

**INFLUÊNCIA DA MOLARIDADE E DA TEMPERATURA DE CURA  
NAS PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E MECÂNICAS DE  
ARGAMASSAS DE METACAU LIM E/OU RESÍDUO DE TIJOLO  
MOÍDO ÁLCALI-ATIVADOS POR HIDRÓXIDO DE SÓDIO**

**RENAN CYSNE NOVAES RANGEL**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ**

**ABRIL DE 2022**

**INFLUÊNCIA DA MOLARIDADE E DA TEMPERATURA DE CURA  
NAS PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E MECÂNICAS DE  
ARGAMASSAS DE METACALIM E/OU RESÍDUO DE TIJOLO  
MOÍDO ÁLCALI-ATIVADOS POR HIDRÓXIDO DE SÓDIO**

**RENAN CYSNE NOVAES RANGEL**

“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: Dylmar Penteado Dias

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

ABRIL DE 2022

**INFLUÊNCIA DA MOLARIDADE E DA TEMPERATURA DE CURA  
NAS PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E MECÂNICAS DE  
ARGAMASSAS DE METACALIM E/OU RESÍDUO DE TIJOLO  
MOÍDO ÁLCALI-ATIVADOS POR HIDRÓXIDO DE SÓDIO**

**RENAN CYSNE NOVAES RANGEL**

“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 08 de Abril de 2022.

Comissão examinadora:

Comissão examinadora:

**GUILHERME JORGE  
BRIGOLINI SILVA:  
03861038609**

Digitally signed by GUILHERME JORGE BRIGOLINI SILVA:  
03861038609  
DN: CN=GUILHERME JORGE BRIGOLINI SILVA:03861038609,  
OU=UFOP - Universidade Federal de Ouro Preto, O=ICPEdu, C=BR  
Reason: I am approving this document  
Location:  
Date: 2022-05-16 09:22:55  
Foxit Reader Version: 9.4.1

---

Prof. Guilherme Jorge Brigolini Silva, D. Sc. - DECIV - UFOP



---

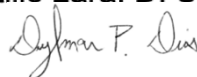
Prof. Joadelio Chagas Soares, D. Sc. - IFF



Rancés Castillo Lara 5112043-7  
I've reviewed this document.  
Campos dos Goytacazes/RJ  
2022.05.18  
15:50:42 -03:00

---

Prof. Rancés Castillo Lara, D. Sc. - LECIV - UENF



---

Prof. Dylmar Penteadó Dias, D. Sc. - LECIV - UENF (Orientador)

Aos meus avôs e avós: Marly, Nice, Renato e Wilson.

*We are not now that strength which in old days  
Moved earth and heaven; that which we are, we are;  
One equal temper of heroic hearts,  
Made weak by time and fate, but strong in will  
To strive, to seek, to find, and not to yield.  
Alfred Tennyson*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço,

Aos meus pais, Flávia e Ronan, mestres no ensino, amor e cuidado;

Aos meus avôs, Renato e Wilson, e às minhas avós, Nice e Marly, mestres no exemplo;

Aos meus irmãos, que fazem parte da minha jornada;

Ao John, meu principal incentivador;

Ao meu orientador, Dylmar, pela paciência e por não desistir nas dificuldades que esta jornada nos apresentou. Os ensinamentos ficarão guardados em mim para sempre. Sem dúvidas, foi a melhor pessoa para me conduzir nesta empreitada;

Aos meus professores acadêmicos e da vida: Joadelio, Rancés e Guilherme, bem como todo corpo docente e técnicos do LECIV e do LAMAV que contribuíram para formar o homem que sou;

Aos meus companheiros de jornada (e amigos), Jedson e Herbert, pelo apoio, paciência e pelas risadas;

Aos amigos, Diego, Poda, Renzo e Josemar. Nossos encontros são bálsamos para o dia a dia;

Às amigas Juliana e Elisa, que, mesmo à distância, enviam seu amor a todo tempo, e que recebem o meu amor em qualquer parte do mundo;

Aos amigos de trecho que me ensinaram a exercer a engenharia: Adriano, Gerson, Rodrigo, Felipe Cota, Marco Antônio, Erivelton, Beto Rapé e Cleberson;

À professora Penha Martins, que, há 20 anos atrás, me ensinou o prazer de buscar o conhecimento;

Às madrinhas Helena e Carla, que cuidam de mim há 32 anos;

À Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (PPGEC), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pela oportunidade de realizar esta pesquisa;

Àqueles que não estão mais aqui, Rhuan e Renatinha. Vocês sempre serão a primeira estrela a aparecer no céu em uma noite de verão. Nos veremos algumas milhas adiante na estrada, no país das almas livres;

Por fim, agradeço a Deus, ou a todos os Deuses, se existirem, por me permitirem viver as experiências que esta vida me proporcionou.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.2. OBJETIVOS	2
1.2.1. <i>Geral</i>	2
1.2.2. <i>Específicos</i>	3
1.3. JUSTIFICATIVAS	3
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>5</b>
2.1. MATERIAIS ÁLCALI-ATIVADOS E GEOPOLIMÉRICOS	5
2.2. ATIVAÇÃO ALCALINA	9
2.2.1. <i>Sistemas com elevado teor de cálcio</i>	10
2.2.2. <i>Sistemas com baixo teor de cálcio</i>	11
2.2.3. <i>Sistema híbrido</i>	14
2.3. PRODUTOS FORMADOS PELA ÁLCALI-ATIVAÇÃO: C-A-S-H E N-A-S-H	15
2.3.1. <i>Sílico-aluminato de cálcio hidratado (C-A-S-H)</i>	17
2.3.2. <i>Sílico-aluminato de sódio hidratado (N-A-S-H)</i>	18
2.4. TRABALHOS RELACIONADOS	21
<b>3. PROGRAMA EXPERIMENTAL</b>	<b>29</b>
3.1. MATERIAIS	29
3.1.1. <i>Resíduo de tijolo moído (RTM)</i>	29
3.1.2. <i>Metacaulim (MC)</i>	36
3.1.3. <i>Areia</i>	41
3.1.4. <i>Solução ativadora alcalina</i>	43
<b>4. MÉTODOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b>	<b>46</b>
4.1. ESTADO FRESCO	46
4.1.1. <i>Dosagem</i>	46
4.1.2. <i>Consistência (flow table test)</i>	47
4.1.3. <i>Moldagem dos corpos de prova</i>	50
4.1.4. <i>Cura</i>	51
4.2. ENSAIOS NO ESTADO ENDURECIDO	53
4.2.1. <i>Análise visual qualitativa</i>	54
4.2.2. <i>Resistência à compressão axial</i>	59
4.2.3. <i>Densidade de massa no estado endurecido</i>	66
4.2.4. <i>Absorção de água por capilaridade</i>	71

4.3.	TÉCNICAS ANALÍTICAS .....	78
4.3.1.	<i>Estudo calorimétrico</i> .....	78
4.3.2.	<i>Termogravimetria (TG)</i> .....	82
4.3.3.	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	90
4.3.4.	<i>Difração de raios X (DRX)</i> .....	93
5.	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>97</b>
6.	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>100</b>
	<b>ANEXO I.....</b>	<b>106</b>
	<b>ANEXO II.....</b>	<b>107</b>
	<b>ANEXO III.....</b>	<b>108</b>



## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1: Distribuição do número anual de trabalhos sobre estudos de materiais álcali-ativados (adaptado de HONGQIANG et al., 2020).</i> .....	7
<i>Figura 2: Análise por espectroscopia de fluorescência de raios X (EDX) de diferentes materiais (adaptado de SHI et al., 2011).</i> .....	10
<i>Figura 3: Quebra das ligações Si–O–Si e Al–O–Si (PACHECO-TORGAL et al., 2014).</i> .....	13
<i>Figura 4: Coagulação-condensação (PACHECO-TORGAL et al., 2014).</i> .....	14
<i>Figura 5: Ânions de silicato identificados inequivocamente em soluções aquosas de silicato por <sup>29</sup>Si RMN-MAS. Os círculos preenchidos representam átomos de Si, coordenados tetraedricamente por átomos de oxigênio; as linhas representam ligações entre átomos (DUXSON, 2006).</i> .....	16
<i>Figura 6: Coordenação dimensional dos centros de silício descrita pela notação Q4(mAl) (DUXSON, 2006).</i> .....	16
<i>Figura 7: Modelo estrutural para C-S-H contendo Al, obtido por NMR-MAS: (a) cadeias lineares de C-(A)-S-H; (b) cadeias lineares com ramificação ocasional, formando C-A-S-H (adaptado de PALOMO et al., 2014).</i> .....	18
<i>Figura 8: Modelo de estrutura tridimensional N-A-S-H (DUXSON, 2006).</i> .....	19
<i>Figura 9: Modelo proposto para a formação do gel N-A-S-H (adaptado de SHI et al., 2011).</i>	20
<i>Figura 10: Estrutura das cadeias geopoliméricas (adaptado de DUXSON, 2006).</i> .....	21
<i>Figura 11 - Cimento geopolimérico do tipo poli(siloxo-sialato) (DIAS e Thaumaturgo, 2005).</i>	21
<i>Figura 12: Moinho de bolas da marca Sonnex.</i> .....	30
<i>Figura 13: Granulometria a laser do resíduo de tijolo britado (RTB) e moído (RTM).</i> .....	31
<i>Figura 14: Ensaio para determinação da massa específica real do RTM.</i> .....	31
<i>Figura 15: Equipamento de raios X por energia dispersiva (EDX).</i> .....	32
<i>Figura 16: Difratômetro de raios X.</i> .....	33
<i>Figura 17: Difração de raios X do RTM.</i> .....	33
<i>Figura 18: Equipamento para ensaio termogravimétrico.</i> .....	34
<i>Figura 19: Curvas de TGA e DTG do RTM.</i> .....	34
<i>Figura 20: IAP do RTM com a cal; (a) cura em estufa; (b) corpos de prova.</i> .....	35
<i>Figura 21: Granulometria a laser do MC e do RTM.</i> .....	38

