRF) e, de acordo com a NBR 14432 (ABNT, 2000), é o tempo mínimo em que um elemento construtivo deve resistir a altas temperaturas quando sujeito a um incêndio-padrão. A Tabela 2.2 apresenta o TRRF recomendado para algumas ocupações/usos e altura das edificações.

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

Tabela 2.2: Tempo Requerido de Resistência ao Fogo (TRRF), em minutos.
Adaptado da NBR 14432 (ABNT, 2000).

Ocupação/Usos	Altura da edificação				
	$h \leq 6$ m	$6 \text{ m} \leq h \leq 12$ m	$12 \text{ m} \leq h \leq 23$ m	$23 \text{ m} \leq h \leq 30$ m	$h > 30$ m
	TRRF (min)				
Residencial	30	30	60	90	120
Hospedagem	30	60	60	90	120
Supermercado	60	60	60	90	120
Escritório	30	60	60	90	120
Shopping	60	60	60	90	120
Escola	30	30	60	90	120
Hospital	30	60	60	90	120
Igreja	60	60	60	90	120
Industrial	60	60	90	120	120
Depósitos	60	60	90	120	120

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

Por conta das diversas aplicações de geopolímeros citadas nesta revisão, o estudo complementar do desempenho desses materiais em temperatura elevadas é fundamental, pois assim como os elementos estruturais, eles devem se manter estanques e suportar um eventual incêndio.

3. Dosagem e caracterização das argamassas geopoliméricas

3.1. INTRODUÇÃO

O comportamento mecânico, químico, térmico e até mesmo a trabalhabilidade das argamassas geopoliméricas são influenciadas diretamente pelo tipo de precursor e pelo tipo e concentração da solução alcalina ativadora. As diferentes combinações desses materiais produzem geopolímeros com propriedades e características muito distintas. Com o objetivo de compreender a química, a estrutura e o comportamento mecânico de argamassas geopoliméricas, tendo como precursor o metacaulim, foram desenvolvidas quatro matrizes com soluções ativadoras diferentes por meio da combinação dos principais materiais usados para este fim, a saber: silicato de sódio alcalino (Na_2SiO_3), silicato de potássio (K_2SiO_3), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH).

A princípio foi realizada a caracterização dos materiais constituintes e a dosagem das matrizes geopoliméricas, levando-se em consideração o tipo de combinação entre os componentes para estabelecer as razões molares em função das propriedades de cada material. Em seguida, foi feita a caracterização física e mecânica das matrizes por meio da resistência à compressão axial em função do tempo, do módulo de elasticidade longitudinal e da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As metodologias utilizadas para a caracterização do material, moldagem dos corpos de prova e ensaios foram baseadas em normas e procedimentos usuais para materiais cimentícios, visto que os geopolímeros não possuem normas técnicas em vigência. Os ensaios foram realizados nos Laboratórios de Engenharia Civil (LECIV), de Engenharia de Materiais Avançados (LAMAV) e de Biologia Celular e Tecidual (LBCT) da UENF, e nos Laboratórios de Materiais e Estruturas (LEM/DEC) e Geotecnia e Meio Ambiente (LGMA) da PUC-Rio.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CONSTITUINTES

Neste item são apresentados os materiais que foram utilizados neste estudo e suas respectivas propriedades.

3.2.1. Metacaulim

O precursor utilizado foi o metacaulim, uma argila mineral de alta reatividade que na argamassa geopolimérica é a principal fonte de sílica (SiO_2) e de alumina (Al_2O_3), seus componentes mais abundantes. O metacaulim desta pesquisa é um produto comercial produzido pela empresa Metacaulim do Brasil S.A. (Jundiaí-SP). O metacaulim foi caracterizado por diversos ensaios e estes são descritos nos subitens abaixo.

3.2.1.1 Composição química

A composição química foi determinada a partir da análise semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X e são mostradas junto com as características físicas na Tabela 3.1. Foram realizados ensaios de perda ao fogo de acordo com a NBR NM 18 (ABNT, 2012) e massa específica de acordo a NBR NM 23 (ABNT, 2001) no metacaulim a fim de caracterizá-lo. Todas as características avaliadas encontram-se dentro das recomendações da NBR 15894-1 (ABNT, 2010).

Tabela 3.1: Características físicas e químicas do metacaulim.

Composição química	Metacaulim (MC)	Limite NBR 15894-1 (2010)
SiO_2 (%)	48,43	≥ 44 e ≤ 65
Al_2O_3 (%)	44,76	≥ 32 e ≤ 46
Fe_2O_3 (%)	2,39	-
CaO (%)	0,10	-
SO_3 (%)	0,24	≤ 1
Na_2O (%)	0,20	$\leq 0,5$
K_2O (%)	1,51	-
TiO_2 (%)	1,45	-
Perda ao fogo (%)	3,33	≤ 4
Massa específica (g/cm^3)	2,65	-

3.2.1.2 Granulometria a laser

O ensaio de granulometria a laser foi realizado a fim de se obter a curva de distribuição granulométrica do metacaulim. Para a realização do ensaio, foi utilizado o equipamento CILAS1190 do Laboratório de Geotecnia e Meio Ambiente da PUC-Rio. As amostras foram dispersas em água destilada e as condições de ensaio foram: agitação de 1500 rpm, tempo de ultrassom de 5 min, obscuração por volta de 20% e tempo de dispersão de 5 minutos. A Figura 3.1 mostra a curva granulométrica do metacaulim. Os diâmetros das partículas do metacaulim são definidos como os tamanhos de partículas abaixo dos quais se encontram 10% (D_{10}), 50% (D_{50}) e 90% (D_{90}) de massa do material. Esses diâmetros se encontram na Tabela 3.2.

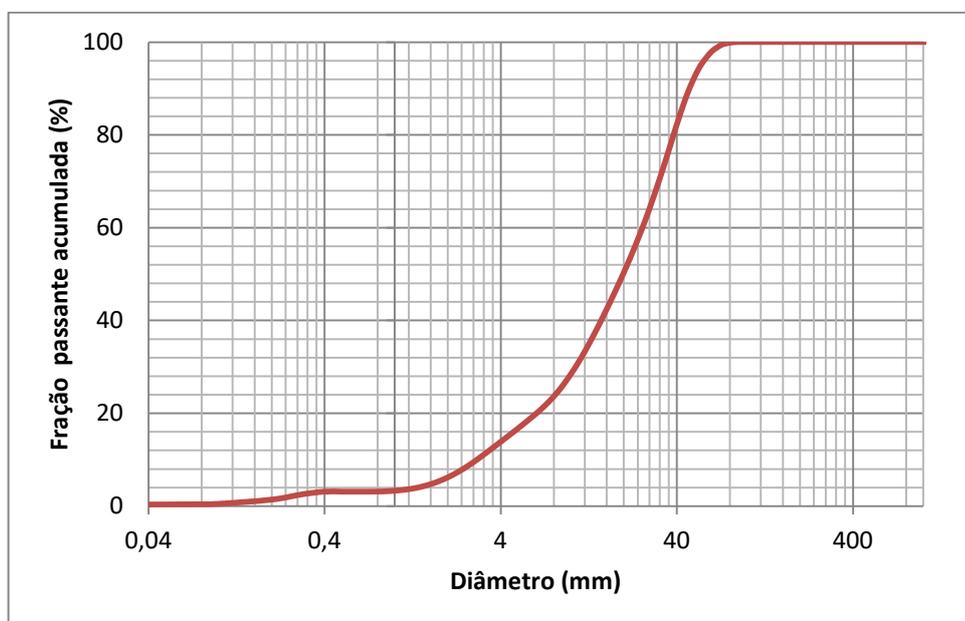


Figura 3.1: Curva granulométrica do metacaulim.

Tabela 3.2: Diâmetro das partículas do metacaulim (D_{10} , D_{50} , D_{90} , $D_{\text{médio}}$).

Diâmetro	Metacaulim (μm)
D_{10}	2,93
D_{50}	18,82
D_{90}	47,34
$D_{\text{médio}}$	23,04

3.2.1.3 Difração de raios X

A identificação das fases cristalinas do metacaulim foi realizada no Laboratório de Engenharia de Materiais Avançados da UENF (LAMAV) por meio do uso de um difratômetro de raios X da marca Shimadzu, XRD-7000, com radiação de cobre ($\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 30 mA. As varreduras foram realizadas com velocidade angular de $0,02^\circ$ por segundo e intervalo de medida entre os ângulos de Bragg (2θ) de 5° e 80° .

A Figura 3.2 apresenta os resultados da difração de raios X (DRX) do metacaulim deste estudo. O gráfico apresenta picos característicos de quartzo (SiO_2) e caulinita (ou silicato de alumínio hidratado $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$), o que indica a presença de impurezas e calcinação incompleta.

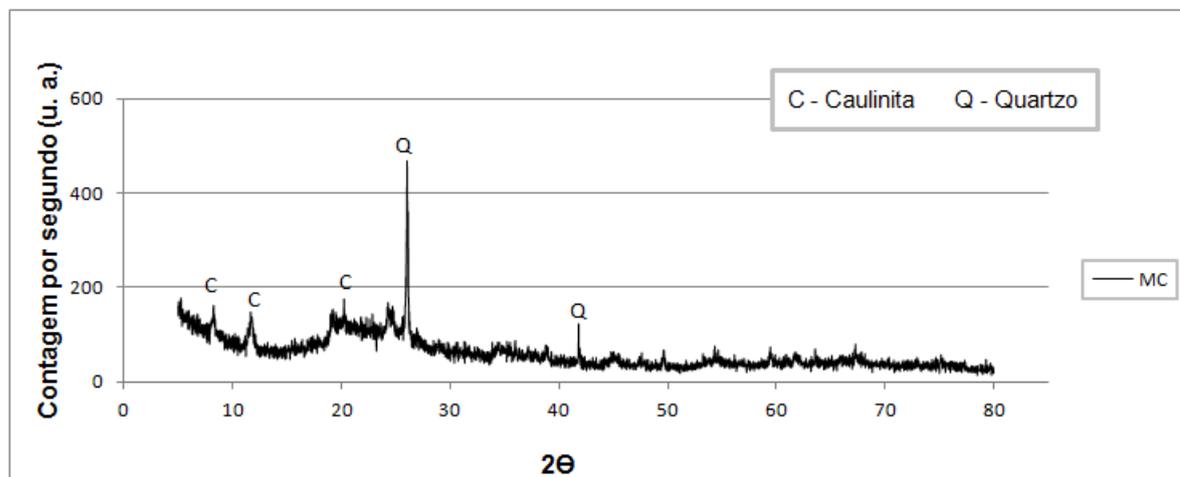


Figura 3.2: Difratograma de raios X do metacaulim.

3.2.1.4 Tratamento térmico

Visando remover os grupos estruturais de hidroxila (ou seja, fazer com que a caulinita se transforme em metacaulinita) de modo que ficasse somente identificável o quartzo, foi realizado um tratamento térmico nas amostras de metacaulim. Esse tratamento térmico consistiu em calcinar em um forno mufla 530g de metacaulim nas temperaturas de 700°C por 1 hora; 600°C por 2 horas e 500°C por 3 horas. Ao término deste intervalo, as amostras foram deixadas dentro do forno resfriando até alcançar a temperatura ambiente. O equipamento empregado foi um forno mufla FL

1300 da marca Fornos Inti, com controlador de temperatura e precisão de +/- 5°C, podendo alcançar temperaturas de até 1320°C.

Após o tratamento térmico, foram realizadas análises de DRX nas amostras calcinadas (Figura 3.3). É possível perceber que o tratamento térmico mais eficaz foi o de 600°C por 2 horas. Nesta temperatura, quase todos os picos característicos de caulinita (ou silicato de alumínio hidratado $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$) desapareceram devido à desordem estrutural causada pela desidroxilação das folhas octaédricas do aluminossilicato, permanecendo identificável somente o quartzo e um pico de caulinita. Quanto maior o amorfismo do metacaulim, mais reativo ele será; logo, a menor incidência de picos característicos na DRX indica maior grau de vitrificação do material (menor cristalinidade).

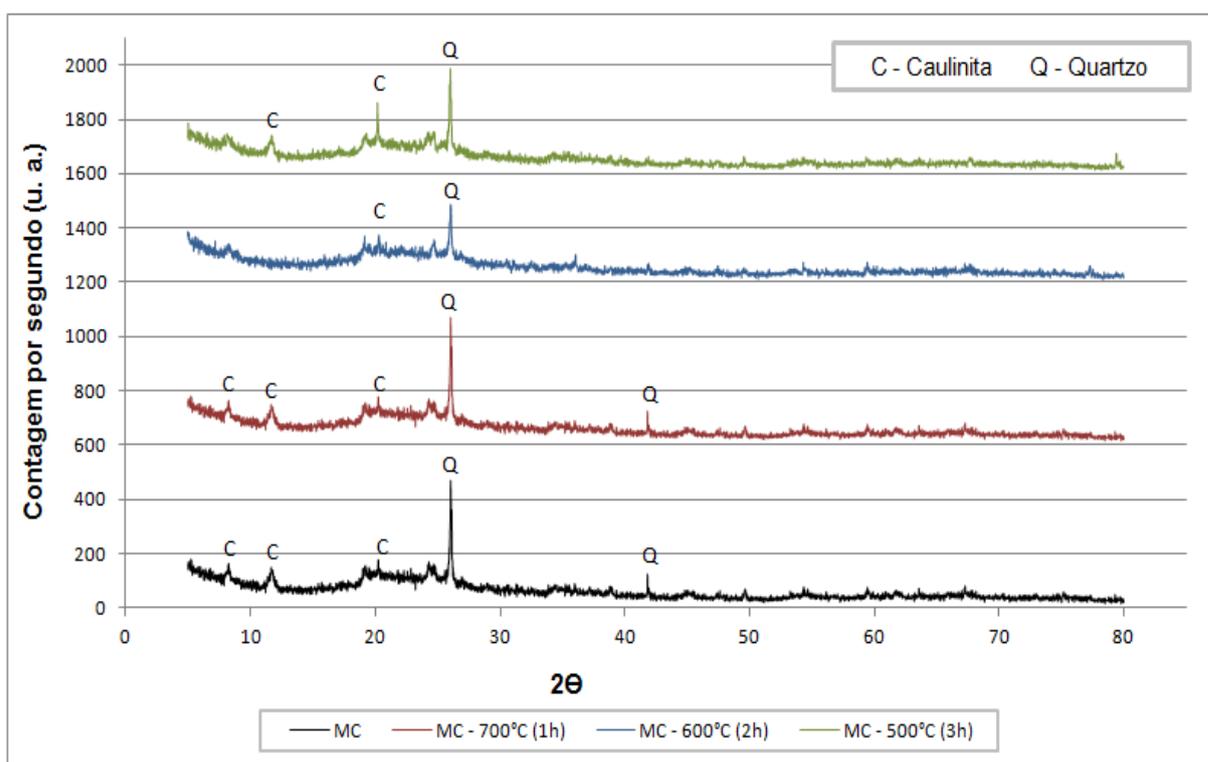


Figura 3.3: Difrátogramas do metacaulim antes e após tratamento térmico nas temperaturas de 700°C por 1 hora, 600°C por 2 horas e 500°C por 3 horas.

O tratamento térmico do metacaulim também provocou mudança de coloração do material, como pode ser visto na Figura 3.4. Neste caso, o tempo de permanência no forno foi o fator que mais influenciou na mudança de cor, já que a amostra que ficou 3 horas no forno foi a que ficou mais avermelhada. Essa mudança

de cor se deve a presença dos óxidos corantes (ferro e titânio) e da temperatura de queima.

Após o resfriamento completo do metacaulim, foram moldados corpos de prova cilíndricos de Ø 50 mm x 100 mm de argamassas geopoliméricas com o metacaulim comercial e com os metacaulins calcinados. Todas as moldagens utilizaram a mesma dosagem, objetivando avaliar se o aumento da reatividade do metacaulim influenciava na resistência à compressão axial dos geopolímeros, de maneira semelhante ao que acontece com o cimento Portland.



Figura 3.4: Metacaulim: a) Antes do tratamento térmico; Após tratamento térmico nas temperaturas de b) 700°C por 1 hora, c) 600°C por 2 horas e d) 500°C por 3 horas.

Devido ao elevado ganho de resistência mecânica dos geopolímeros nas primeiras idades, optou-se por ensaiar todos os corpos de prova com 24h após a moldagem. O ensaio de resistência à compressão axial foi realizado de acordo com a NBR 5739 (ABNT, 2007) em uma máquina de ensaios mecânicos da marca EMIC, com capacidade de 2000 kN. Foram utilizados três corpos de prova cilíndricos de Ø 50 mm x 100 mm, curados a temperatura ambiente.

A matriz geopolimérica foi produzida utilizando metacaulim como precursor e areia passante na peneira #16 com abertura de 1,18 mm como agregado miúdo e a relação em massa entre o precursor e o agregado miúdo foi de 1:1. As razões molares utilizadas na dosagem das argamassas geopoliméricas foram:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,5; \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{M}_2\text{O}} = 9,6; \quad \frac{\text{M}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 0,29; \quad \frac{\text{M}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,86$$

sendo,

M = quantidade de álcalis.

A Figura 3.5 mostra os resultados de resistência à compressão axial com 24 horas após a moldagem para a argamassa moldada com o metacaulim comercial (MC) e as demais com os metacaulins que passaram por tratamento térmico.

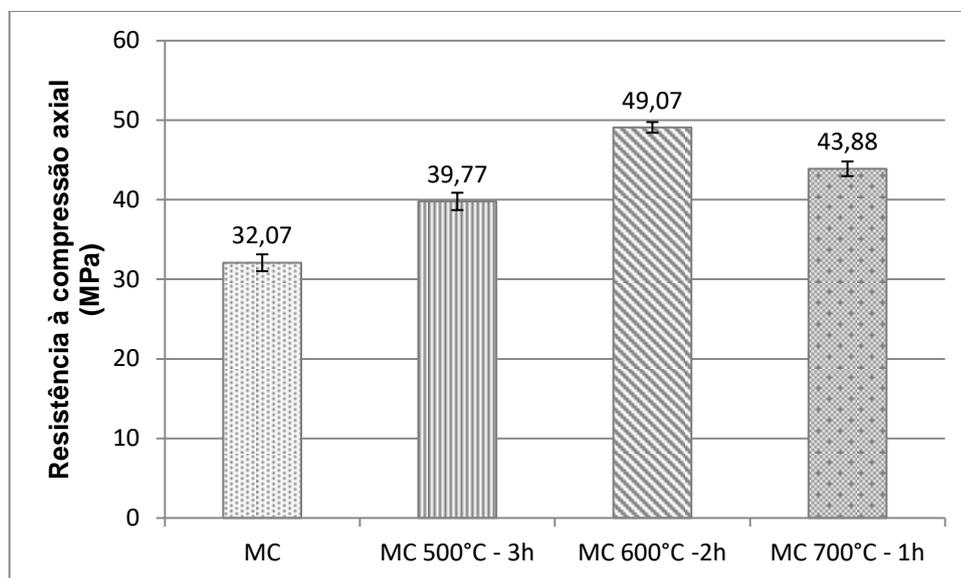


Figura 3.5: Resistência à compressão axial em 24 horas das argamassas com metacaulim comercial e metacaulins calcinados.

É possível perceber que, quanto maior foi o nível de amorfismo (ou vitrificação) do material, maior foi sua reatividade, assim como acontece com o cimento Portland. Para a calcinação mais eficaz, no caso o tratamento térmico a 600°C por 2 horas, o aumento de resistência à compressão axial à 24 horas foi de 53% em relação ao metacaulim comercial.

O objetivo do tratamento térmico foi o de avaliar somente a influência da calcinação do metacaulim na resistência mecânica inicial dos geopolímeros. Entretanto, o ideal seria, após a calcinação, realizar uma nova moagem, pois durante o tratamento térmico ocorre aglomeração de partículas, que resulta em aumento do seu diâmetro médio. Além disso, a maior área específica superficial do material provoca aumento na velocidade de geopolimerização e, conseqüentemente, resistência mecânica inicial mais elevada.

O processamento do metacaulim é de elevado custo e este deve ser o motivo pelo qual a calcinação feita pelo fabricante não tenha sido completa, apesar do material se enquadrar nos requisitos de um metacaulim de alta reatividade. Por este motivo também o metacaulim utilizado nesta pesquisa foi o comercial (como recebido), pois a calcinação completa, além de onerar a produção de geopolímeros,

demandaria grande consumo de tempo, já que o forno mufla utilizado possuía reduzida capacidade cúbica.

3.2.1.5 Análise térmica

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica termoanalítica que mede a variação de massa de uma amostra em relação à temperatura e/ou tempo, em função de uma programação de temperatura controlada. As curvas são dadas em função da temperatura e expressam a estabilidade térmica da amostra, sua composição e estabilidade dos compostos intermediários. A técnica permite conhecer o intervalo de temperatura no qual a amostra adquire composição fixa, em que se decompõe e suas reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição *etc.*

Os ensaios de análises térmicas foram utilizados para avaliar a perda de massa do metacaulim em função do aumento de temperatura e sua estabilidade térmica. Para isso, o metacaulim foi macerado manualmente com auxílio de gral e pistilo de porcelana, até reduzi-lo a um pó muito fino. Dessa amostra foram retiradas aproximadamente 10 mg para serem colocadas no porta-amostra para ensaio. O equipamento utilizado para a análise foi o RB-3000 da marca BP Engenharia. As análises foram realizadas em atmosfera de ar com taxa de aquecimento de 12,5°C/min até a temperatura de 1000°C. Os resultados das análises térmicas são mostrados na Figura 3.6.

A partir da curva termogravimétrica foi possível obter a perda de massa do metacaulim, que foi de 4,3%. Já a curva termodiferencial mostra que a calcinação do metacaulim foi incompleta devido à presença de um pico endotérmico entre 500°C e 600°C, que está associado ao processo de desidroxilação da caulinita, como consequência da transformação da caulinita ainda existente em metacaulinita. O pico exotérmico por volta de 950°C indica a recristalização da metacaulinita, típica da nucleação da mulita. Os ensaios de termogravimetria (TG) e análise termodiferencial (ATD) confirmam os resultados obtidos por difração de raios X em relação a calcinação deficiente do metacaulim comercial utilizado neste estudo.

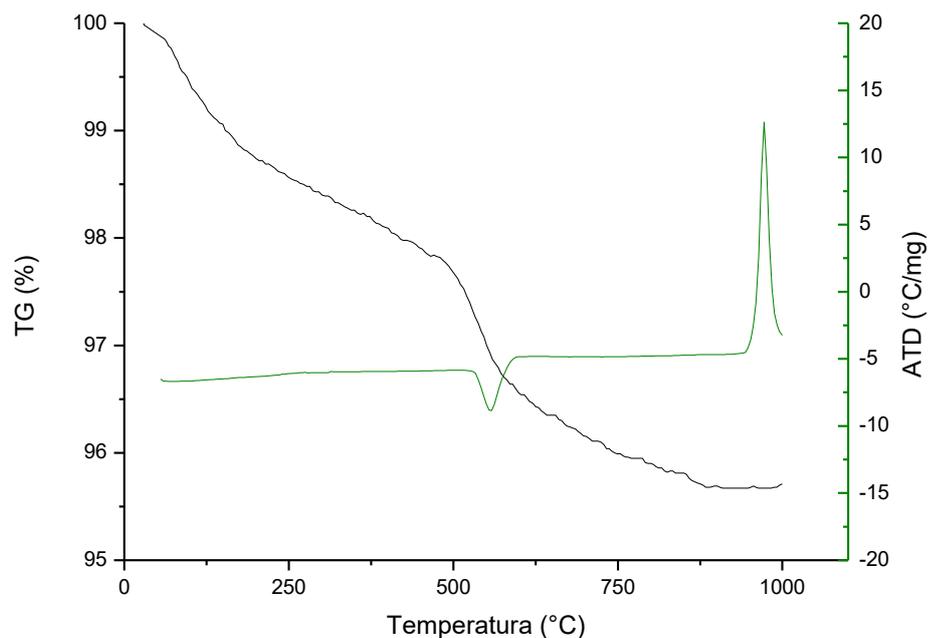


Figura 3.6: Curva de termogravimetria (TG) e de análise termodiferencial (ATD) do metacaulim.

3.2.2. Solução ativadora alcalina

As soluções ativadoras alcalinas eram compostas por silicato de sódio alcalino (Na_2SiO_3), silicato de potássio (K_2SiO_3), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH). As composições químicas, de acordo com laudos técnicos fornecidos pelos fabricantes, são mostradas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Composição química do Na_2SiO_3 , K_2SiO_3 , NaOH e KOH .

Composição química (%)	Na_2SiO_3	K_2SiO_3	NaOH	KOH
H_2O	53,1	60,25	21,85	12,9
SiO_2	32,2	27	-	-
Na_2O	14,7	-	75,15	-
K_2O	-	12,75	-	87,1

As razões molares de cada solução ativadora alcalina utilizada são mostradas no item 3.3.2.

3.2.3. Água

A água utilizada para a produção das argamassas geopoliméricas era proveniente da rede de água pública existente no Laboratório de Engenharia Civil (LECIV) na Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF).

3.2.4. Agregado miúdo

O agregado miúdo utilizado foi uma areia quartzosa de rio, com massa específica de $2,64 \text{ g/cm}^3$ e módulo de finura igual a 2,51. A granulometria selecionada foi a passante na peneira de 1,18 mm de abertura. Para a obtenção da curva de distribuição granulométrica (Figura 3.7), a areia foi passada nas peneiras de abertura (em mm) iguais a 1,18 (#16); 0,60 (#30); 0,30 (#50) e 0,15 (#100).

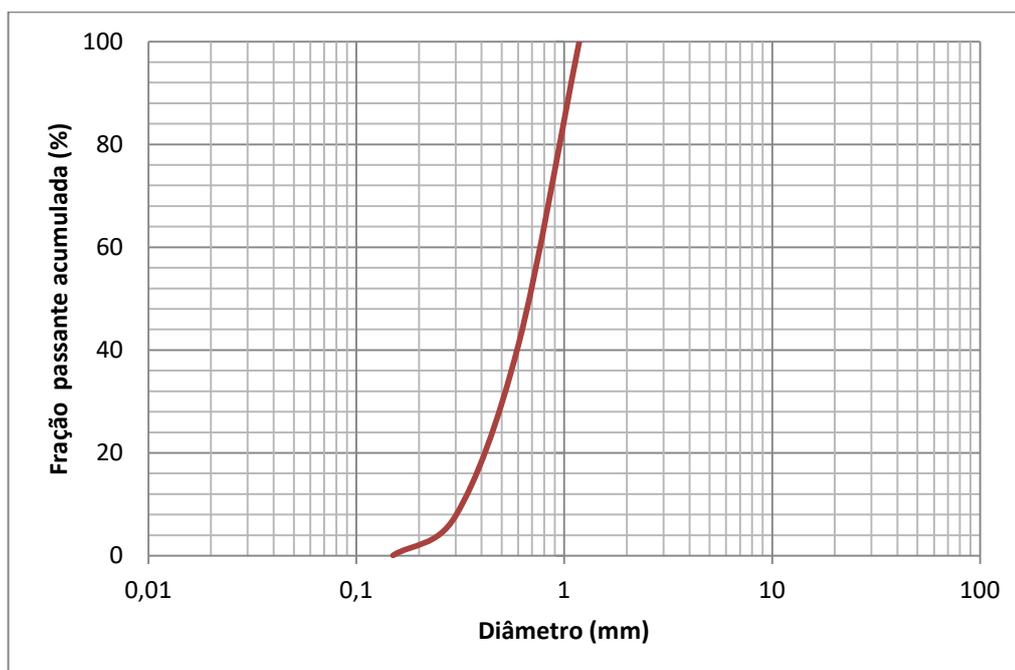


Figura 3.7: Curva granulométrica da areia.

3.3. DOSAGEM E PREPARO DAS ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS

3.3.1. Produção e moldagem das argamassas geopoliméricas

A produção das argamassas geopoliméricas foi realizada de acordo com o seguinte procedimento: mistura da solução ativadora alcalina durante 5 minutos,

com 24 horas de antecedência da moldagem; mistura manual, durante 1 minuto, do metacaulim com a solução ativadora alcalina com o auxílio de uma espátula metálica; mistura na argamassadeira, durante 3 minutos, em baixa velocidade; desliga-se a argamassadeira, durante 1 minuto, para retirada dos sólidos presos nas paredes do recipiente; adição gradual da areia à mistura, durante 2 minutos, com a argamassadeira em baixa velocidade; desliga-se novamente a argamassadeira, durante 1 minuto, para retirada dos sólidos presos nas paredes do recipiente; homogeneização da mistura durante 4 minutos na velocidade alta. A Figura 3.9 mostra a produção das argamassas.

Foram moldados corpos de prova cilíndricos de Ø 50 mm x 100 mm de argamassa geopolimérica. Após 24 horas, os corpos de prova foram desmoldados e deixados a temperatura ambiente embalados em filme plástico (Figura 3.10), permanecendo assim até as idades de realização dos ensaios.

O uso do filme plástico para embalar os corpos de prova é um cuidado que se tomou para evitar que os mesmos ficassem em contato com o ar, visto que possuem NaOH e KOH em sua superfície, que em contato com o CO₂ podem formar carbonatos e, conseqüentemente, perda de Na⁺ e K⁺. Esta perda pode ocasionar queda na resistência mecânica, pois estes íons devem reagir com os óxidos de silício e alumínio.



Figura 3.8: Produção das argamassas geopoliméricas. a) Argamassadeira; b) Mistura na argamassadeira; c) Mistura nos moldes metálicos.



Figura 3.9: Corpos de prova envelopados com filme plástico.

3.3.2. Dosagem das argamassas

A fim de fabricar argamassas geopoliméricas de elevada resistência mecânica, produzidas com diferentes soluções ativadoras alcalinas, quatro tipos de dosagens foram avaliadas, utilizando: silicatos de sódio e potássio e hidróxidos de sódio e potássio. A combinação entre silicatos (s) e hidróxidos (h) e a nomenclatura das argamassas são mostradas na Tabela 3.4. A dosagem foi definida variando as razões molares de acordo com a literatura e alterando-as em função da resistência à compressão axial e da trabalhabilidade. As quatro argamassas foram produzidas utilizando metacaulim comercial como precursor e areia passante na peneira 1,18 mm como agregado miúdo. A relação em massa entre o precursor e o agregado foi de 1:1 em todas as dosagens.

Para avaliar a trabalhabilidade das argamassas geopoliméricas foi realizado o ensaio de consistência-padrão de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 1996). Este ensaio é específico para argamassas de cimento Portland; porém, por falta de um método próprio para materiais geopoliméricos, este foi utilizado para comparação entre as argamassas moldadas, não servindo para comparação com resultados de outros pesquisadores, já que o tipo e a quantidade de precursor e de solução ativadora alcalina modificam significativamente a trabalhabilidade das argamassas geopoliméricas. Além disso, diferentemente das argamassas de cimento Portland, as geopoliméricas não se desprendem totalmente do cone no ensaio de consistência, tornando os resultados de consistência pouco representativos para

geopolímeros. A Figura 3.8 mostra o equipamento e a medição do espalhamento da argamassa geopolimérica.

Tabela 3.4 :Nomenclatura das argamassas e seus componentes.

Argamassa	Silicato	Hidróxido
s.Na - h.Na	Na_2SiO_3	NaOH
s.Na - h.K	Na_2SiO_3	KOH
s.K - h.K	K_2SiO_3	KOH
s.K - h.Na	K_2SiO_3	NaOH

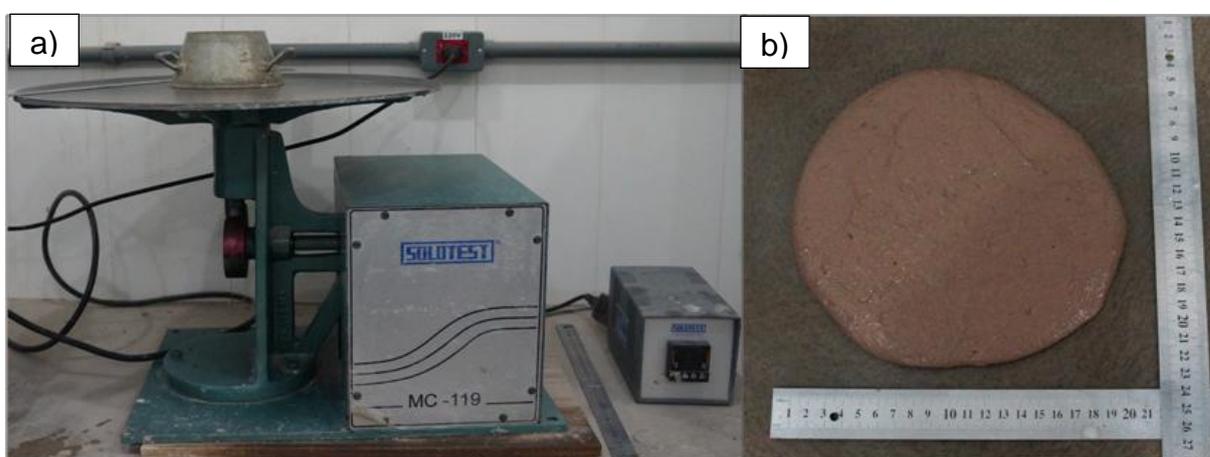


Figura 3.10: a) Mesa de consistência; b) Espalhamento da argamassa.

A resistência à compressão axial foi realizada de acordo com a NBR 5739 (ABNT, 2007). Os detalhes sobre o equipamento e os procedimentos do ensaio são apresentados no 3.4.1.

A primeira dosagem foi feita com as mesmas proporções em quantidade de material, mas com razões molares distintas. As razões molares utilizadas são adaptadas do trabalho de Dias (2001). A Tabela 3.5 mostra as razões molares, as resistências à compressão axial e o índice de consistência de cada argamassa. Para uma mesma quantidade de materiais há uma grande diferença nas razões molares, pois cada silicato e hidróxido de sódio ou de potássio possuem composição química diferente, como mostra a Tabela 3.3.

Tabela 3.5: Razões molares, índices de consistência e resistências à compressão axial das argamassas em função da mesma proporção de materiais.

Argamassa	Razões molares				H ₂ O/ sólidos	Índice de consistência (mm)	Resistência à compressão axial aos 7 dias (MPa)
	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{M_2O}$	$\frac{M_2O}{SiO_2}$	$\frac{M_2O}{Al_2O_3}$			
s.Na - h.Na_1	2,6	9,8	0,31	0,79	0,46	197,5	29,5 ± 1,4
s.Na - h.K_1	2,5	8,3	0,28	0,72	0,34	187,0	35,8 ± 0,8
s.K - h.K_1	2,5	14,2	0,23	0,57	0,48	267,0	71,9 ± 1,5
s.K - h.Na_1	2,6	9,9	0,28	0,69	0,41	185,0	46,6 ± 1,6

Para a segunda dosagem, os volumes de silicato e de hidróxido foram variados entre as argamassas, a fim de obter razões molares iguais. As razões molares utilizadas foram as mesmas usadas por Trindade (2017), cuja argamassa com silicato de sódio e hidróxido de sódio alcançou resistência à compressão axial de 72,7 MPa aos 7 dias. As razões molares, as resistências à compressão axial e os índices de consistência de cada argamassa são mostradas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Razões molares, índices de consistência e resistências à compressão axial das argamassas em função das mesmas razões molares.

Argamassa	Razões molares				H ₂ O/ sólidos	Índice de consistência (mm)	Resistência à compressão axial aos 7 dias (MPa)
	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{M_2O}$	$\frac{M_2O}{SiO_2}$	$\frac{M_2O}{Al_2O_3}$			
s.Na - h.Na_2	3,0	11,0	0,25	0,75	0,45	207,5	79,7 ± 0,7
s.Na - h.K_2	3,0	11,0	0,25	0,75	0,44	270,0	43,2 ± 0,5
s.K - h.K_2	3,0	14,0	0,25	0,75	0,54	347,5	29,5 ± 0,3
s.K - h.Na_2	3,0	12,0	0,25	0,75	0,48	309,0	28,8 ± 0,1

Em geral, o geopolímero com KOH mostra melhor trabalhabilidade do que o geopolímero com NaOH, provavelmente devido à maior solubilidade do potássio em relação ao sódio (LEONG *et al.*, 2016). Isso fica evidente quando se analisa as Tabelas 3.5 e 3.6, ou seja, para um mesmo tipo de silicato, o índice de consistência é muito superior quando o KOH é utilizado, apesar da porcentagem de água da argamassa com KOH ser inferior a com NaOH. Como os silicatos possuem natureza altamente viscosa, principalmente o Na₂SiO₃, que possui um conteúdo de H₂O bem inferior a do K₂SiO₃, o aumento na mistura reduz a trabalhabilidade. Inversamente, a

natureza fluida do NaOH e do KOH aumenta a trabalhabilidade (LEONG *et al.*, 2016).

Duxson *et al.* (2005) afirmam que a quantidade de formação de gel de aluminossilicato está correlacionada com a resistência à compressão do geopolímero, em que uma maior formação de gel conduzirá a uma maior resistência mecânica. À medida que a quantidade de Na₂SiO₃ aumenta, fornece mais Si ao sistema para geopolimerização, melhorando assim os ganhos de resistência (XU *et al.*, 2000). Os resultados das argamassas com silicato de sódio mostrados na Tabela 3.6 são superiores aos mostrados na Tabela 3.5, o que pode ser explicado pela melhor geopolimerização devido à maior quantidade de Si disponível na solução. Contudo, o aumento excessivo de Na₂SiO₃ inibe a geopolimerização devido à precipitação de gel de aluminossilicato (LEE e VAN DEVENTER, 2002; VILLA *et al.*, 2010; LIEW *et al.*, 2011; HEAH *et al.*, 2012), o que não foi observado em nenhuma das dosagens deste estudo.

Já a terceira dosagem foi feita adaptando-se as dosagens anteriores de maior resistência mecânica, com o intuito de atender aos limites de solubilidade do NaOH e do KOH, que são 109 g de NaOH para cada 100 g de H₂O e 112 g de KOH para cada 100 g de H₂O, ambos a 20°C. A Tabela 3.7 indica as razões molares, as resistências à compressão axial e os índices de consistência das argamassas.

Tabela 3.7: Razões molares, índices de consistência e resistências à compressão axial das argamassas em função da solubilidade do NaOH e do KOH.

Argamassa	Razões molares				H ₂ O/ sólidos	Índice de consistência (mm)	Resistência à compressão axial aos 7 dias (MPa)
	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{M_2O}$	$\frac{M_2O}{SiO_2}$	$\frac{M_2O}{Al_2O_3}$			
s.Na - h.Na_3	3,0	9,8	0,26	0,79	0,45	206,0	48,9 ± 3,1
s.Na - h.K_3	3,0	9,6	0,29	0,86	0,43	184,5	74,5 ± 1,8
s.K - h.K_3	2,5	14,6	0,23	0,58	0,50	253,0	46,5 ± 0,8
s.K - h.Na_3	2,5	12,2	0,21	0,51	0,39	179,5	77,8 ± 3,4

A redução da relação H₂O/sólidos corresponde ao aumento da resistência mecânica e redução da permeabilidade (ZHANG *et al.*, 2010; VAN DEVENTER *et al.*, 2012; RASHAD, 2013). Essa relação foi percebida nos casos em que o silicato de potássio foi utilizado. Para os casos em que foi usado silicato de sódio, os

melhores valores tinham a relação H₂O/sólidos intermediária. Quando a relação sólidos/H₂O é relativamente pequena ou a relação H₂O/sólidos é relativamente alta, a dissolução dos íons de Si e de Al é deficiente, ocasionando um nível de policondensação baixo (GAO *et al.*, 2014).

Panias *et al.* (2007) relataram que existe uma relação entre a policondensação e a resistência à compressão axial dos geopolímeros fabricados com metacaulim. Para eles, quando se utiliza uma alta relação H₂O/sólidos há muito mais líquido do que sólido na mistura e o contato entre a solução ativadora e os materiais aluminossilicatos é limitado por causa do grande volume de líquido, provocando uma taxa de dissolução lenta. Em contrapartida, com uma baixa relação H₂O/sólidos o conteúdo de sólidos aumenta, provocando maior interação entre a solução ativadora e os aluminossilicatos. A resistência à compressão aumenta à medida que a relação H₂O/sólidos diminui. É o que acontece com a argamassa com silicato de potássio, que possui quantidade de H₂O superior a do silicato de sódio; então, há mais líquido do que sólido na mistura, limitando a dissolução dos íons de sílica e alumina. Já a argamassa com silicato de sódio possui maior quantidade de sílica para uma mesma proporção de silicato de potássio. Portanto, o conteúdo superior de sílica contribui para a geopolimerização sem afetar a dissolução dos íons de Si e Al, pois não possui grande volume de líquido.

Em todos os casos o aumento do teor de álcalis foi responsável por uma redução na resistência à compressão axial. Além disso, um maior teor de álcalis aumenta a probabilidade de ocorrência de eflorescência, processo este que também contribui para a perda de resistência mecânica (YUAN *et al.*, 2016). Ressalta-se que não foi observada, em todas as argamassas deste estudo, a ocorrência de eflorescência.

A relação M₂O/SiO₂ mostrou-se muito importante no desenvolvimento da resistência à compressão axial. Os resultados mostraram que as maiores resistências à compressão se deram para os menores valores de M₂O/SiO₂, semelhantemente aos resultados obtidos por Bigozzi *et al.* (2014), que demonstraram que o aumento da relação SiO₂/Na₂O se traduz em ganho de resistência mecânica. A única exceção no presente estudo foi a argamassa s.Na - h.K, que teve a melhor resistência mecânica para o maior valor de M₂O/SiO₂ utilizado.

Como são diversos os parâmetros que influenciam a completa geopolimerização, este resultado não é capaz de contrariar aquela afirmação. Este resultado anômalo pode ser explicado com base nas conclusões de Xu *et al.* (2000), já que uma maior extensão da dissolução mineral é observada quando o NaOH é utilizado. O aumento na relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ou a redução na relação $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ causam dissolução significativa dos aluminossilicatos. Além disso, o aumento da concentração de NaOH acelera a dissolução das fases de Si e Al do metacaulim, melhorando a eficácia do processo de geopolimerização. O aumento dos teores de Si e Al na fase aquosa do sistema geopolimérico são essenciais para o início da formação de precursores oligoméricos e da policondensação, o que é crítico para o desenvolvimento da resistência mecânica nos materiais geopoliméricos (BIGNOZZI *et al.*, 2014).

Embora a formação dos precursores oligoméricos seja reforçada pelo aumento do conteúdo de Si e Al na fase aquosa, que é causada pelo aumento das taxas de dissolução, esta formação é inibida sob concentrações de NaOH extremamente elevadas (e uma baixa relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2005). Um excesso da concentração de OH^- resulta na precipitação precoce de gel de aluminossilicato, causando menor resistência à compressão (ÁLVAREZ-AYUSO *et al.*, 2008).

No caso da dosagem dos geopolímeros, a caracterização prévia dos materiais é determinante para se alcançar maiores ganhos de resistência mecânica. Isso porque, a variação das razões molares é muito sensível e mesmo pequenas diferenças nas porcentagens de óxidos causam grandes mudanças no comportamento das argamassas, como mostram as dosagens apresentadas neste item.

Os melhores resultados de cada combinação entre silicatos e hidróxidos foram escolhidos (Tabela 3.8). Nos itens posteriores são feitas a caracterização e a exposição a diferentes temperaturas dessas argamassas de melhor desempenho.

Tabela 3.8: Razões molares, índices de consistência e resistências à compressão axial das argamassas com as melhores propriedades.

Argamassa	Razões molares				Índice de consistência (mm)	Resistência à compressão aos 7 dias (MPa)
	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{M_2O}$	$\frac{M_2O}{SiO_2}$	$\frac{M_2O}{Al_2O_3}$		
s.Na - h.Na_2	3,0	11,0	0,25	0,75	207,5	79,7 ± 0,7
s.Na - h.K_3	2,5	9,6	0,29	0,86	184,5	74,5 ± 1,8
s.K - h.K_1	2,5	14,2	0,23	0,57	267,0	71,9 ± 1,5
s.K - h.Na_3	3,0	12,2	0,21	0,51	179,5	77,8 ± 3,4

3.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DAS ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS

A seguir são descritos os ensaios que foram realizados para caracterizar física e mecanicamente as quatro argamassas geopoliméricas da Tabela 3.8.

3.4.1 Propriedades mecânicas das argamassas geopoliméricas

Para as quatro argamassas de melhor desempenho no estudo de dosagem foram realizados ensaios de resistência à compressão axial de acordo com a NBR 5739 (ABNT, 2007), em uma máquina de ensaios mecânicos da marca EMIC, com capacidade de 2000 kN (Figura 3.10). Foram utilizados três corpos de prova cilíndricos de Ø 50 mm x 100 mm para cada ensaio. Os dados coletados possibilitaram, a partir da média dos resultados dos corpos de prova, o cálculo da resistência à compressão axial do material. Os ensaios foram executados com uma taxa de carregamento de 0,6 kN/s até a ruptura.

Para garantir a adequada determinação da resistência à compressão axial das argamassas geopoliméricas, assegurando que a distribuição de carga na área de contato com os pratos da prensa fosse satisfatória, foram utilizados pratos metálicos com revestimento elastomérico confinado. Este método de tratamento superficial em corpos de prova é regulamentado pela ASTM C 1231 (2000). A norma fornece recomendações para a execução do ensaio, como, por exemplo, a dureza nominal que para concretos de 10 a 50 MPa é indicado o uso de discos com dureza

shore 60 (NAN60), enquanto que para os concretos de resistência entre 28 e 80 MPa é recomendado o de dureza shore 70 (NAN70).

Nos ensaios de resistência à compressão axial foram utilizados discos de neoprene de dureza shore 70, com diâmetro de 5,2 mm e espessura de 10 mm. Para coibir a deformação excessiva do neoprene durante os ensaios, foi utilizado um par de pratos metálicos. O sistema final consistiu de um disco de neoprene em cada face do corpo de prova, sendo confinado pelos pratos metálicos, como mostra a Figura 3.11.

Foram moldados 3 corpos de prova para as idades de 1, 3, 7, 14, 21 e 28 dias e submetidos a ensaios de resistência à compressão axial nas quatro argamassas, a fim de avaliar o ganho de resistência mecânica ao longo do tempo (Figura 3.12).

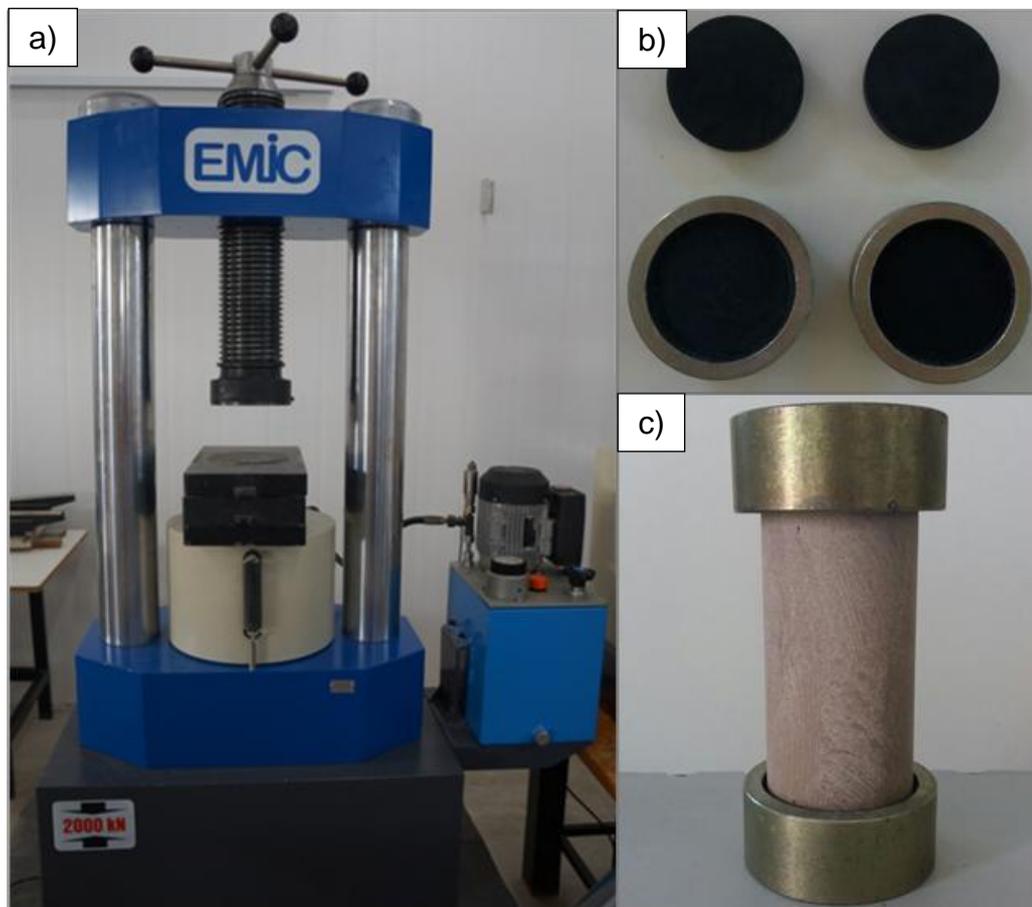


Figura 3.11: a) Máquina de ensaios mecânicos da marca EMIC; b) Neoprene e pratos metálicos com neoprene; c) Corpos de prova com capeamento confinado.

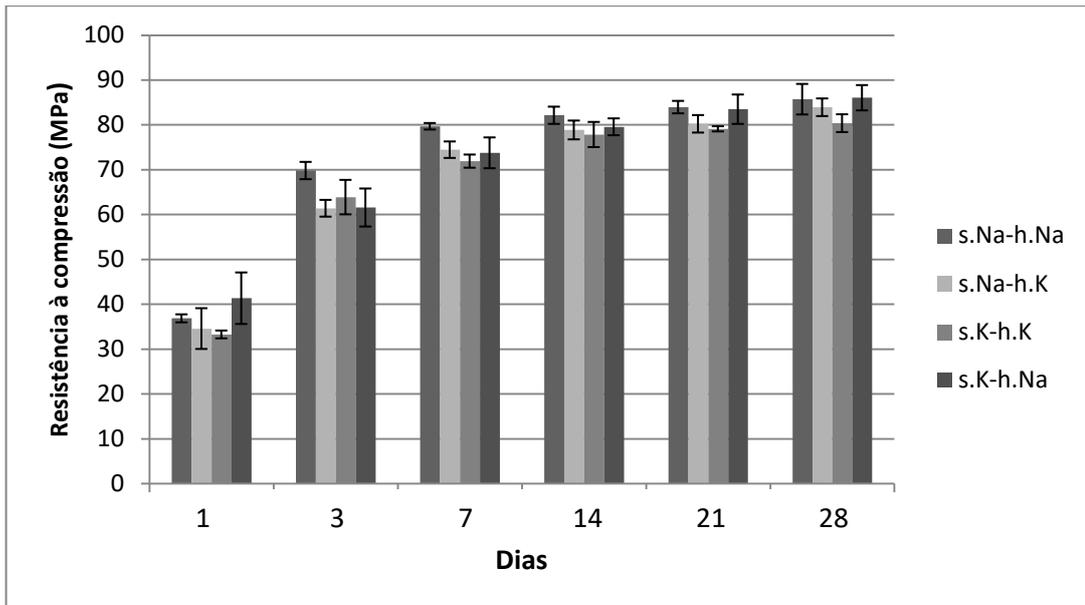


Figura 3.12: Curva da resistência à compressão axial em função da idade das argamassas geopoliméricas.

Todas as argamassas apresentaram praticamente a mesma resistência mecânica aos 28 dias, por volta de 80 MPa. Além disso, é possível observar o elevado ganho de resistência nas primeiras idades, característica dos materiais geopoliméricos, variando de aproximadamente 72 a 81% aos 3 dias e de 86 a 93% aos 7 dias em relação à resistência à compressão axial aos 28 dias. A Figura 3.13 mostra o modo de ruptura típico das argamassas geopoliméricas.



Figura 3.13: Modo de ruptura das argamassas geopoliméricas.

O modo de ruptura observado nos ensaios de compressão axial se aproxima daquele esperado em concretos, que segundo a NBR 5739 (ABNT, 2007) é do tipo cônico.

Além dos ensaios de compressão axial, também foram realizados ensaios de tração por compressão diametral de acordo com a NBR 7222 (ABNT, 2011) em uma máquina de ensaios mecânicos da marca EMIC, com capacidade de 2000 kN. Foram utilizados três corpos de prova cilíndricos de Ø 50 mm x 100mm, curados a temperatura ambiente e ensaiados aos 28 dias de idade. Os ensaios foram executados com uma taxa de carregamento de 0,6 kN/s até a ruptura. Os resultados são mostrados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9: Resistência à tração por compressão diametral aos 28 dias das argamassas geopoliméricas.

Argamassa	Resistência à tração aos 28 dias (MPa)
s.Na - h.Na	5,2 ± 0,7
s.Na - h.K	4,1 ± 0,3
s.K - h.K	4,0 ± 0,3
s.K - h.Na	4,9 ± 0,6

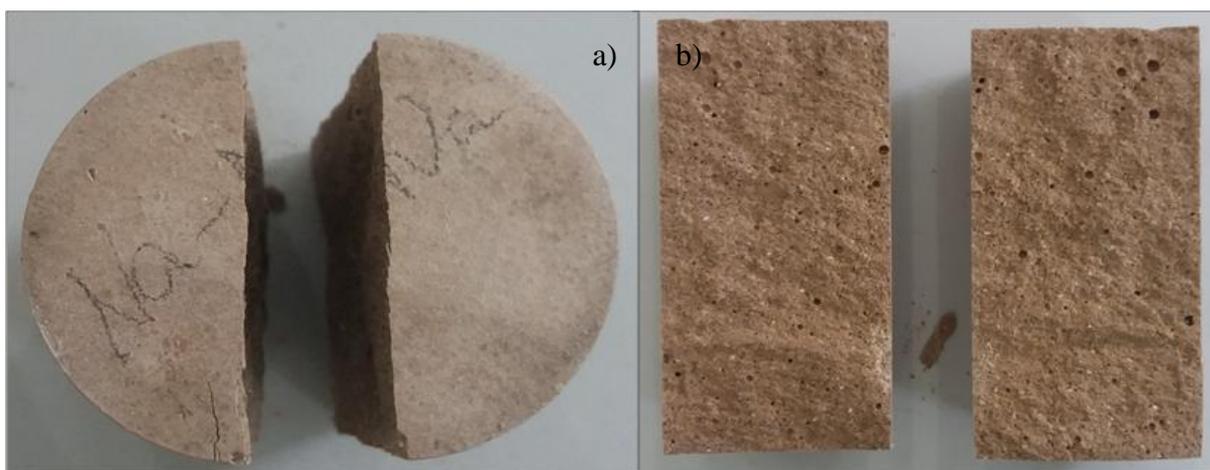


Figura 3.14: Ruptura das argamassas à tração por compressão diametral - a) Vista da seção diametral; b) Vista da seção longitudinal.

A Figura 3.14 mostra o tipo de ruptura obtido para as argamassas submetidas à tração por compressão diametral e, novamente, é possível afirmar que a ruptura manteve a mesma tendência dos concretos que é, segundo a NBR 7222 (ABNT, 2011), por fendilhamento.

3.4.2 Módulo de elasticidade longitudinal

A metodologia utilizada para a determinação do módulo de elasticidade longitudinal das argamassas geopoliméricas foi baseado na NBR 5739 (ABNT, 2007). Para a determinação das deformações, foram utilizados extensômetros elétricos de resistência colados na superfície dos corpos de prova, dois em cada corpo de prova, diametralmente opostos, sendo considerado como resultado a média entre eles. Para a caracterização das argamassas foram ensaiados dois corpos de prova para cada tipo de argamassa.

Os extensômetros utilizados eram da marca Excel Sensores, modelo PA-06-250TG-120-L do tipo roseta dupla a 90°. Este tipo de extensômetro tem auto-compensação de temperatura, sendo que o escolhido refere-se ao coeficiente de dilatação térmica do concreto que é de 6 ppm/°F e resistência elétrica de 120 ohms. A Figura 3.15 mostra o extensômetro usado.

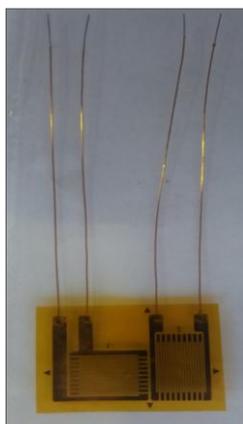


Figura 3.15: Extensômetro elétrico de resistência da marca Excel Sensores (modelo PA-06-250TG-120-L).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Engenharia de Materiais Avançados da UENF (LAMAV) em uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca INSTRON 5582, com capacidade de 100 kN e carregamento de 0,5 mm/min,

como mostra a Figura 3.16. Os dados de deformações axiais, transversais e carregamento foram registrados e depois obtidos por meio de um sistema de aquisição de dados composto por um condicionador ADS 2000, de 16 *bits* e um *software* AQDados, versão 7.02.08, da Empresa Lynx.

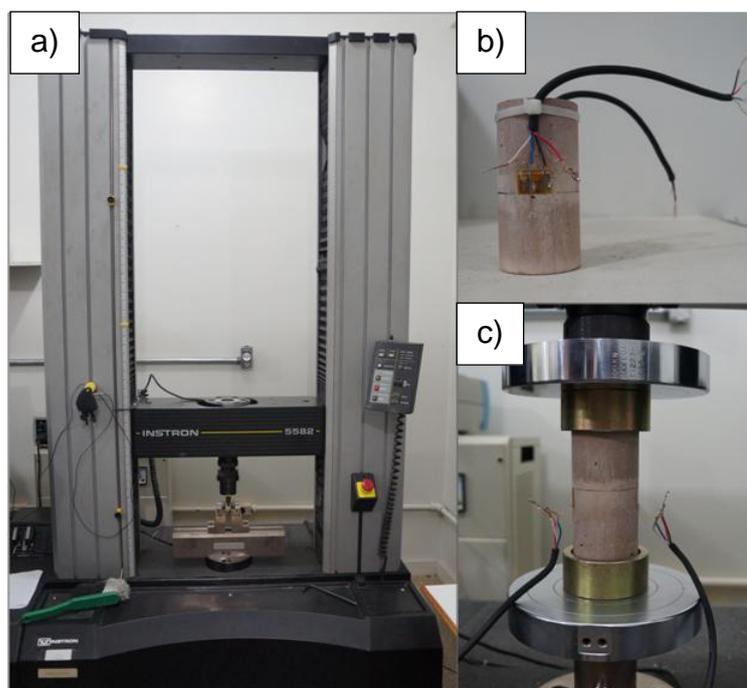


Figura 3.16: a) Máquina universal de ensaios mecânicos INSTRON 5582; b) Corpo de prova instrumentado; c) Corpo de prova instrumentado durante ensaio de compressão axial.

Como os corpos de prova possuíam resistência superior à capacidade de carga da máquina, foram ensaiados somente no regime elástico (40% da carga de ruptura), a fim de determinar o módulo de elasticidade longitudinal. Além do módulo de elasticidade longitudinal, foi calculado, também, o coeficiente de Poisson para 40% da carga de ruptura das argamassas. As equações para determinação do módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson, de acordo com a NBR 8522 (ABNT, 2008), são respectivamente:

$$E_c = \frac{\sigma_b - \sigma_a}{\varepsilon_b - 50 \times 10^{-6}} \times 10^{-3} \text{ (GPa)}$$

sendo,

σ_b é a tensão maior, em megapascal, $\sigma_b = 0,3 \times f_c$ ou outra tensão especificada;

σ_a é a tensão básica correspondente a deformação específica de 50×10^{-6} expressa em MPa;

ε_b é a deformação específica média dos corpos de prova sob a tensão maior.

$$\nu = - \frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_y}$$

sendo,

ε_x é a deformação transversal;

ε_y é a deformação longitudinal.

Os resultados são mostrados na Tabela 3.10. As curvas de tensão *versus* deformação são apresentadas nas Figuras 3.17 a 3.20.

Tabela 3.10: Módulo de elasticidade longitudinal aos 28 dias e coeficiente de Poisson das argamassas geopoliméricas.

Argamassa	Módulo de elasticidade aos 28 dias (GPa)	Coefficiente de Poisson
s.Na – h.Na	5,78	0,24
	5,75	
s.Na – h.K	6,83	0,17
	6,82	
s.K – h.K	7,71	0,13
	7,65	
s.K – h.Na	6,47	0,20
	6,50	

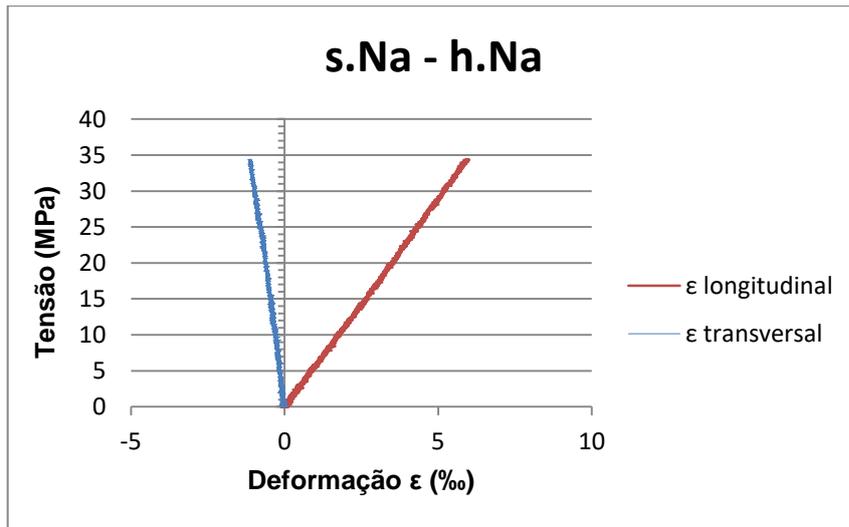


Figura 3.17: Curva tensão versus deformação da argamassa s.Na – h.Na até 40% da resistência.

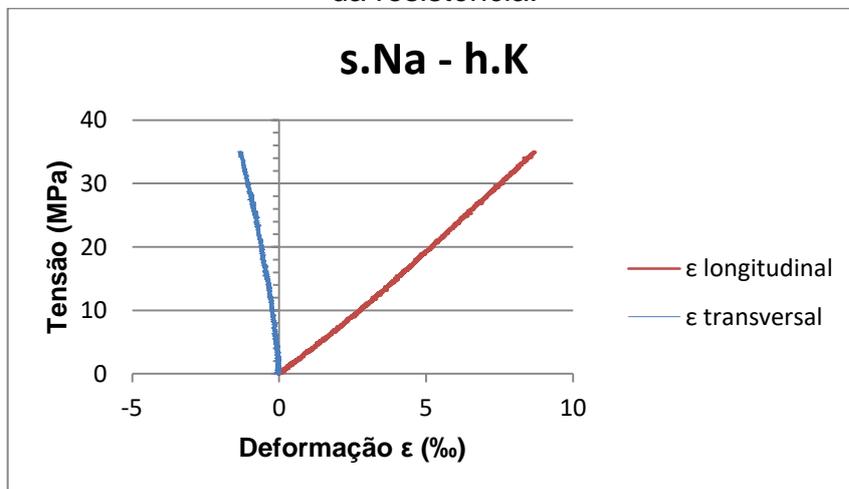


Figura 3.18: Curva tensão versus deformação da argamassa s.Na – h.K até 40% da resistência.

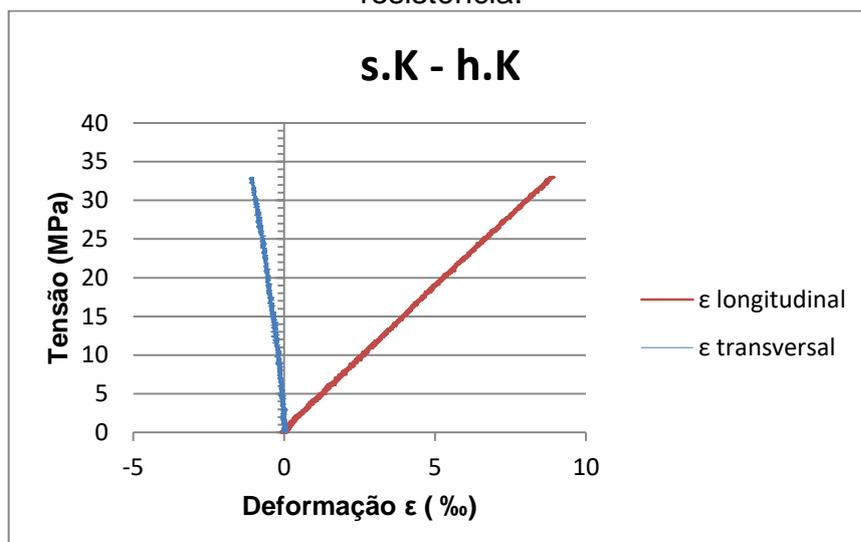


Figura 3.19: Curva tensão versus deformação da argamassa s.K – h.K até 40% da resistência.

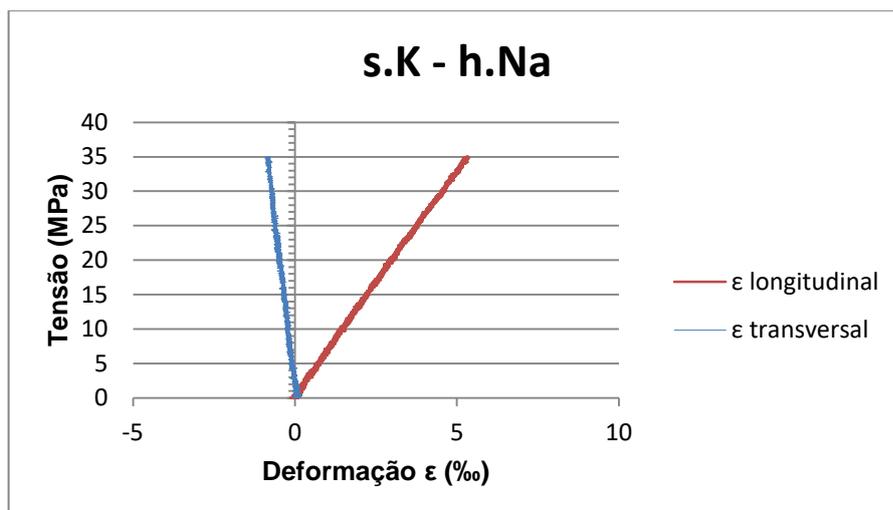


Figura 3.20: Curva tensão versus deformação da argamassa s.K – h.Na até 40% da resistência.

Os resultados mostram um módulo de elasticidade longitudinal baixo em comparação com materiais semelhantes de mesma resistência mecânica, como os concretos de cimento Portland. Porém, o módulo de elasticidade dos geopolímeros depende de diversos parâmetros, sendo altamente influenciado pela microestrutura (DUXSON *et al.*, 2007; KAMSEU *et al.*, 2013), composição química (razão Si/Al e tipo de álcali empregado, K^+ ou Na^+) (DUXSON *et al.*, 2007; WILLIAMS *et al.*, 2011; LIZCANO *et al.*, 2012) e pelo tempo e temperatura de cura (KIRSCHNER e HARMUTH, 2004; LIZCANO *et al.*, 2012; Yuan *et al.*, 2016).

Duxson *et al.* (2007) sugerem que o módulo de elasticidade longitudinal dos geopolímeros é determinado em grande parte por sua microestrutura, ao invés simplesmente pela composição ou resistência mecânica. Um aumento no módulo de elasticidade é resultado principalmente de um produto com boa homogeneidade. Além disso, as diferenças de viscosidade e silicatos alcalinos de diferentes cátions podem resultar na alteração dos processos que ocorrem durante a geopolimerização, que se manifestará como diferenças no desenvolvimento da microestrutura e das propriedades mecânicas. Os resultados mostrados na Tabela 3.9 corroboram esta afirmação, pois os maiores módulos de elasticidade longitudinal foram das argamassas que possuíam microestrutura mais homogênea, como mostra o item 3.4.4 mais adiante, que apresenta as análises por microscopia eletrônica de varredura das argamassas. Mesmo com resistências mecânicas muito semelhantes, as argamassas geopoliméricas produzidas com silicato de potássio apresentaram

microestrutura muito mais densa e menos porosa do que as argamassas produzidas com silicato de sódio. Este fato repercutiu nos resultados de módulo de elasticidade longitudinal. As argamassas mistas, produzidas com silicato e hidróxido de elementos químicos distintos, apresentaram valores intermediários nesta propriedade mecânica.

Duxson *et al.* (2005) analisaram a variação do tipo de álcali (sódio e potássio) e a razão Si/Al nas propriedades de geopolímeros aos 7 e 28 dias. Pouca diferença na resistência à compressão axial foi verificada entre 7 e 28 dias para os dois tipos de álcalis utilizados. Embora os geopolímeros alcancem praticamente sua resistência mecânica máxima aos 7 dias, as variações no módulo de elasticidade longitudinal e na microestrutura sugerem que a natureza transitória da geopolimerização se estenda a períodos mais longos e que o seu desenvolvimento depende da combinação entre álcalis e da razão Si/Al. As diferenças significativas no desenvolvimento do módulo de elasticidade longitudinal com relação à razão Si/Al e tipo de cátion entre 7 e 28 dias sugerem que estes parâmetros sejam importantes no desenvolvimento das propriedades mecânicas dos geopolímeros a longo prazo. Como todos os módulos de elasticidade foram obtidos para a mesma idade, 28 dias, não foi possível analisar a influência do tempo do desenvolvimento desta propriedade mecânica.

Kirschner e Harmuth (2004) investigaram os efeitos da temperatura de cura e do grau de reação no módulo de elasticidade longitudinal de geopolímeros produzidos com metacaulim e silicato de sódio. Os geopolímeros foram curados a 75°C por 2 ou 4 horas e depois curados em temperatura ambiente ou submersos em água por 28 dias. O módulo de elasticidade inicial após 2 horas de cura foi de 4,8 GPa e com 4 horas de cura foi de 9,2 GPa, o que confirma a dependência do grau de reação no desenvolvimento do módulo de elasticidade. Aos 28 dias, ambos geopolímeros curados em temperatura ambiente tiveram módulos similares, por volta de 7,0 GPa, enquanto os que tiveram cura submersa não apresentaram alterações nos módulos iniciais.

Os resultados obtidos no presente estudo são bem semelhantes aos alcançados por diversos pesquisadores já citados. Apesar do baixo módulo de elasticidade longitudinal em relação à resistência à compressão axial, os resultados

são coerentes, pois confirmam as hipóteses de desenvolvimento das propriedades mecânicas propostas na literatura.

Os coeficientes de Poisson encontrados para as argamassas geopoliméricas são muito semelhantes aos encontrados por Hardjito (2005) e Diaz-Loya *et al.* (2011). Ao contrário do módulo de elasticidade, poucos trabalhos apresentam os resultados o coeficiente de Poisson, dificultando a comparação dos resultados.

A Tabela 3.11 apresenta diversos estudos que mostram os módulos de elasticidade longitudinal para diversas composições, álcalis, tipo e tempo de cura. É possível perceber que, quando se trata de geopolímeros, parâmetros como módulo de elasticidade longitudinal, coeficiente de Poisson e resistência à compressão axial não seguem um padrão e essa variação de comportamento pode ser justificada pelos diversos parâmetros já discutidos neste item.

Tabela 3.11: Trabalhos relacionados com módulo de elasticidade longitudinal e coeficiente de Poisson de materiais geopoliméricos.

Pesquisador	Resistência à compressão (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Coeficiente de Poisson
Duxson <i>et al.</i> , 2005	20 - 100	0,8 - 5,3	-
Hardjito, 2005	44 - 89	23 - 30,8	0,13 - 0,16
Duxson <i>et al.</i> , 2007	10 - 90	1 - 6	-
Latella <i>et al.</i> , 2008	16 - 70	5,5 - 14	-
Temuujin <i>et al.</i> , 2010	60	2,27	-
Williams e van Riessen, 2010	9,5 - 48	1 - 2	-
Diaz-Loya <i>et al.</i> , 2011	80	43	0,22
Steinerova, 2011	70	19	-
Williams <i>et al.</i> , 2011	3,1 - 67	0,24 - 2,0	-
Pelisser <i>et al.</i> , 2013	64	10	-
Yuan <i>et al.</i> , 2016	50 - 106,2	5 - 11	-

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite o estudo da morfologia das amostras de argamassas. O equipamento utilizado para fazer as análises foi o Carl Zeiss AG - EVO® 40 Series, operando a 25 keV, disponível no Laboratório de Biologia Celular e Tecidual (LBCT) do Centro de Biociências e Biotecnologia (CBB) da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF).

As amostras da superfície de fratura, que possuíam tamanho inferior a 1 cm², foram secas em estufa a 50°C por 48 horas e fixadas no suporte porta-amostras do MEV (*stub* de alumínio) por meio de uma fita adesiva dupla face de cobre (condutora elétrica), a fim de garantir que as amostras ficassem carregadas negativamente durante a varredura do feixe eletrônico. Como as amostras possuíam superfície irregular, foi necessário utilizar uma cola condutora de prata que preenchesse os vazios entre a amostra e a fita adesiva de cobre para melhorar a condutividade. Por fim, foi feito o recobrimento das amostras com platina (processo de metalização) com uma camada de espessura adequada para a produção de elétrons secundários. O equipamento utilizado e as etapas de preparação das amostras são apresentados na Figura 3.21.

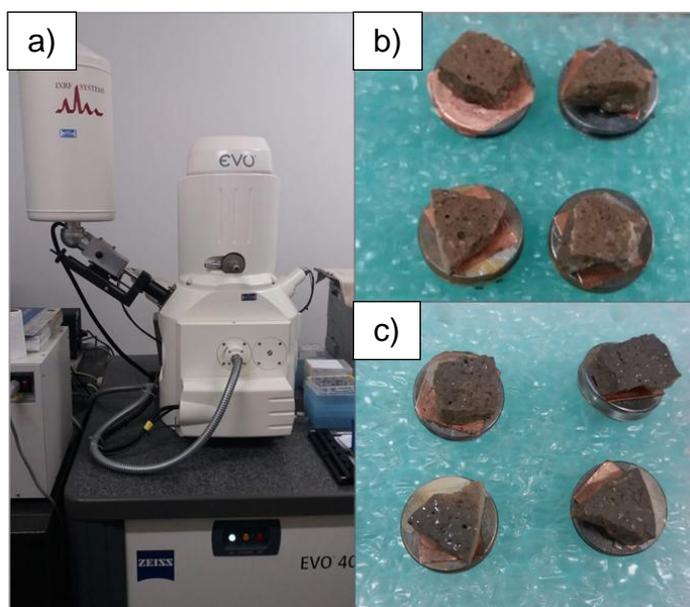


Figura 3.21: a) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo Carl Zeiss AG - EVO® 40 Series; b) Preparação das amostras; c) Amostras metalizadas.

As diferenças na morfologia das quatro argamassas geopoliméricas foram analisadas e consideradas a porosidade, homogeneidade e microfissuras. As micrografias mostram (Figura 3.22), para as amostras com silicato de potássio (s.K – h.K e s.K – h.Na) matrizes totalmente reagidas com distribuição homogênea e uma fase gel densa, principalmente nas argamassas de s.K – h.K, que apresentaram superfície lisa e com poucas microfissuras. As amostras de s.K – h.Na apresentaram vazios esféricos, que podem ser atribuídos a bolhas de ar aprisionadas durante o processo de geopolimerização e microfissuras que podem ser devido ao processo de fratura da amostra. Em ambas as argamassas, essas bolhas contribuíram para aumento da porosidade total. Ressalta-se que a estrutura massiva encontrada ajuda confirmar a característica amorfa dos geopolímeros.

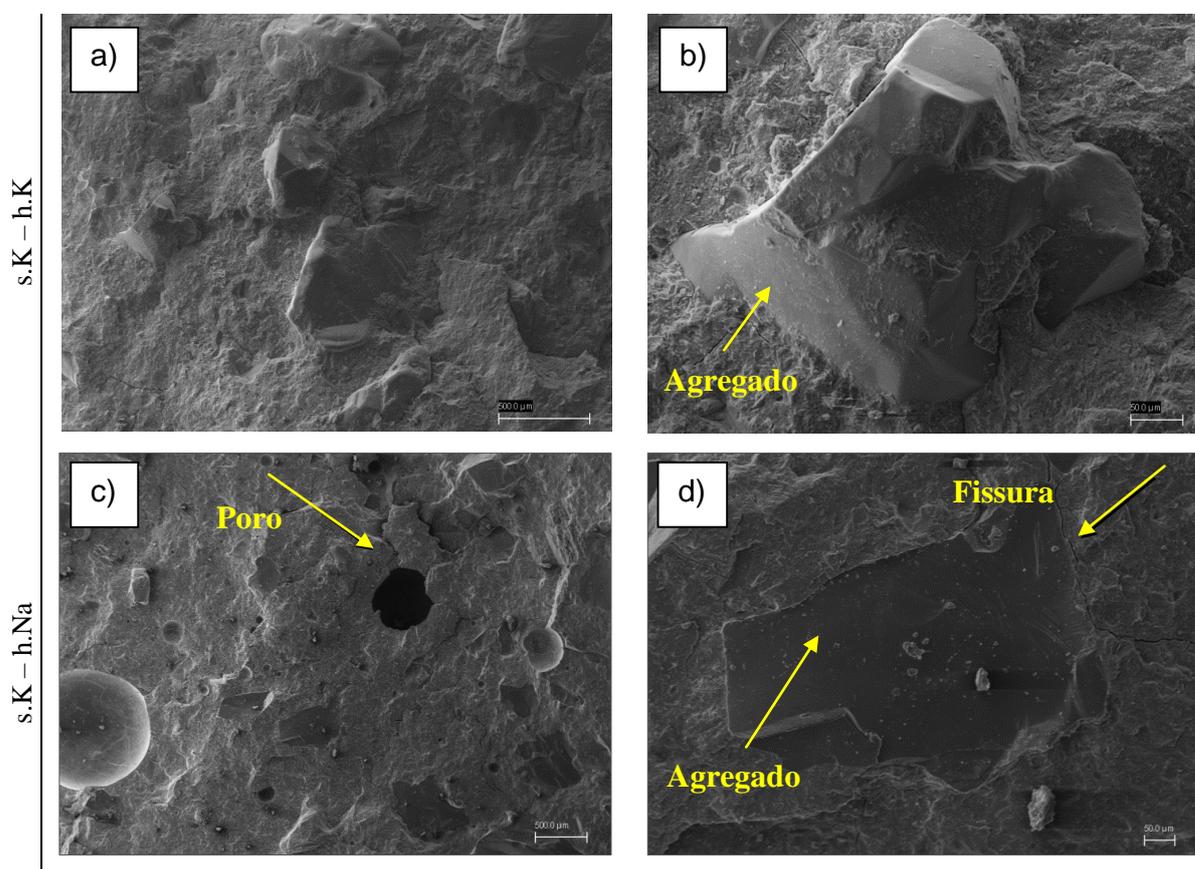


Figura 3.22: Micrografias das argamassas geopoliméricas produzidas com silicato de potássio - a) 100x (s.K – h.K); b) 500x (s.K – h.K); c) 100x (s.K – h.Na); d) 500x (s.K – h.Na).

É possível perceber diferenças na zona de transição (aderência entre a matriz geopolimérica e o agregado miúdo) nas Figuras 3.22b e 3.22d. Enquanto o

agregado miúdo da argamassa s.K –h.Na está circundado por fissuras expressivas na sua zona de transição, o agregado miúdo da argamassa s.K – h.K apresenta aderência superior (matriz aderida ao agregado), mesmo após a fratura da amostra (Figura 3.23).

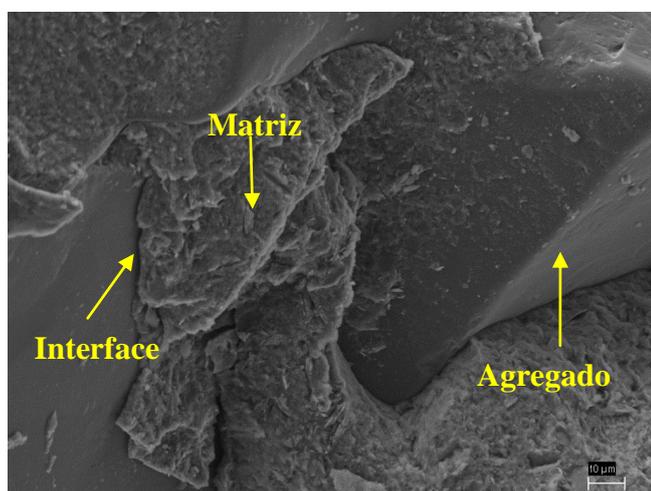


Figura 3.23: Micrografia da argamassa geopolimérica s.K – h.K (1500x).

Já as amostras das argamassas que utilizaram silicato de sódio (s.Na – h.Na e s.Na – h.K), Figura 3.24, apresentaram microestrutura com muitos poros e microfissuras. Observa-se uma matriz mais heterogênea do que as anteriores e com partículas de metacaulim parcialmente não reagidas (o que leva a uma estrutura porosa), como mostra a Figura 3.26. A morfologia microfissurada excessivamente pode indicar geopolimerização retardada. De acordo com Yuan *et al.* (2016), a geopolimerização retardada pode ser atribuída a dois fatores: ao processo de ativação lenta nas primeiras idades devido ao baixo teor de álcali ou à ativação rápida nas primeiras idades. Neste caso, o gel aluminossilicato formado pode envolver as partículas de metacaulim que não reagiram e impedí-las parcialmente de serem envolvidas quimicamente pelo ativador alcalino.

Dentre as duas hipóteses que causam a geopolimerização retardada, a que pode ser atribuída a este estudo, principalmente para argamassa s.Na – h.K, é a da ativação rápida nas primeiras idades. Isso porque, além do ganho elevado de resistência nas primeiras idades (em 24h a resistência à compressão axial da argamassa s.Na – h.Na foi de 36,9 MPa e da s.Na - h.K foi de 34,6 MPa), os poros apresentaram microfissuras características de secagem rápida, como mostra a Figura 3.25.

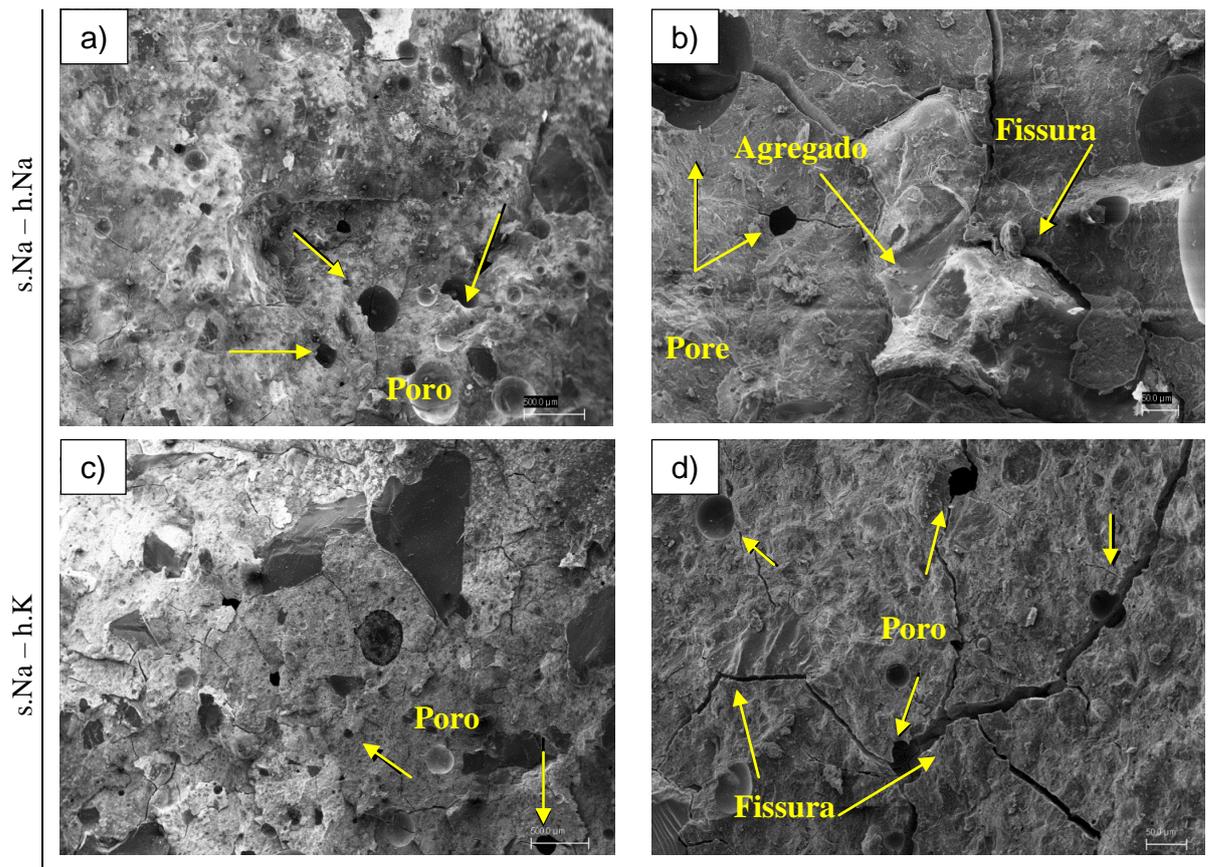


Figura 3.24: Micrografias das argamassas geopoliméricas produzidas com silicato de sódio - a) 100x (s.Na – h.Na); b) 500x (s.Na – h.Na); c) 100x (s.Na – h.K); d) 500x

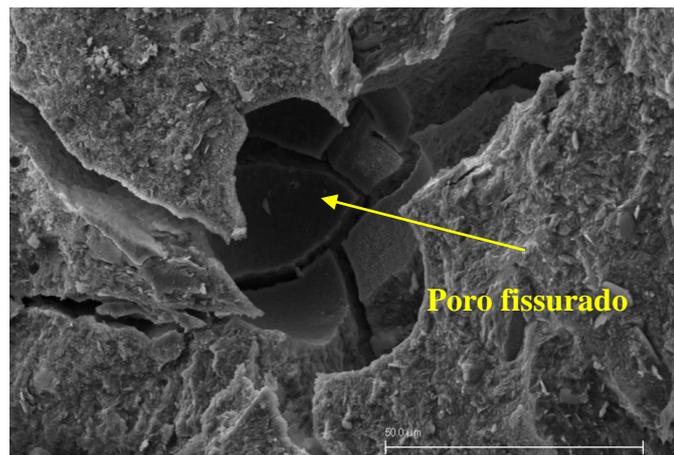


Figura 3.25: Micrografia da argamassa geopolimérica s.Na – h.K (1500x).

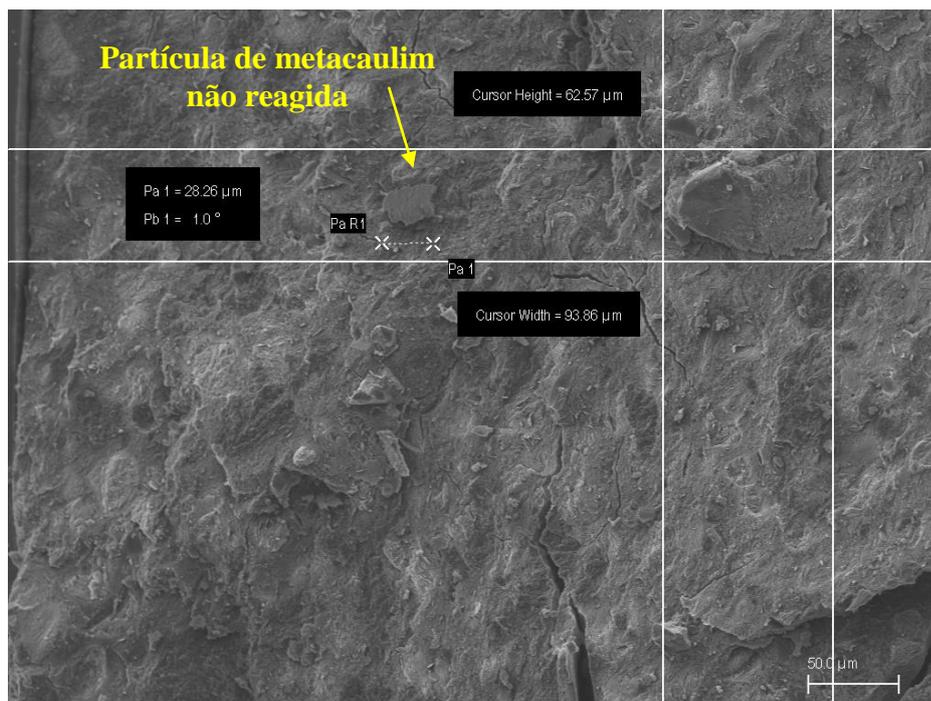


Figura 3.26: Micrografia da argamassa geopolimérica s.Na – h.K (500x).

3.5. CONCLUSÕES

Nesse capítulo foram apresentadas a dosagem e as caracterizações dos materiais empregados e as argamassas geopoliméricas desenvolvidas com quatro diferentes ativadores alcalinos.

A partir da dosagem das argamassas com diferentes soluções ativadoras alcalinas foi possível constatar a grande sensibilidade que os geopolímeros possuem em relação à variação de suas razões molares. Pequenas variações nas razões molares refletiram em grandes mudanças na resistência mecânica das argamassas. Isso justifica a necessidade de uma caracterização criteriosa dos materiais empregados e a correção das porcentagens de óxidos antes da realização das dosagens.

As quatro argamassas geopoliméricas apresentaram resistências à compressão axial elevadas, como mostraram as curvas de resistência à compressão axial em função do tempo, chegando a alcançar acima de 80 MPa aos 28 dias. Aquelas que possuíam silicato de sódio alcalino em sua composição alcançaram maiores resistências mecânicas nas primeiras idades, mas todas aos 28 dias

obtiveram quase que a mesma resistência mecânica das argamassas produzidas com silicato de potássio.

As morfologias das argamassas geopoliméricas obtidas por MEV foram fundamentais para demonstrar as diferenças dessas argamassas em função da solução ativadora alcalina utilizada. Aquelas que foram produzidas com silicato de sódio alcalino apresentaram morfologia heterogênea, porosa e microfissurada, por causa, principalmente, da sua rápida ativação, que ocasionou elevada resistência mecânica nas primeiras idades e um desenvolvimento prejudicado da matriz.

Além disso, os módulos de elasticidade das argamassas se mostraram bem semelhantes aos obtidos por outros pesquisadores e corroborou a hipótese de que esta propriedade mecânica pode ser influenciável pela microestrutura do geopolímero e pelo tipo de solução ativadora alcalina utilizada.

Por fim, como havia de ser previsto, as argamassas geopoliméricas apresentaram comportamentos bem distintos entre si, dependendo do tipo de solução ativadora alcalina utilizada, sendo comprovado claramente pelos resultados encontrados durante a caracterização das argamassas produzidas.

4. Durabilidade das argamassas geopoliméricas submetidas a elevadas temperaturas

4.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo é apresentado o comportamento mecânico residual das argamassas geopoliméricas quando submetidas a elevadas temperaturas. Na fase de caracterização das argamassas foram realizadas análises térmicas por meio de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ATD), a fim de identificar as temperaturas nas quais ocorrem transformações de fases e sua perda de estabilidade devido à perda de massa. Em seguida, os corpos de prova foram submetidos a alguns patamares de temperatura e mantidos neles por 60 minutos. Foi avaliada a resistência à compressão axial e o módulo de elasticidade residual das argamassas. Além disso, também foi avaliada a perda de densidade dos corpos de prova submetidos à temperatura.

A exposição a elevadas temperaturas é uma forma de caracterização das argamassas em função do seu ativador. Isso porque, além do comportamento mecânico e microestrutural das matrizes, o tipo da solução ativadora alcalina influencia diretamente a durabilidade das argamassas.

Os ensaios foram realizados nos Laboratórios de Engenharia Civil (LECIV) e de Engenharia de Materiais Avançados (LAMAV) da UENF.

4.2. MÉTODO DE EXPOSIÇÃO A ELEVADAS TEMPERATURAS

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

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

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

Para isso foram moldados três corpos de prova cilíndricos de \varnothing 50 mm x 100 mm de cada formulação, que foram submetidos a ensaios de compressão aos 28 dias de idade sem exposição a temperaturas elevadas. Paralelamente, outros três corpos de prova de cada formulação foram expostos a diferentes temperaturas. Os corpos de prova foram expostos a temperaturas de 100, 300, 500 e 700°C a uma taxa de aquecimento de 27°C/min, como recomenda NBR 5628 (ABNT, 2001). Uma vez atingido o patamar de temperatura previamente determinado, os corpos de prova foram mantidos nesta temperatura por 60 minutos, tempo médio requerido que se espera que um elemento construtivo resista ao fogo, de acordo com a NBR 14432 (ABNT, 2000). Ao término deste intervalo, os corpos de prova foram deixados no interior do forno resfriando até alcançar a temperatura ambiente.

Após o resfriamento, os corpos de prova foram ensaiados à compressão axial, de acordo com as recomendações da NBR 5739 (ABNT, 2007). Esse ensaio tem o intuito de avaliar a resistência residual dos corpos de prova após a exposição a elevadas temperaturas.

O equipamento empregado, mostrado na Figura 4.1, consiste num forno mufla FL 1300 da marca Fornos Inti, com controlador de temperatura e precisão de \pm 5°C, podendo alcançar temperaturas de até 1320°C.



Figura 4.1: a) Forno mufla empregado no aquecimento dos corpos de prova;
b) Detalhe dos corpos de prova no interior do forno mufla.

4.2.1. Análises térmicas

As análises térmicas utilizadas para avaliar as alterações de fase das argamassas geopoliméricas foram: análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD).

A descrição do ensaio de análise termogravimétrica foi apresentada no item 3.2.1.5. Já a análise térmica diferencial (ATD) consiste na medição contínua das temperaturas de uma amostra e de um material de referência termicamente inerte até uma temperatura pré-determinada. À medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno sob a ação de uma taxa de aquecimento controlada, são executados registros dos fenômenos térmicos que estão ocorrendo, tais como liberação de calor (reação exotérmica) ou absorção de calor (reação endotérmica).

Estes ensaios foram realizados para determinar a composição química (análises qualitativas) e a estabilidade térmica das argamassas geopoliméricas submetidas a temperaturas de até 1000°C, por meio da variação de massa devido aos processos de decomposição, oxidação ou desidratação.

Para isso, foram retiradas pequenas amostras dos corpos de prova e em seguida maceradas manualmente com auxílio de gral e pistilo, até reduzi-las a um pó muito fino. Destas amostras foram retiradas aproximadamente 10 mg para serem colocados no porta-amostra para ensaio. O equipamento utilizado para a análise foi o RB-3000 da marca BP Engenharia (Figura 4.2). As análises foram realizadas em atmosfera de ar com taxa de aquecimento de 12,5°C/min até a temperatura de 1000°C.



Figura 4.2: Equipamento de análise termogravimétrica RB-3000 da BP Engenharia.

As curvas termogravimétricas (TG) e suas diferenciais (DTG) são apresentadas nas Figuras 4.3 a 4.6. As curvas apresentam comportamentos semelhantes em relação à perda de massa, mas valores distintos como mostra a Tabela 4.1. Foi observada perda de massa relativamente alta entre a temperatura ambiente e a temperatura de 300°C, sendo quase que 80% da perda de massa total avaliada. A perda de massa pode ser atribuída à evaporação tanto da água livre como de parte da água ligada quimicamente do geopolímero, resultando em um pico endotérmico por volta dessa temperatura, o que também é apresentado nos resultados de análise térmica diferencial (ATD), como mostra a Figura 4.8. Acima de 300°C houve perda contínua de massa até os 1000°C, mas a taxa de perda de massa diminuiu consideravelmente. Além disso, a taxa de perda de massa se estabilizou após 780°C, o que é atribuído à evaporação da água quimicamente combinada e dos grupos hidroxilas OH⁻ (ABDULKAREEM *et al.*, 2014). Depois dessa temperatura nenhuma perda de massa significativa foi observada para todas as argamassas.

A Figura 4.8 mostra o termograma de análise térmica diferencial (ATD) das argamassas geopoliméricas. Como já mencionado, o termograma mostra um pico endotérmico entre 25 e 250°C que é atribuído à evaporação de água livre e parte da água quimicamente combinada. Davidovits (2008) sugere que a evaporação da água livre não causa tensões prejudiciais à estrutura, exceto uma pequena retração, muito embora a água livre contribua com cerca de 60% do teor de água total na estrutura dos geopolímeros. Entretanto, os 40% restantes de água que evaporam contribuem com cerca de 90% da retração total a altas temperaturas.

Tabela 4.1: Perda de massa em função da temperatura - TG.

Argamassa	Reduções em massa (%)				
	100°C	300°C	500°C	700°C	1000°C
s.Na - h.Na	3,86	14,45	16,46	17,66	18,37
s.Na - h.K	5,48	17,69	20,09	21,23	22,25
s.K - h.K	4,91	13,11	15,08	16,05	16,8
s.K - h.Na	1,45	8,16	9,89	10,67	11,19

As argamassas s.K – h.K e s.K – h.Na apresentaram as menores perdas de massa seguidas da s.Na – h.Na e, por fim, da s.Na – h.K, que apresentou a maior

perda. Esse comportamento pode ser atribuído a maior densificação das argamassas produzidas com silicato de potássio. Pode-se observar também que aquelas que tiveram as maiores perdas de água apresentaram a menor resistência residual.

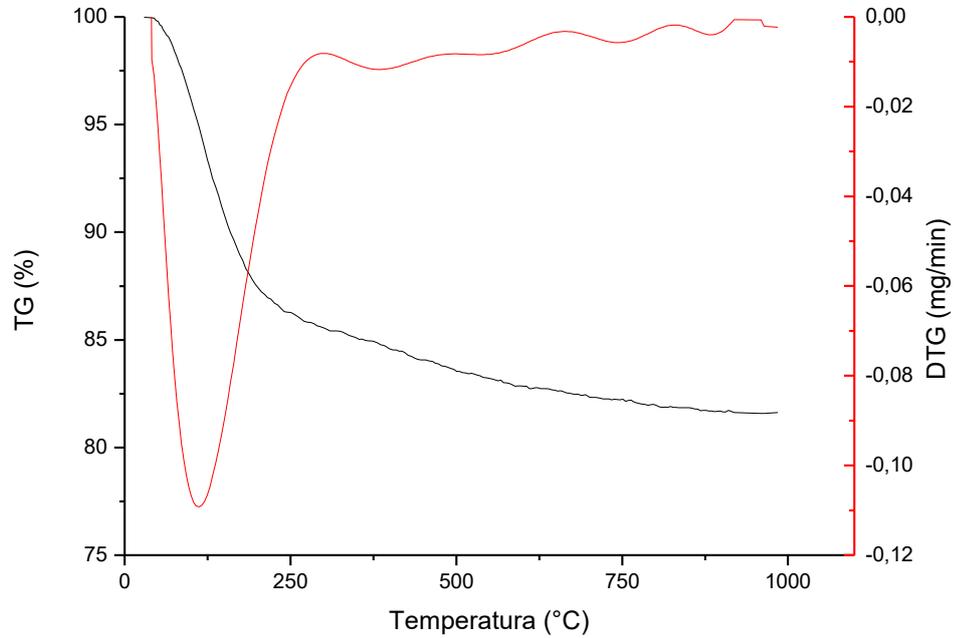


Figura 4.3: Curvas de TG e DTG da argamassa geopolimérica s.Na – h.Na.

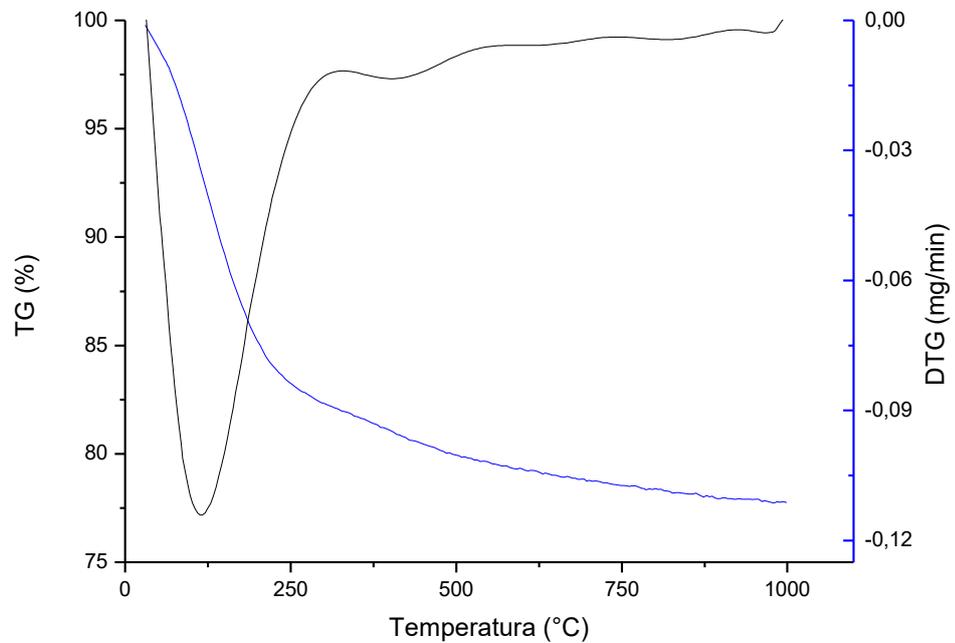


Figura 4.4: Curvas de TG e DTG da argamassa geopolimérica s.Na – h.K.

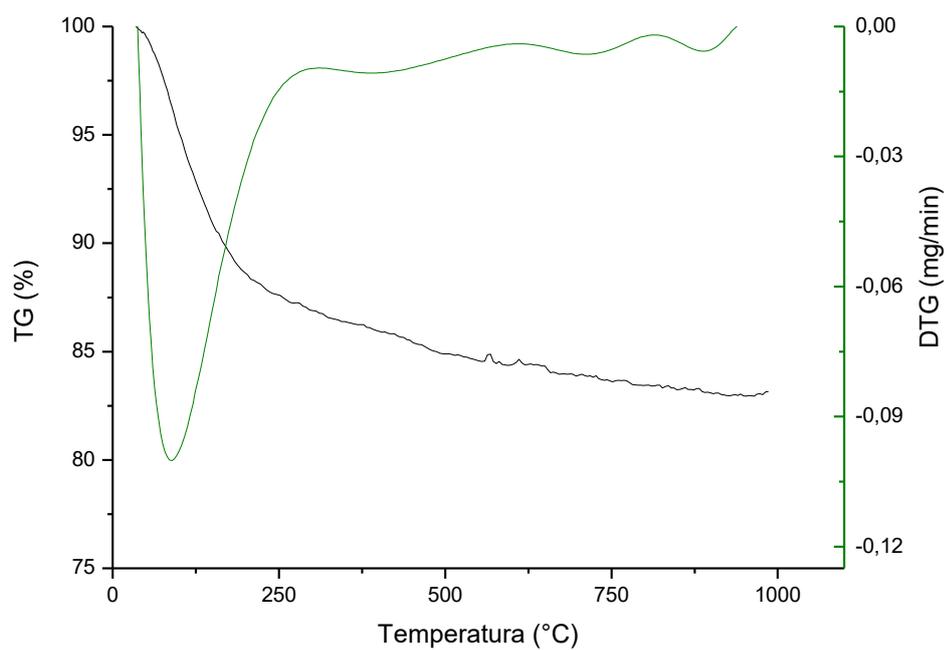


Figura 4.5: : Curvas de TG e DTG da argamassa geopolimérica s.K – h.K.

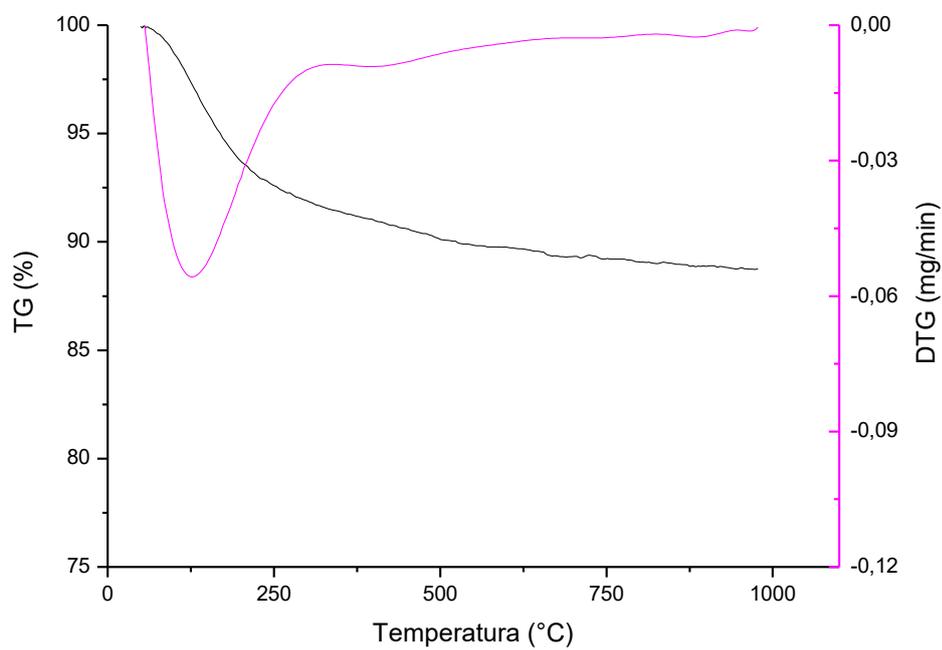


Figura 4.6: Curvas de TG e DTG da argamassa geopolimérica s.K – h.Na.

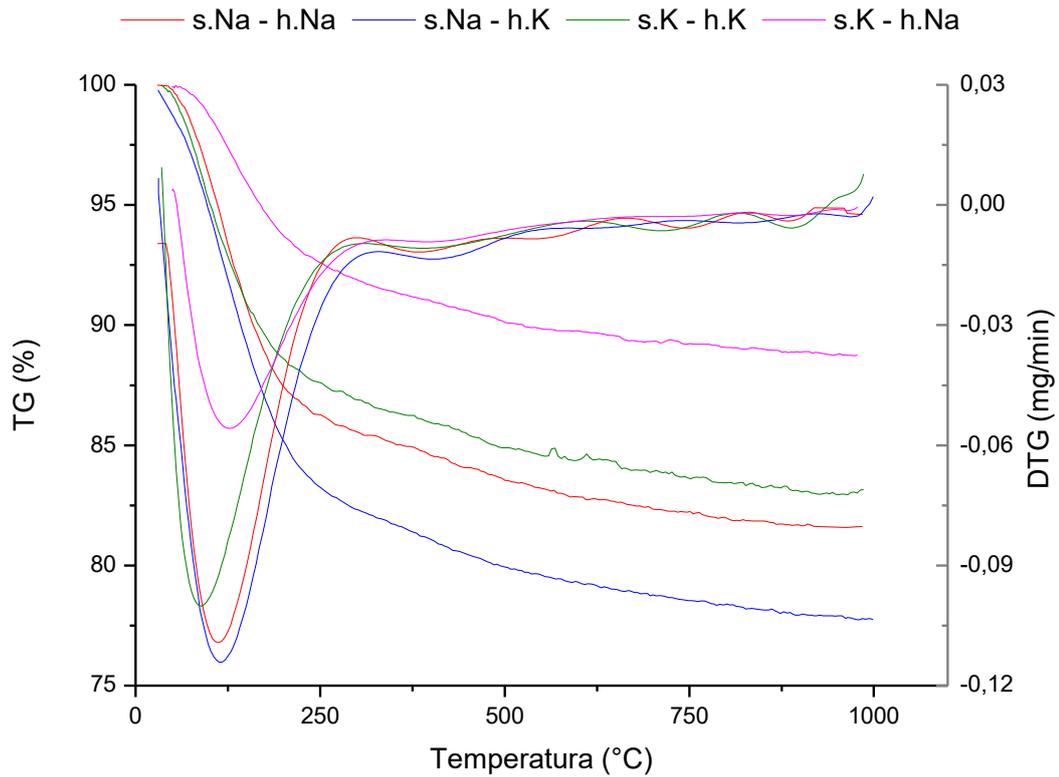


Figura 4.7: Resumo das curvas de TG e DTG das argamassas geopoliméricas.

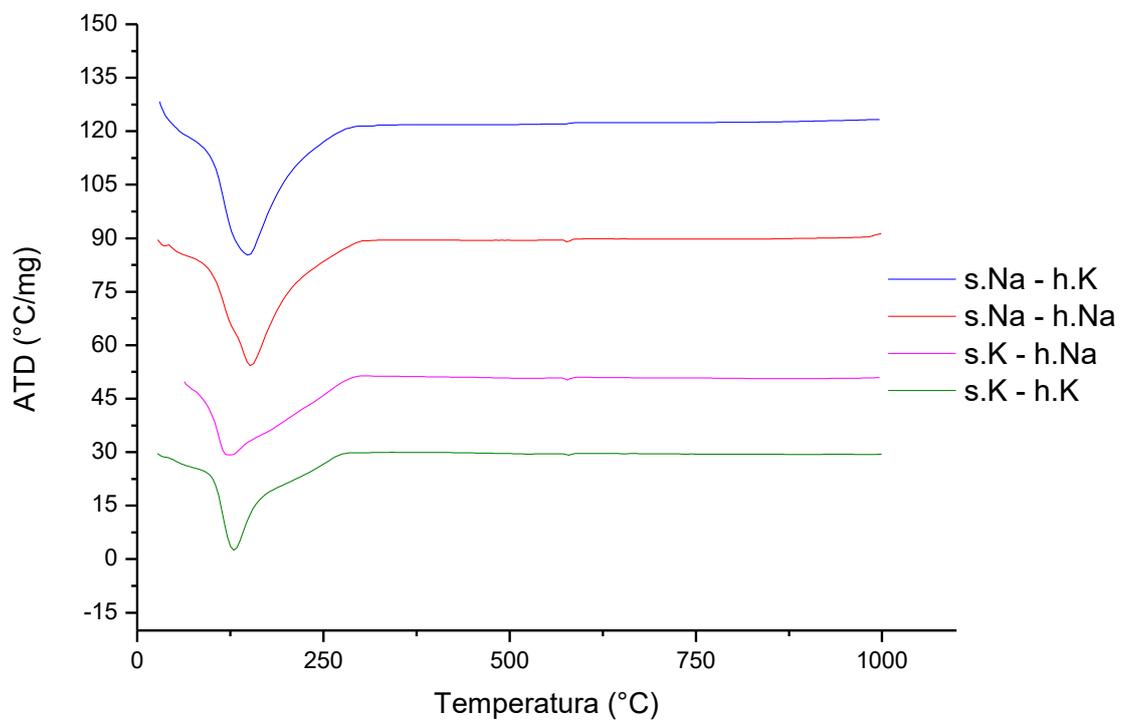


Figura 4.8: Curvas de ATD das argamassas geopoliméricas.

4.2.2. Comportamento mecânico residual

Ensaio de resistência à compressão axial foram adotados como parâmetro para determinar a resistência mecânica residual das argamassas geopoliméricas submetidas a elevadas temperaturas. As curvas de resistência à compressão axial e o módulo de elasticidade das argamassas em temperatura ambiente já foram abordadas no item 3.4.2. Foram ensaiados corpos de prova sem a degradação provocada pela temperatura e após a degradação, para comparar a resistência residual das argamassas. Os resultados dos ensaios de compressão axial das quatro argamassas geopoliméricas expostas a diferentes temperaturas são mostrados na Figura 4.9 e na Tabela 4.2.

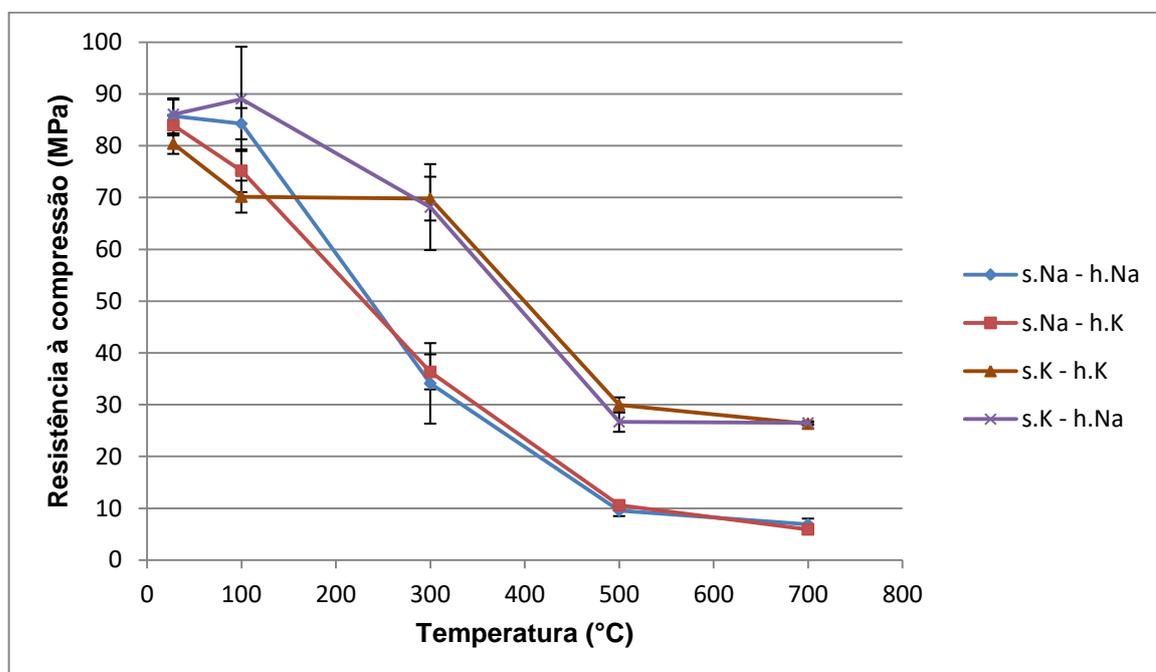


Figura 4.9: Resistência à compressão axial das argamassas geopoliméricas em função das temperaturas de exposição.

Como mostra a Figura 4.9, todas as argamassas, com exceção da s.K – h.Na, sofreram perdas de resistência mecânica quando expostas à temperatura de 100°C, como resultado da perda de água livre presente nos poros. Essa hipótese é sustentada pelos resultados de TG, DTG e ATD mostrados nas Figuras 4.3 a 4.8.

O aumento de resistência da argamassa s.K – h.Na aos 100°C pode ser justificado por uma maior extensão da geopolimerização desta argamassa com o aumento da temperatura, o que levou a ganhos de resistência mecânica. Como essa

temperatura é relativamente baixa, utilizada inclusive em curas térmicas, e o tempo de exposição é relativamente curto, pode ter termoativado a argamassa s.K – h.Na, favorecendo a reação das parcelas ainda não reagidas de metacaulim. Quando temperaturas mais elevadas, na faixa de 50 a 90°C, são utilizadas no processo de cura, parecem ser benéficas, melhorando a densificação e as propriedades mecânicas dos geopolímeros (YUAN *et al.*, 2016). A temperatura de cura mais elevada facilita a dissolução de estruturas amorfas em partículas de metacaulim e promove a formação e polimerização dos precursores da ativação alcalina (TURKER *et al.*, 2016) como, por exemplo, entre 80°C e 100°C (CHEN *et al.*, 2016). Além disso, elevar a temperatura de cura também é vantajoso para a exclusão da água no sistema de reação, o que acelera o crescimento da fase de gel (ROVNANIK, 2010). Em resumo, a elevação apropriada da temperatura de cura pode acelerar o processo de geopolimerização, incluindo a desidroxilação e o rearranjo estrutural, o que contribui para a formação de estrutura compacta e aumento da resistência mecânica dos geopolímeros (YUAN *et al.*, 2016).

No intervalo entre 100 e 300°C todas as argamassas, com exceção da s.K – h.K, sofreram maiores degradações, principalmente as argamassas produzidas com silicato de sódio alcalino. Essa degradação está relacionada diretamente com a morfologia das matrizes s.Na – h.Na que, como já foi observado, possuem estrutura muito mais heterogênea e com uma maior quantidade de poros, enquanto a matriz s.K – h.K possui estrutura densa e com poucos vazios. Já a matriz s.K – h.Na possui morfologia intermediária entre a s.K – h.K e a s.Na – h.K.

Aos 500°C todas as argamassas apresentaram queda acentuada na resistência mecânica. Este fato pode ser atribuído à expansão da areia por volta desta temperatura, devido à transformação do quartzo da forma α para β , que é associada a uma expansão súbita da ordem de 0,85% (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Como os agregados ocupam um volume significativo nas argamassas, essa expansão causa tensões trativas internas no material que levam à perda de sua capacidade portante.

Entre 500 e 700°C, houve desaceleração significativa na perda de resistência mecânica para todas as argamassas, principalmente para a s.K – h.Na, que apresentou praticamente a mesma resistência entre essas duas temperaturas.

As argamassas produzidas com silicato de potássio apresentaram maior resistência residual final do que aquelas produzidas com silicato de sódio. Isso pode ser devido à sua microestrutura menos porosa. Honsan *et al.* (2016) compararam o efeito da utilização de sódio e potássio como ativadores alcalinos de geopolímeros produzidos com cinza volante na resistência à compressão e nas mudanças físicas quando submetidos à elevação de temperatura. Eles observaram que os geopolímeros que utilizaram potássio (K) apresentam maior resistência mecânica residual em comparação com aqueles produzidos com sódio, fato atribuído ao menor coeficiente de difusão de K^+ em relação ao Na^+ em temperaturas elevadas, o que resulta em maior temperatura de fusão (BAKHAREV, 2006).

Aos 700°C, a perda percentual de resistência mecânica foi de mais de 90% para as argamassas produzidas com silicato de sódio e pouco menos de 70% para as produzidas com silicato de potássio. Apesar da ampla utilização do silicato de sódio na produção dos geopolímeros, quando a aplicação exigir melhor desempenho frente a elevadas temperaturas, os silicatos de potássio são preferíveis (BARBOSA e MACKENZIE, 2003; LIZCANO, 2012). As perdas percentuais de resistência à compressão axial são mostradas na Figura 4.10. É interessante observar que, no caso das dosagens utilizadas, o hidróxido não influenciou na resistência residual. As argamassas produzidas com o mesmo silicato mas hidróxidos diferentes mantiveram praticamente a mesma resistência final. O que implica dizer que o silicato utilizado determina a resistência residual e isso pode ser justificado pelo maior volume deste em proporção aos hidróxidos na solução.

Tabela 4.2: Resumo da resistência à compressão residual.

Argamassa	Reduções em massa (%)				
	T_{amb}	100°C	300°C	500°C	700°C
s.Na - h.Na	85,73 ± 3,4	84,23 ± 3,0	34,1 ± 7,8	9,58 ± 1,1	6,88 ± 1,2
s.Na - h.K	83,93 ± 2,0	75,14 ± 4,1	36,32 ± 3,4	10,57 ± 0,3	5,91 ± 0,9
s.K - h.K	80,38 ± 2,0	70,15 ± 3,1	69,76 ± 4,2	29,93 ± 1,5	26,32 ± 0,3
s.K - h.Na	86,05 ± 2,8	89,01 ± 10,1	68,12 ± 8,3	26,66 ± 1,9	26,48 ± 0,3

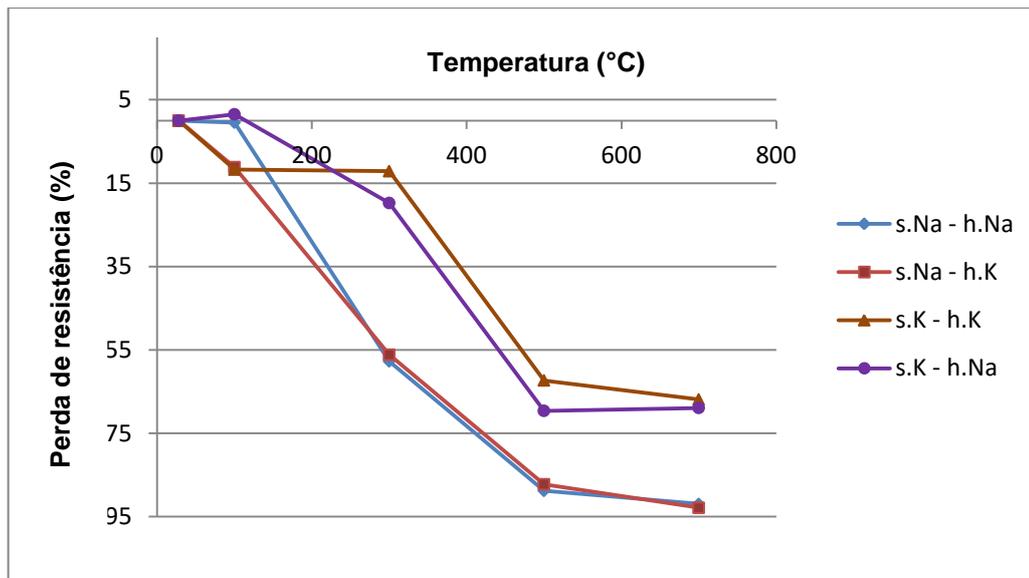


Figura 4.10: Perda da resistência à compressão axial, em %, das argamassas geopoliméricas em função das temperaturas de exposição.

A Figura 4.11 apresenta uma comparação entre os resultados de resistência residual encontrados neste trabalho com os obtidos por Trindade (2017). Trindade (2017) produziu duas argamassas com metacaulim, a primeira utilizando areia como agregado miúdo (MC) e a segunda com o agregado refratário chamote (MC+CH). A argamassa s.Na - h.Na foi produzida com as mesmas razões molares que as utilizadas por Trindade (2017). É possível observar que, até 300°C, a argamassa MC apresentou o pior desempenho residual, mas a partir desta temperatura passou a representar um valor intermediária entre as argamassas produzidas com silicato de sódio e aquelas produzidas com silicato de potássio. Apesar das mesmas razões molares, as argamassas geopoliméricas apresentam materiais diferentes em sua composição. E como já foi visto, a composição dos materiais empregados na produção de geopolímeros e as razões molares são fatores que influenciam muito na resistência à compressão, ficando muito difícil reproduzir com precisão dosagens de outros autores.

Em 500°C, as argamassas produzidas com silicato de potássio, em especial a s.K - h.K, tiveram um desempenho mais próximo a aquele encontrado para a argamassa produzida por Trindade (2017) com o agregado refratário chamote. Isso mostra que, apesar de estar usando um agregado que sofre expansão com a temperatura, as argamassas produzidas com silicato de potássio apresentam um bom desempenho, que poderia ser ainda maior com o uso também de um agregado

refratário. A 1000°C não foram feitas exposições a temperatura, logo não foi possível fazer a comparação, mas analisando os resultados encontrados por Trindade (2017), observa-se a diferença em resistência residual entre o MC e o MC + CH. O que prova a influência que os agregados podem ter na resistência residual e a importância da substituição no caso de aplicações em altas temperaturas.

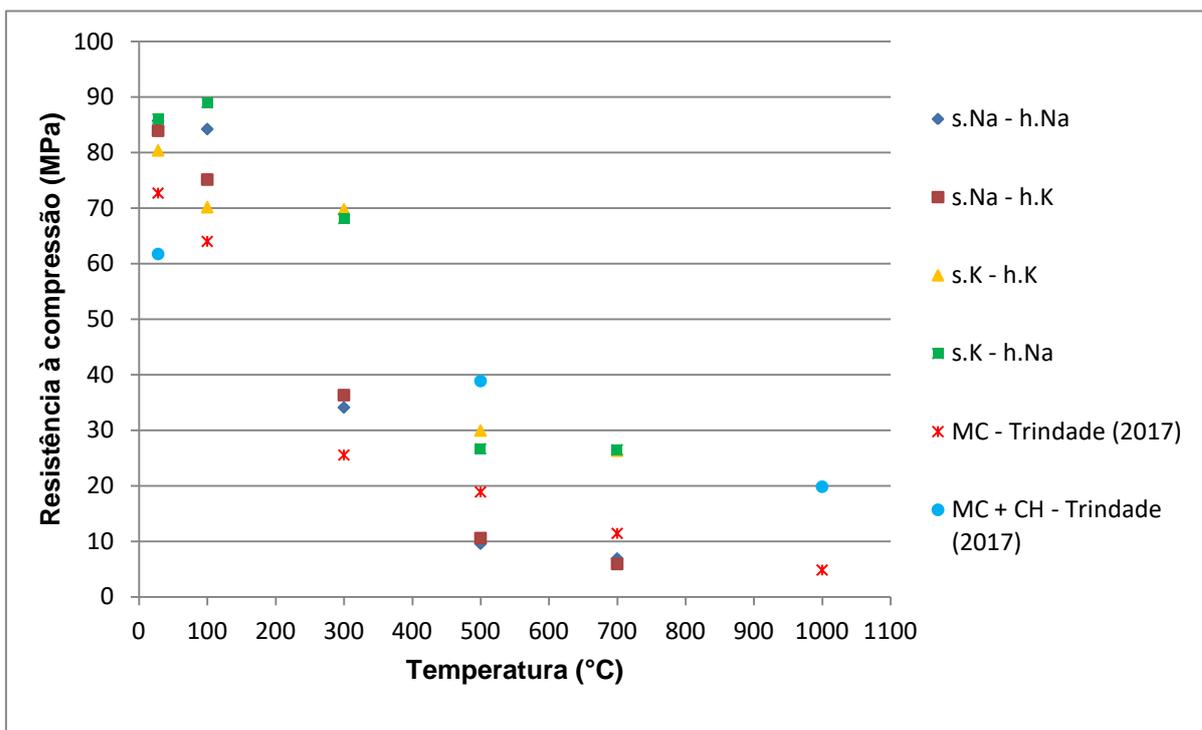


Figura 4.11: Comparação entre a resistência à compressão residual das argamassas geopoliméricas com as obtidas por Trindade (2017).

Os efeitos das temperaturas elevadas no comportamento físico dos geopolímeros são mostrados nas Figuras 4.12, 4.13 e 4.14.

Na temperatura de 100°C, não foi observada nenhuma alteração ou fissuração (visualmente) em todas das argamassas.

Aos 300°C foram observadas fissuras em toda superfície das argamassas produzidas com silicato de sódio, principalmente na s.Na – h.Na, que apresentou superfície bem craquelada por pequenas fissuras. Os geopolímeros produzidos com silicato de potássio não aparentaram alterações físicas visíveis.

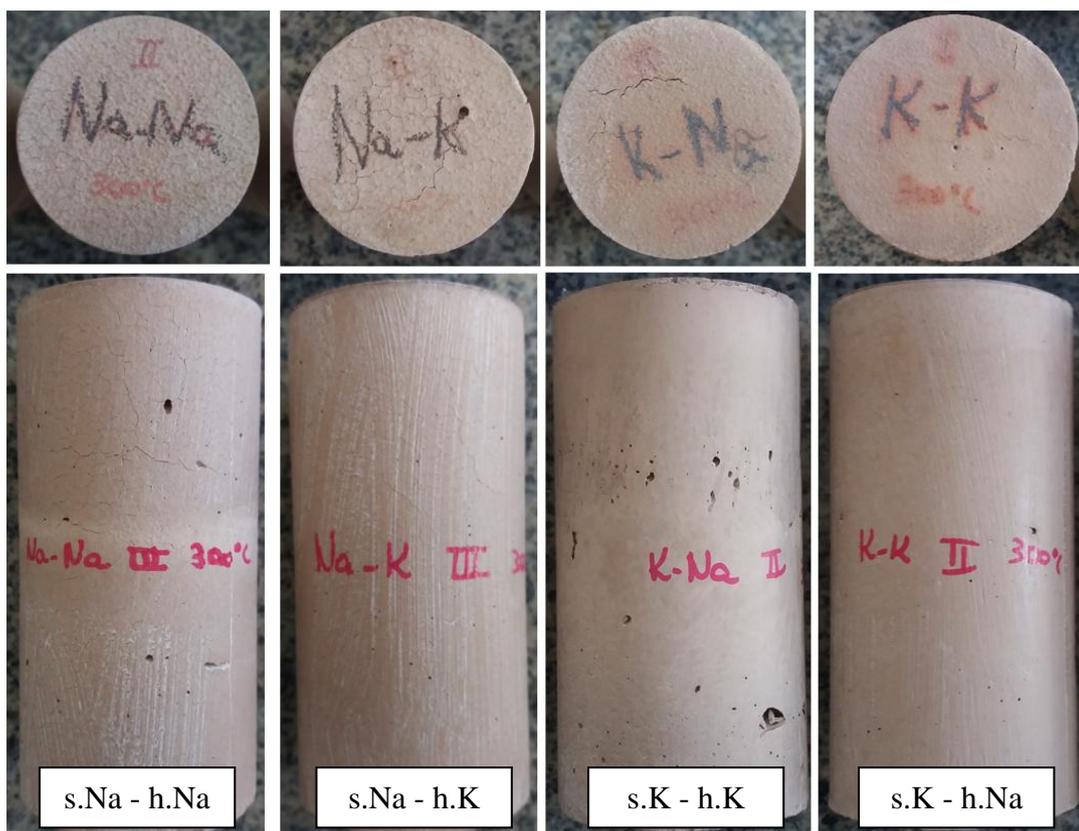


Figura 4.12: Corpos de prova após a exposição a 300°C.

Aos 500°C, as argamassas s.Na – h.Na e s.Na – h.K se mostraram bastante comprometidas fisicamente (Figura 4.13). A partir dessa temperatura os efeitos da ação da temperatura são mais severos. Apresentaram, além de fissuração acentuada, coloração acinzentada ao longo do corpo de prova, que as fizeram parecer queimadas pela alta temperatura. Já as argamassas s.K – h.K e s.K – h.Na apresentaram coloração acinzentada somente no topo dos corpos de prova; no seu comprimento a coloração tornou-se um pouco mais rosada, devido à mudança de coloração do metacaulim quando exposto a temperaturas elevadas. No entanto, poucas finas fissuras foram notadas.

Aos 700°C, todas as argamassas mostraram aparência um pouco pior, mas seguindo a mesma tendência. Aquelas produzidas com silicato de sódio com uma coloração ainda mais acinzentada e com muitas fissuras. As produzidas com silicato de potássio com poucas fissuras e com um tom mais alaranjado. No entanto, todas as argamassas aparentavam estar friáveis e bastante porosas. Os corpos de prova expostos a 700°C após serem rompidos em ensaio de compressão são mostrados na Figura 4.14.

A maior resistência à compressão residual das argamassas produzidas com silicato de potássio pode ser atribuída também a menor fissuração experimentada por estas argamassas, pois as fissuras preexistentes são pontos concentradores de tensão nos corpos de prova, levando a cargas de ruptura mais baixas. Esse comportamento também foi verificado por Honsan (2016).

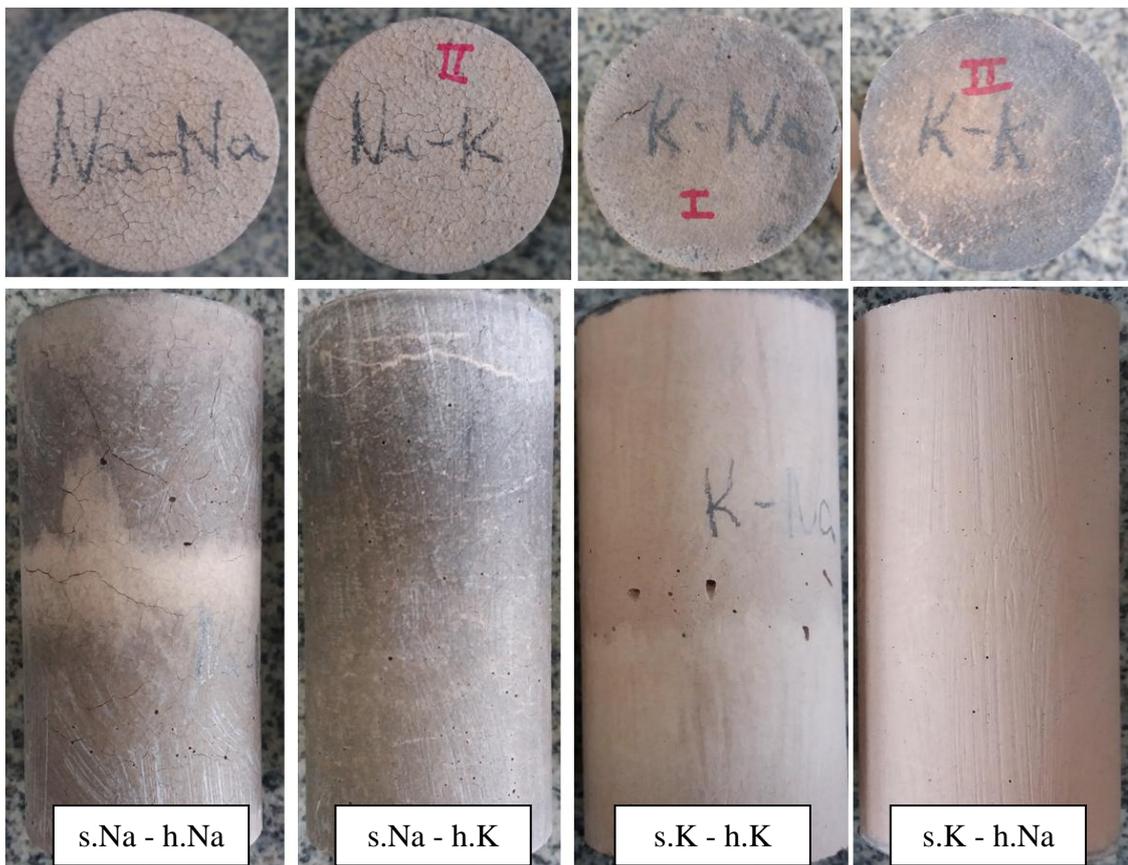


Figura 4.13: Corpos de prova após a exposição a 500°C.

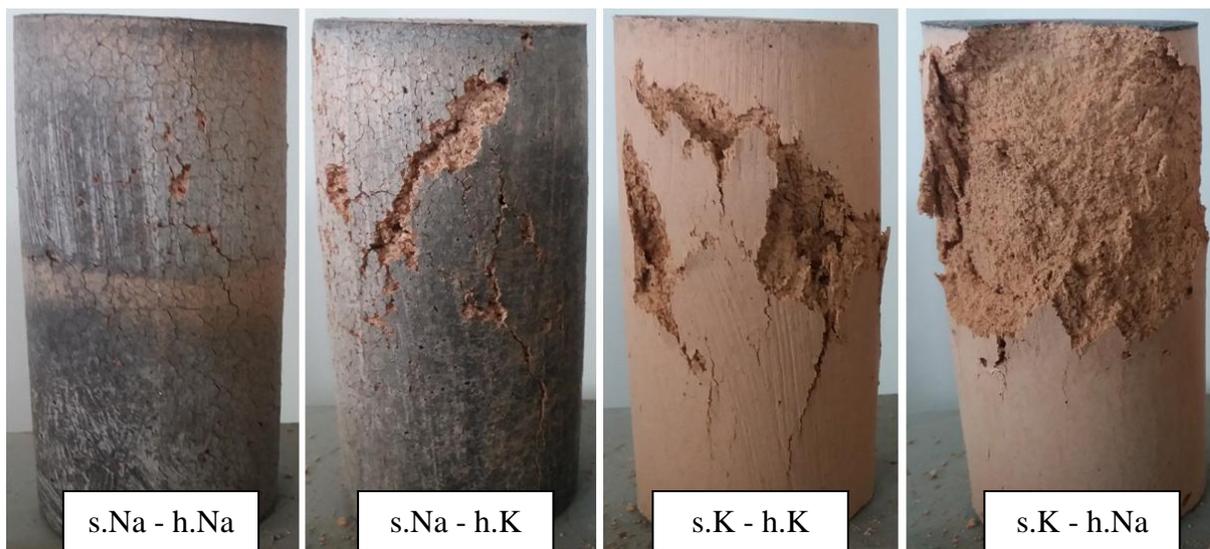


Figura 4.14: Corpos de prova rompidos após exposição a 700°C.

O módulo de elasticidade longitudinal é um parâmetro mais sensível à ação térmica do que a resistência à compressão axial. Portanto, assim como para a resistência à compressão axial, o módulo de elasticidade longitudinal residual foi avaliada para investigar o efeito da temperatura no comportamento das argamassas. Foram ensaiados corpos de prova sem a degradação por temperatura e após a degradação nas temperaturas de 100, 300, 500 e 700°C. Os resultados dos ensaios são mostrados nas Tabelas 4.3 e 4.4.

A metodologia utilizada para a determinação do módulo de elasticidade longitudinal das argamassas geopoliméricas foi a mesma dos ensaios de compressão axial, sendo o procedimento do ensaio baseado na NBR 5739 (ABNT, 2007). Para a determinação das deformações foram utilizados extensômetros elétricos de resistência colados na superfície dos corpos de prova, dois em cada corpo de prova, diametralmente opostos, sendo considerado como resultado a média entre eles. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Engenharia de Materiais Avançados (LAMAV) da UENF na máquina universal de ensaios mecânicos da marca INSTRON 5582, com capacidade de 100 kN e carregamento de 0,5 mm/min.

Os resultados encontrados para os módulos de elasticidade longitudinal seguem a mesma tendência dos resultados de resistência à compressão axial. As maiores reduções dos módulos foram observados nas argamassas com silicato de sódio, principalmente a s.Na – h.Na, que a partir de 300°C apresentou diminuição muito mais acentuada que as demais argamassas. As maiores reduções em todas

as argamassas ocorreram entre 100°C e 500°C, devido à liberação da água presente nos poros, à microestrutura das argamassas e à expansão do agregado utilizado. Além disso, a argamassa s.K - h.Na, aos 100°C, aumentou seu módulo de elasticidade assim como ocorreu com a resistência à compressão. Isso comprova a hipótese de que a temperatura de 100°C agiu como uma termoativação nesta argamassa, levando-a a alcançar ganhos de resistência e de módulo de elasticidade por meio da promoção da geopolimerização, desidroxilação e rearranjo estrutural.

Observa-se que, com a diminuição do módulo de elasticidade, todas as argamassas apresentaram uma maior deformação justificada pela perda de rigidez com o aumento da temperatura. As Figuras 4.15 a 4.18 mostram as curvas tensão *versus* deformação das argamassas para cada patamar de temperatura.

Tabela 4.3: Resistência à compressão axial e módulo de elasticidade longitudinal das argamassas geopoliméricas submetidas a elevadas temperaturas.

Argamassa	T _{amb}		100°C		300°C	
	σ_{\max} (MPa)	E _c (GPa)	σ_{\max} (MPa)	E _c (GPa)	σ_{\max} (MPa)	E _c (GPa)
s.Na – h.Na	85,7 ± 3,4	5,78	84,2 ± 3,0	5,25	34,1 ± 7,8	1,89
s.Na – h.K	83,9 ± 2,0	6,83	75,1 ± 4,1	4,55	36,3 ± 3,4	4,46
s.K – h.K	80,4 ± 2,0	7,71	70,2 ± 3,1	4,33	69,8 ± 4,3	3,62
s.K – h.Na	86,0 ± 2,8	6,47	89,0 ± 10,0	6,76	68,1 ± 8,3	2,89

Tabela 4.4: Resistência à compressão axial e módulo de elasticidade longitudinal das argamassas geopoliméricas submetidas a elevadas temperaturas.

Argamassa	500°C		700°C	
	σ_{\max} (MPa)	E _c (GPa)	σ_{\max} (MPa)	E _c (GPa)
s.Na – h.Na	9,6 ± 1,1	0,31	6,9 ± 1,1	0,29
s.Na – h.K	10,6 ± 0,3	0,51	5,9 ± 0,9	0,27
s.K – h.K	29,9 ± 1,5	0,71	26,3 ± 0,3	0,33
s.K – h.Na	26,7 ± 1,9	0,62	26,5 ± 0,3	0,34

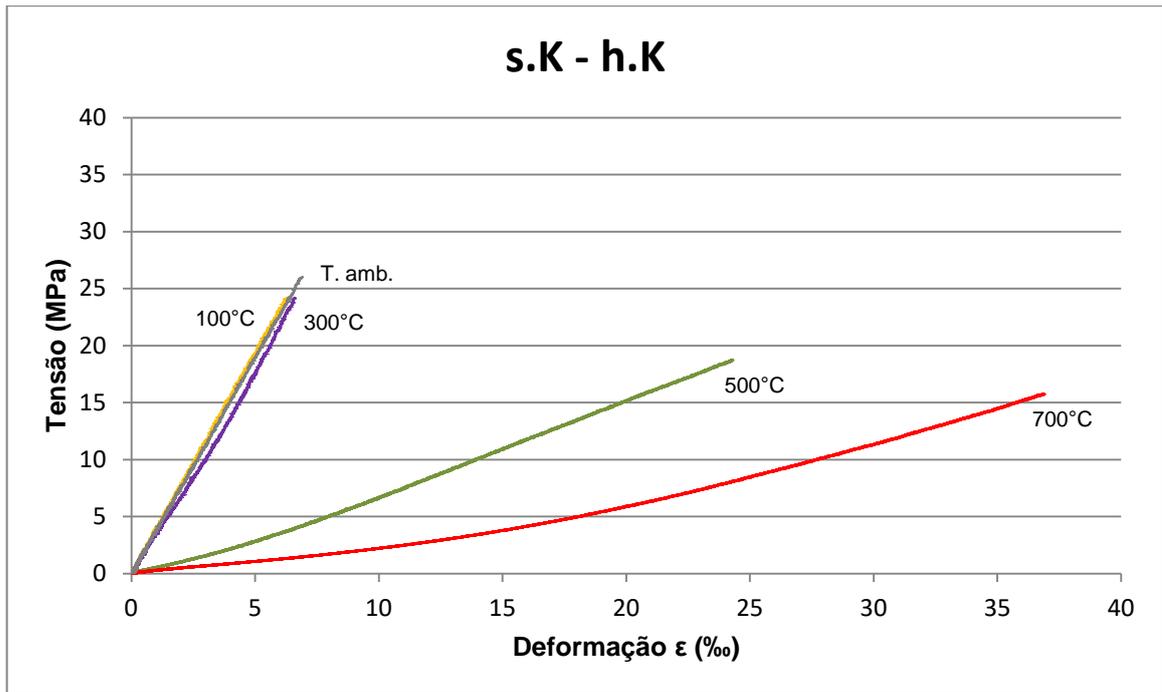


Figura 4.15: Curvas tensão versus deformação da argamassa geopolimérica s.K – h.K em função das temperaturas de exposição.

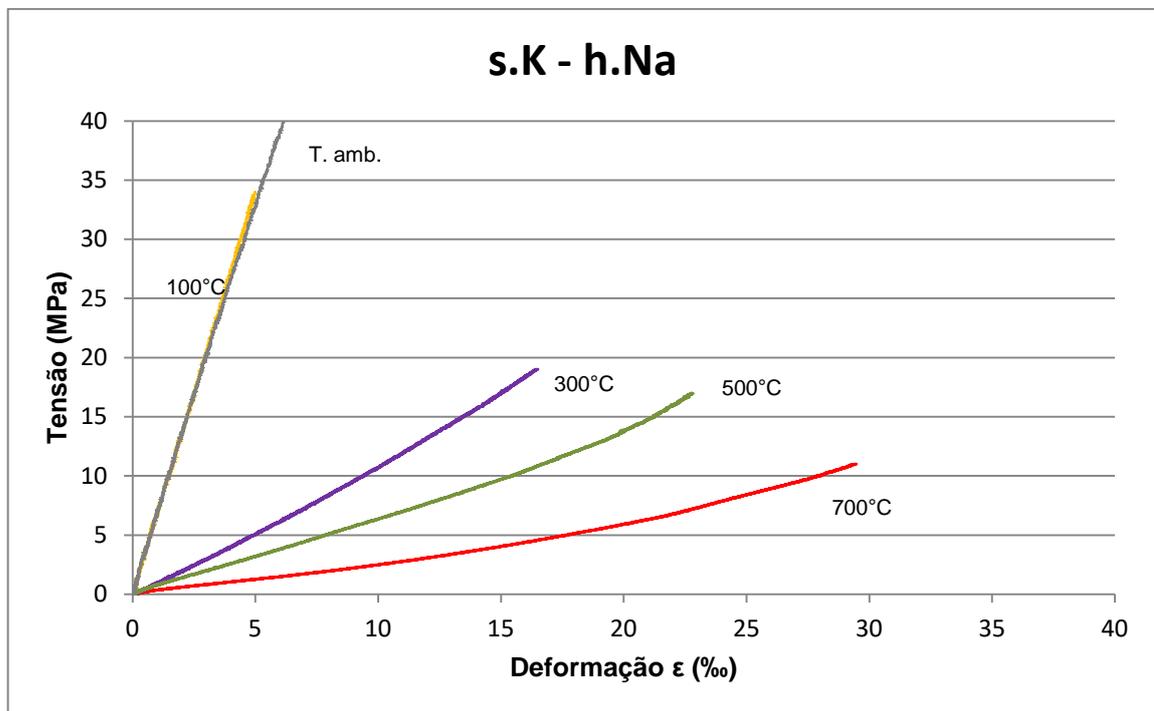


Figura 4.16: Curvas tensão versus deformação da argamassa geopolimérica s.K – h.Na em função das temperaturas de exposição.

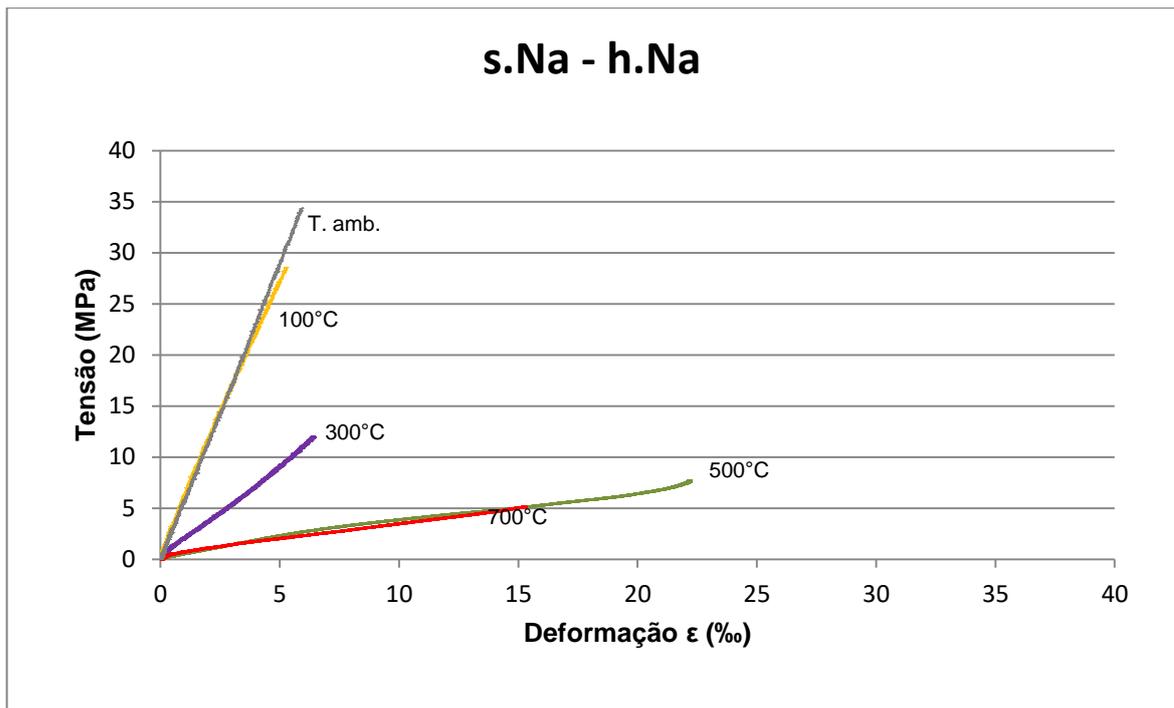


Figura 4.17: Curvas tensão versus deformação da argamassa geopolimérica s.Na – h.Na em função das temperaturas de exposição.

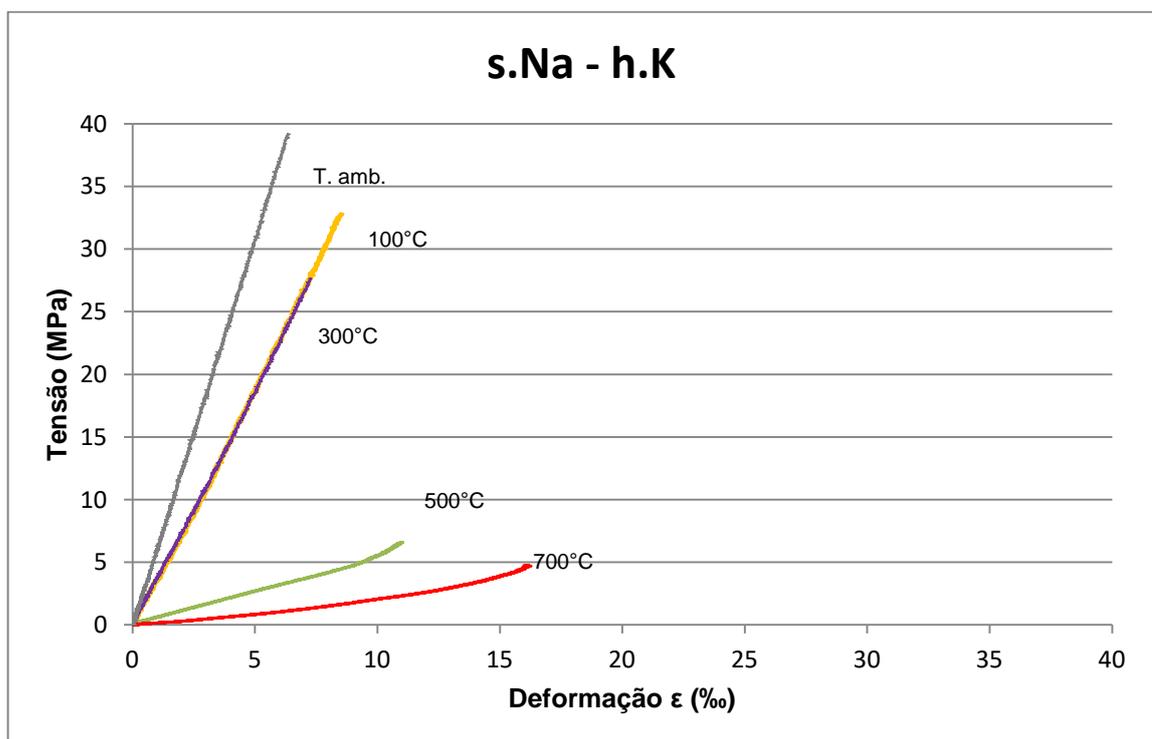


Figura 4.18: Curvas tensão versus deformação da argamassa geopolimérica s.Na – h.K em função das temperaturas de exposição.

4.2.3. Variação da densidade após exposição à temperatura

A variação da densidade de acordo com as diferentes temperaturas que os corpos de prova foram submetidos é mostrada na Figura 4.19. Com o aumento da temperatura, a densidade dos corpos de prova dos quatro tipos de argamassa diminuiu drasticamente no intervalo entre 100 e 500°C e variou bem pouco entre 500 e 700°C. Com o aumento da temperatura entre 100 e 500°C a porosidade dos corpos de prova aumenta devido à perda de água livre; logo, a densidade diminui. Quando a temperatura continua a subir entre 500 e 700°C, uma menor densidade é percebida porque toda a água livre foi perdida, ocasionando nas argamassas porosidade máxima. Quando a água evapora deixa muitos vazios que comprometem a integridade estrutural das argamassas. Observa-se que as argamassas que perderam maior quantidade de água, em função da perda massa, apresentaram as menores resistências mecânicas residuais.

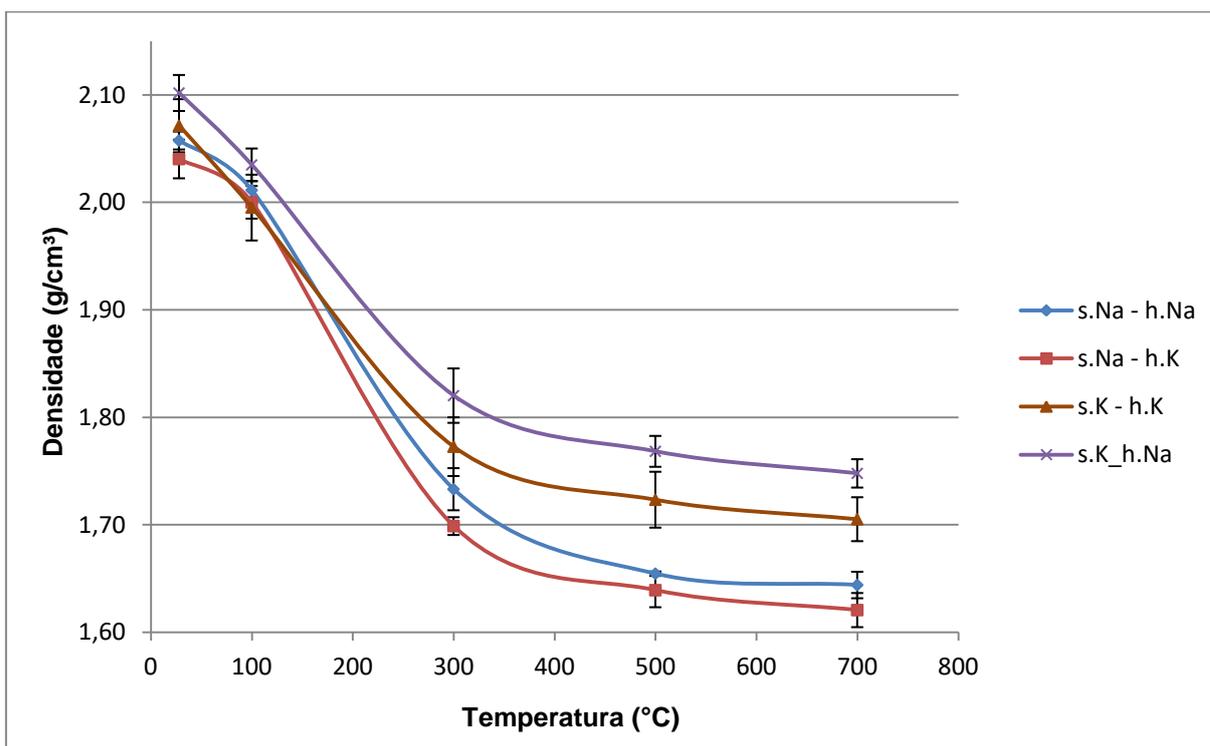


Figura 4.19: Densidade das argamassas em função da elevação da temperatura.

4.3. CONCLUSÕES

Os resultados das análises térmicas (TG, DTG e ATD) mostraram que as argamassas apresentaram comportamento bem semelhante em relação à perda de massa, mas aquelas que tiveram as maiores reduções foram as produzidas com silicato de sódio alcalino. Isso foi justificado pelo fato dessas argamassas possuírem microestrutura mais porosa e menos homogênea do que as demais, como observado nas micrografias eletrônicas de varredura do capítulo anterior.

Além disso, todas as argamassas sofreram grandes perdas de massa entre 100 e 300°C, provavelmente devido à perda de água livre presente nos poros, água combinada quimicamente e dos grupos hidroxila. As argamassas que tiveram o pior desempenho mecânico foram as que tiveram as maiores perdas de água.

As resistências à compressão axial e os módulos de elasticidade longitudinal residual corroboraram os resultados de análises térmicas e análise de perda de densidade, sendo que os melhores resultados ocorreram para as argamassas produzidas com silicato de potássio. Os resultados de módulo de elasticidade concordaram com a hipótese de que para a argamassa s.K - h.Na o ganho de resistência aos 100°C pode ser devido a termoativação provocada por esta temperatura.

Observou-se também que o principal fator que influencia a resistência residual é o tipo do silicato utilizado, isso porque, independente do hidróxido escolhido as argamassas de mesmo silicato mantiveram praticamente a mesma resistência final.

5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

5.1. Conclusões

Quatro matrizes distintas foram caracterizadas (com diferentes soluções ativadoras alcalinas) e, por meio dos resultados, foi possível perceber que diferentes composições e soluções apresentam comportamentos bastante distintos entre si. Foi observada a grande sensibilidade dos geopolímeros durante a dosagem, que fazem crer que uma caracterização criteriosa é fundamental para alcançar elevadas resistências mecânicas, já que pequenas variações nas razões molares resultaram em grandes diferenças de resistências à compressão axial.

Apesar das diferentes argamassas alcançarem quase que a mesma resistência à compressão axial aos 28 dias, por volta de 80 MPa, elas apresentaram morfologias muito distintas. Aquelas produzidas com silicato de potássio apresentaram microestrutura densa e com poucos vazios ou fissuras, enquanto que as produzidas com silicato de sódio se apresentaram muito heterogêneas e com muitos poros. Isso refletiu nos resultados de módulo de elasticidade longitudinal, corroborando com hipóteses de diversos pesquisadores, sendo muito dependente da microestrutura e do tipo de solução e de cátion utilizado na ativação.

As quatro matrizes foram expostas a degradações pelo aumento de temperatura. As que apresentaram maiores perdas de massa foram as argamassas produzidas com silicato de sódio alcalino, em especial a s.Na – h.K, que apresentou mais de 22% de perda de massa, de acordo com os resultados de termogravimetria (TG). Todas as argamassas tiveram perdas significativas de massa, justificadas pela perda de água livre presente nos poros, de água quimicamente combinada e dos grupos hidroxilas. Aquelas que apresentaram maiores perdas de massa também tiveram as menores resistências mecânicas residuais.

O comportamento mecânico das argamassas submetidas a altas temperaturas foi bastante influenciado pela microestrutura. As argamassas com microestrutura mais densificadas (s.K – h.Na e s.K – h.K) apresentaram as menores perdas de resistência mecânica e de módulo de elasticidade longitudinal, seguindo a mesma tendência da resistência à compressão axial. Observou-se também que o tipo de silicato é determinante para o desenvolvimento da resistência residual. Nas

dosagens testadas, a variação do hidróxido para um mesmo tipo de silicato não influenciou a manutenção da resistência após a exposição a temperaturas elevadas. Isso implica dizer que, em relação a solução ativadora alcalina, somente o silicato tem influência na resistência residual das argamassas.

Por fim, é possível perceber que o tipo de solução ativadora alcalina é determinante para o desenvolvimento da microestrutura e do comportamento mecânico de argamassas geopoliméricas. Dependendo da aplicação, os materiais a serem utilizados na produção dos geopolímeros devem ser criteriosamente escolhidos, pois apresentam diferente desempenho, tanto em resistência à compressão axial quanto em durabilidade térmica.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Para entender melhor os resultados desta pesquisa, sugere-se para trabalhos futuros:

- ✓ estudar de maneira mais abrangente as dosagens dos geopolímeros, utilizando uma maior variação das razões molares;
- ✓ realizar ensaios de porosimetria das argamassas para determinar a dimensão dos poros e justificar o melhor desempenho das argamassas com silicato de potássio frente a elevadas temperaturas;
- ✓ realizar análises morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas argamassas geopoliméricas que sofreram degradação em função das elevadas temperaturas;
- ✓ executar ensaios de difração de raios X (DRX) nas argamassas após a exposição a elevadas temperaturas para avaliar se houve a formação e/ou recristalização de alguma fase;
- ✓ efetuar ensaios de ressonância magnética nuclear (RMN) e de infravermelho (IR) para verificar se ocorrem mudanças nas ligações químicas das argamassas quando submetidas a altas temperaturas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULKAREEM, O. A.; MUSTAFA AL BAKRI, A.M.; KAMARUDIN, H.; KHAIRUL NIZAR, I.; SAIF, A. A. (2014) **Effects of elevated temperatures on the thermal behavior and mechanical performance of fly ash geopolymer paste, mortar and lightweight concrete.** *Construction and Building Materials*. 50: 377–387.

ÁLVAREZ-AYUSO, E.; QUEROL, F.; PLANA, F.; ALASTUEY, A.; MORENO, N.; IZQUIERDO, M. (2008) **Environmental Physical and structural characterization of geopolymer matrice synthesised from coal (co-)combustion fly ashes.** *Journal of Hazardous Materials*. 83: 154:175.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C 1231/C: **Standard practice for use of unbounded caps in determination of compressive strength of hardened concrete cylinders.** Novo México, 2000.

ANDERBERG, Y. (2003) **Fires scenarios & buildings.** Curso do efeito do aquecimento no concreto. International centre for mechanical sciences. Udine, Itália.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão.** NBR 7215. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **Exigências de resistência ao fogo de elementos construtivos de edificações - Procedimentos.** NBR 14432. Rio de Janeiro, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **Componentes construtivos estruturais – determinação da resistência ao fogo.** NBR 5628. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO MERCOSUL DE NORMALIZAÇÃO- **CIMENTO PORTLAND. Determinação da Massa Específica.** NBR NM 23, Brasil, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **Concreto - Determinação do módulo estático de elasticidade à compressão**. NBR 8522, Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **Concreto- Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos**. NBR 5739, Rio de Janeiro, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 1: Requisitos**. NBR 15894, Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos**. NBR 7222, Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO MERCOSUL DE NORMALIZAÇÃO- **Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo**. NBR NM 18, Brasil, 2012.

BAKHAREV, T. (2006) **Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperatures curing**. *Cement and Concrete Research*. 36:1134-1147.

BARBOSA, V. F. F. (1999) **Síntese e caracterização de polissialatos**. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, 1999.

BARBOSA, V.F.F. e MACKENZIE, K.J.D. (2003) **Synthesis and Thermal Behavior of Potassium Sialate Geopolymers**. *Materials Letters*. 57: 1477-1482.

BERNAL, S.A.; PROVIS, J.L.; BRICE, D.G.; KILCULLEN, A.; DUXSON, P.; VAN DEVENTER, J.S.J.. (2012) **Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: the role of pore solution chemistry**. *Cement and Concrete Research*. 42: 1317–1326.

BIGNOZZI, M. C.; MANZI, S.; NATALI, M. E.; RICKARD, W. D.A.; VAN RIESSEN, A. (2014) **Room temperature alkali activation of fly ash: The effect of Na₂O/SiO₂ ratio**. *Construction and Building Materials*. 69: 262–270.

BUCHWALD, A.; DOMBROWSKI, K.; WEIL, M. (2005) **Development of Geopolymer Concrete Supported by System Analytical Tools**. *Proceedings of the 2nd International Synposiun of Non-tradition Cement and Concrete*. 25-35.

BUCHWALD, A., ZELLMANN, H.D., KAPS, C. (2011) **Condensation of aluminosilicate gels – model system for geopolymer binders**. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 357: 1376-1382.

CHEN, L.; WANG, Z.; WANG Y.; FENG, J. (2016) **Preparation and Properties of Alkali Activated Metakaolin-Based Geopolymer**. *Materials*. 9, 767-779.

CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A. (2005) **Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products**. *Fuel*. 84: 2048-2054

CUNHA, M. F.; FORTI, B. A.; SILVA B. I. (2010) **Tendências da normalização de metacaulim para utilização em concreto de alto desempenho**. *Reunião Anual do Ibrancon 52 - Novas Tecnologias do Concreto para o Crescimento Sustentável, 2010, Ceará. Anais: IBRACON 2010, p46*.

DAVIDOVITS, J. (1988) **"Geopolymeric Reactions in Archaeological Cements and in Modern Blended Cements."** Reprint of: **"Ancient and modern concretes: what is the real difference?"**. *Concrete International*. 9: 23-29.

DAVIDOVITS, J. (1991) **Geopolymers Inorganic Polymeric New Materials**. *Journal of Thermal Analysis*. 37: 1633–1656.

DAVIDOVITS, J. (1994) **Properties of geopolymer cements**, *Alkaline Cements and Concretes*, Kiev, Ukraine, p. 131–149.

DAVIDOVITS, J. (1999) **Chemistry of geopolymeric systems, terminology.** Geopolymer. 9-39.

DAVIDOVITS J. (2002) **30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs.** Keynote Conference on Geopolymer Conference Melbourne, Australia, 2002. Disponível em: http://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/30YearsGEOP.pdf. Acesso em: 02 de Fevereiro de 2016.

DAVIDOVITS, J. (2008) **Geopolymer Chemistry e Application.** Institute Geopolymere, 2 edição, Cap. 1, Pag. 9. Disponível em: http://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/geopolymer-book-chapter1.pdf . Acesso em: 02 de Fevereiro de 2016.

DIAS, D. P. (2001) **Cimentos Geopoliméricos: estudo de agentes químicos agressivos, aderência e tenacidade à fratura.** Tese (Doutorado em Engenharia) - Departamento de Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, 2001.

DIAS, D. P.; DÉ SIR, J. M.; SILVA, P. F. (2005) **Effect of High Temperature on Mechanical Properties of Mortars Made from Alkali-Activated Metakaolim.** IV Internayional ACI/CANMET Conference on quality of Concrete Structures and recent advances in concrete materials and testing. Brasil. Fire Resistance. 9: 420-429.

DIAZ-LOYA, E. I.; ALLOUCHE, E. N.; EKLUND, S. (2010) **Factors affecting the suitability of fly ash as souce material for geopolymers.** *Fuel*. 89: 992-996.

DUXSON, P., PROVIS, J.L., LUKEY, G.C., MALLICOAT, S.W.; KRIVEN, W.M.; VAN DEVENTER, J.S.J. (2005) **Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties.** *Journal of Colloid and Interface Science. A: Physicochemical Engineering Aspects*. 269: 47-58.

DUXSON, P.; MALLICOAT, S. W.; LUKEY, A.; KRIVEN, W. M.; VAN DEVENTER, J. S. J. (2007) **The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers.** *Colloids Surface A.* 292(1): 8-20.

FAKURY, R. H.; SILVA, V. P.; LAVALL, A.C.C. (2002) **As possíveis causas da queda das torres do World Trade Center.** Jornadas Sul Americanas de Engenharia Estrutural, 2002, Brasília. Anais. Brasília: PPGECC, 2002.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIADO, M. (2004) **Microstructure Development of Alkali-Activated Fly Ash Cement: a Descriptive Model.** *Cement and Concrete Research.* 1204-1209.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. (2005) **Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: effect of the activator.** *Cement and Concrete Research.* 35:1984–1992.

FODEN, A. J. (1999) **Mechanical Properties And Material Characterization Of Polysialate Structural Composites.** PhD thesis, Rutgers The State University of New Jersey - New Brunswick, 1999.

GAO, K.; LIN, K.; WANG, D.; HWANG, C.; SHIU, H.; CHANG, Y.; CHENG, T. (2014) **Effects SiO₂/Na₂O molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano-SiO₂ metakaolin-based geopolymers.** *Construction and Building Materials.* 53: 503–510.

GOUVÊIA, A. M. C. (2000) **Engenharia de Incêndio.** Ouro Preto: UFOP/EM/MCM LARIN - Laboratório de Análise de Risco em Incêndio, 2000 (notas de aula).

HARDJITO, D., WALLAH, S.E., SUMAJOUW, D.M.J.; RANGAN, B.V. (2005) **Introducing fly ash -based geopolymer concrete: manufacture and engineering properties.** Our World in Concrete and Structures International Conference, Singapore, 2005.

HEAH, C.Y.; KAMARUDIN, H.; BAKRI, A.M.M.A.; BNHUSSAIN, M.; LUQMAN, M.; NIZAR, I.K. (2012) **Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers.** *Construction and Building Materials*. 35 : 912–922.

HOSAN, A.; HAQUE, S.; SHAIKH, F. (2016) **Compressive behaviour of sodium and potassium activators synthesized fly ash geopolymer at elevated temperatures: a comparative study.** *Journal of Building Engineering*. 8: 123- 130.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. **Fire-resistance tests -- Elements of building construction - Part 1: General requirements.** ISO 834-1:1999

KAMSEU, E.; BIGNOZZI, M. C.; MELO, U. C.; LEONELLI, C. SGLAVO, V. M. (2013) **Design of inorganic polymer cements: effects of matrix strengthening on microstructure.** *Construction and Building Materials*. 38: 1135-1145.

KHALE, D., CHAUDHARY, R. (2007) **Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review.** *Journal of Materials*. 42: 729–746.

KHOURY, G. **Applications: non-fire.** Course on effect of heat on concrete, 2003, Udine, Italia: International Centre for Mechanical Sciences.

KOMMITSAS K., ZAHARAKI D. (2007) **Geopolymerisation: A Review and Prospects for the Minerals Industry.** *Minerals Engineering*. 20: 1261–1277.

KONG D. L.Y., SANJAYAN J. G. (1999) **“Damage behavior of geopolymer composites exposed to elevated temperatures”** Department of Civil Engineering, Monash University, Clayton, Victoria 3800, Australia.

KONG D. L. Y, SANJAYAN J. G. (2010) **Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete.** *Cement and Concrete Research*. 40(2):334–9.

KIRSCHNER, A.; HARMUTH, H. (2004) **Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials.** *Journal Ceramics-Silikáty.* 48 (3): 117-120.

LANGTON, C.A. e ROY, D.M. (1984) **Longevity of Borehole and shaft sealing materials: characterization of ancient cement based building materials.** *Material Research Symposium.* 26: 543-549.

LATELLA, B. A.; PERERA, D. S.; DURCE, D.; MEHRTENS, E. G.; DAVIS, J. (2008) **Mechanical properties of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of Si/Al \approx 2 and Na/Al \approx 1.** *Journal of Materials Science.* 43: 2693 - 2699.

LEE, W.K.W. e VAN DEVENTER, J.S.J. (2002) **The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers.** *Colloids and Surfaces. A* 211: 115–126

LEONG, H. Y.; ONG, D. E. L.; SANJAYAN, J. G.; NAZARI, A. (2016) **The effect of different Na₂O and K₂O ratios of alkali activator on compressive strength of fly ash based-geopolymer.** *Construction and Building Materials.* 106: 500–511.

LIEW, Y. M.; KAMARUDIN, H.; BAKRI, A.M.M.A.; BINHUSSAIN, M.; LUQMAN, M.; NIZAR, I. K.. (2011) **Influence of solids-to-liquid and activator ratios on calcined kaolin cement powder.** *Physics Procedia.* 22: 312–317.

LIMA, F. T; SILVA F. J.; THAUMATURGO, C. (2005) **Xanes na borda-k do Si do sistema caulim-metaculim-geopolímero.** *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo.* 24(2): 90-92.

LIZCANO, M.; KIM, H. S.; BASU, S.; RADOVIC, M. (2012) **Mechanical properties of sodium and potassium activated metakaolin-based geopolymers.** *Journal of Materials Science.* 47: 2607–2616.

LNEC (1990). **Verificação da Segurança de Estruturas de Betão Armado e Pré-Esforçado em Relação à Acção do Fogo**. Recomendações Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa.

LONGHI, MÁRLON AUGUSTO, 2015. Dissertação de Mestrado. **Álcali-ativação do lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia Programa de pós-graduação em engenharia civil. Rio grande do Sul.

METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **“Concreto — estrutura, propriedades e materiais”**. Ed. PINI. São Paulo, 1994.

MEHTA, A.; SIDDIQUE, R. (2017) **Strength, permeability and micro-structural characteristics of low-calcium fly ash based geopolymers**. *Construction and Building Materials*. 141: 325–334.

NATH, P.; SARKER, P.K. (2014) **Effect of GGBFS on setting, workability and early strength properties of fly ash geopolymer concrete cured in ambient condition**. *Construction and Building Materials*. 66: 163-171.

NATH, S.K.; MAITRA, S.; MUKHERJEE, S.; KUMAR, S. (2016) **Microstructural and morphological evolution of fly ash based geopolymers**. *Construction and Building Materials*. 111: 758–765.

OZER, I.; SOYER-UZUN, S. (2015) **Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios**. *Ceramic International*. 41: 10192–10198.

PACHECO-TORGAL, F.; MOURA, D.; DING, Y.; JALALI, S. (2011) **Composition strength and workability of alkali-activated metakaolin based mortars**. *Construction and Buildings Materials*. 25: 3732-3745.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. (1999) **Alkali-activated fly ashes. A cement for future.** *Cement and Concrete Research*. 29: 1323-1329, 1999.

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

PELISSER, F.; GUERRINO, E. L.; MENGER, M.; MICHEL, M.D; LABRINCHA, J. A. (2013) **Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers.** *Construction and Buildings Materials*. 49: 547-553

PENG, Z.; VANCE, K.; DAKHANE, A.; MARZKE, R.; NEITHALATH, N. (2015) **Microstructural and Si-29 MAS NMR spectroscopic evaluations of alkali cationic effects on fly ash activation.** *Cement and Concrete Composites*. 57: 34–43.

PINTO, A.T. **Sistemas Ligantes Obtidos por Ativação Alcalina do Metacaulino.** Tese Doutorado, Universidade do Minho, Portugal. 2004.

PROVIS, J.L.; LUKEY, G.C.; van DEVENTER, J.S.J.. (2005) **Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results.** *Chemistry of Materials*. 17: 3075–3085.

PROVIS, J.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications.** Elsevier, 2009.

PROVIS, J. L. ; BERNAL, S. A. (2014) **Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials.** *Annual Review of Materials research*. 44: 299-327.

RANJBAR, N.; MEHRALI, M.; ALENGARAM, U. J.; CORNELIS, H. S. M.; JUMAAT, M. Z. (2014) **Compressive strength and microstructural analysis of fly ash/palm oil fuel ash based geopolymer mortar under elevated temperatures.** *Construction and Building Materials*. 65 : 114–121.

RASHAD, A.M. (2013) **Alkali-activated metakaolin: a short guide for civil engineer – an overview**. *Construction and Building Materials*. 41: 751–765

ROVNANIK, P. (2010) **Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer**. *Construction and Building Materials*. 24: 1176–1183.

ROY, D. M. (1999) **Alkali-activated cements opportunities and challenges**. *Cement and Concrete Research*. 29: 249-254.

SALAHUDDIN, M.B.M.; NORKHAIRUNNISA, M.; MUSTAPHA, F. (2015) **A review on thermophysical evaluation of alkali-activated geopolymers**. *Ceramic International*. 41: 4273–4281.

SILVA, F. J. **Reforço e Fratura em Compósitos de Matriz Álcali-ativada**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia. 271 p, Rio de Janeiro, 2000.

SILVA, V. P. **Estruturas de aço em situações de incêndio**. São Paulo: Ziguarte Editora, 2001.

SOMNA, K.; JATURAPITAKKUL, C.; KAJITVICHYANUKUL, P.; CHINDAPRASIRT. P. (2011). **NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature**. *Fuel*. 90: 2118-2124.

STEINEROVA, M. (2011) **Mechanical properties of geopolymer mortars in relation to their porous structure**. *Journal Ceramics-Silikáty*, 55(4): 362-372.

TEMUJIN, J.; Williams, R.P.; van Riessen, A. (2009). **Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature**. *Journal of Materials Processing Technology*. 209: 5276-5280.

TORGAL, F. P. (2007) **Desenvolvimento de ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira**. Tese de Doutoramento em Engenharia Civil, Universidade da Beira Interior, Portugal.

TRINDADE, A. C. C. **Desenvolvimento e comportamento mecânico de compósitos geopoliméricos têxteis reforçados com fibra de juta**. Dissertação de mestrado. 2017. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Brasil.

TURKER, H.T.; BALCIKANLI, M.; DURMUS, I.H.; OZBAY, E.; ERDEMIR, M. (2016) **Microstructural alteration of alkali activated slag mortars depend on exposed high temperature level**. *Construction and Building Materials*.104: 169–180.

VAN DEVENTER, J.S.J., PROVIS, J.L., DUXSON, P., (2012) **Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement**. *Minerals Engineering*. 29: 89–104.

VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LORENZEN, L. (1997) **The potencial use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: part I. Theory and applications**. *Minerals Engineering*. 10: 659-669.

VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, L. S. J.; LORENZEN, L. (1998) **Factors affecting the immobilization of metal in geopolymerized fly ash**. *Metallurgical and materials transactions*.

VAN JAARSVELD, J.G.S.; VAN DEVENTER, J.S.J.; LUKEY, G.C. (2002) **The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers**. *Chemical Engineering Journal*. 89: 63–73.

VILLA, C.; PECINA, E.T.; TORRES, R.; GÓMEZ, L. (2010) **Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite**. *Construction and Building Materials*. 24: 2084–2090.

XU, H., VAN DEVENTER, J.S.J. (2000) **The geopolymerisation of alumino-silicate minerals**. *International Journal of Mineral Processing*. 59: 247–266

XU, H.; van DEVENTER, J. S. J.; LUKEY, G. C. (2001) **Effect of alkali metals on the preferential geopolymerization of stilbite/kaolinite mixtures.** *Industrial Engineering Chemistry Research*. 40: 3749–3756.

XU, H., **Geopolymerisation of Aluminosilicate Minerals.** (2002). Tese (PhD em Engenharia) - University of Melbourne, 2002.

XU, H., VAN DEVENTER, J.S.J. (2002) **Geopolymerization of multiple minerals.** *International Journal of Mineral Processing*. 59: 1131-1139.

ZHANG, Z., YAO, X., ZHU, H.. (2010) **Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete.** *Applied Clay Science Journal*. 49: 1–6.

ZHANG, F.; ZHANG, L.; LIU, L; MU, C.; LIANG, Y. N.; HU, X.. **Role of alkali cation in compressive strength of metakaolin based geopolymers.** *Ceramics International*. 43: 3811–3817.

ZIVICA, V.; BAJZA, A.. (2001) **Acidic attack of cement based materials — a review: part 1. Principle of acidic attack.** *Construction and Building Materials*. 15:331–340.

ZHAO, R.; SANJAYAN, J. G. (2011) **Geopolymer and Portland Cement concretes in simulated fire.** *Magazine of concrete research*. 63: 163-173.

ZUDA L, CERNÝ, R. (2009) **Measurement of linear thermal expansion coefficient of alkali-activated aluminosilicate composites up to 1000°C.** *Cement Concrete Composites*.

YUAN, J.; HE, P.; JIA, D.; Yang, C.; ZHANG, Y.; YANG, Z.; DUAN, X.; WANG, S.; ZHOU, Y. (2016) **Effect of curing temperature and SiO₂/K₂O molar ratio on the performance of metakaolin-based geopolymers.** *Ceramics International*. 42: 16184–16190

WALLAH, S. E. AND RANGAN, B. V. **Low Calcium Fly Ash Based Geopolymer Concrete: Long-term Properties**, Research Report G. C. 2, Faculty of Engineering Curtin University of Technology Perth Australia, 2006. Disponível em: http://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/curtin_flyash_GC-2.pdf. Acesso em: 03 de Fevereiro de 2016.

WANG, H.L.; LI, H.H.; YAN, F.Y. (2005) **Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer**. *Colloids Surface, A* 268 1–6.

WILLIAMS, R. P.; VAN RIESSEN, A. (2010) **Determination of the reactive component of fly ashes for geopolymer production using XRF and XRD**. *Fuel*, 89: 3683-3692.

WILLIAMS, R. P.; HART, R. D.; VAN RIESSEN, A. (2011) **Quantification of the extent of reaction of metakaolin-based geopolymers using X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy-dispersive spectroscopy**. *Journal American Ceramic Society*. 94(8): 2663-2670.