<i>Figura 22: Diagrama ternário comparativo entre o MC e o RTM do presente estudo com aqueles utilizados por Soares (2020) e Murta (2008).....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 23: Difração de raios X do MC. ....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 24: Curvas de TGA e DTG do MC.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 25: Ensaio de picnometria da areia. ....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 26: Etapas da preparação das argamassas: (a) solução ativadora alcalina; (b) material pesado e ensacado; (c) misturador de bancada; (d) argamassa na mesa de consistência.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 27: Abatimento do tronco de cone das argamassas no ensaio flow table test. ....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 28:: Fôrmas para moldagem. (a) cilindros com dimensões iguais a <math>\phi</math> 50 mm x 100 mm; (b) prismas com dimensões iguais a 40 mm x 40 mm x 160 mm.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 29: Argamassas: (a) moldes cilíndricos; (b) moldes prismáticos.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 30: (a) Corpos de prova na estufa; (b) posição dos corpos de prova na estufa em função da concentração molar da dosagem.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 31: Cura dos corpos de prova em temperatura ambiente. ....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 32: Argamassas com 100% de metacaulim curadas em temperatura ambiente - cinco concentrações: 6, 8, 10, 12,5 e 15 mol/litro, da esquerda para a direita, respectivamente... </i>	<i>55</i>
<i>Figura 33: Argamassas com 100% metacaulim curadas a 60°C - cinco concentrações: 6, 8, 10, 12,5 e 15 mol/litro, da esquerda para a direita, respectivamente.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 34: Argamassas com 100% de metacaulim curadas a 80°C - cinco concentrações: 6, 8, 10, 12,5 e 15 mol/litro, da esquerda para a direita, respectivamente.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 35: Argamassas com 100% de RTM curadas em temperatura ambiente - cinco concentrações: 6, 8, 10, 12,5 e 15 mol/litro, da esquerda para a direita, respectivamente... </i>	<i>56</i>
<i>Figura 36: Argamassas com 100% de RTM curadas a 60°C - cinco concentrações: 6, 8, 10, 12,5 e 15 mol/litro, da esquerda para a direita, respectivamente.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 37: Argamassas com 100% de RTM curadas a 80°C - cinco concentrações: 6, 8, 10, 12,5 e 15 mol/litro, da esquerda para a direita, respectivamente.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 38: Argamassas com 50% de MC + 50% de RTM curadas em temperatura ambiente - cinco concentrações: 6, 8, 10, 12,5 e 15 mol/litro, da esquerda para a direita, respectivamente. ....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 39: Argamassas com 50% de MC + 50% de RTM curadas a 60°C - cinco concentrações: 6, 8, 10, 12,5 e 15 mol/litro, da esquerda para a direita, respectivamente. ....</i>	<i>58</i>

<i>Figura 40: Argamassas com 50% de MC + 50% de RTM curadas a 80°C - cinco concentrações: 6, 8, 10, 12,5 e 15 mol/litro, da esquerda para a direita, respectivamente. ....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 41: Ensaio de resistência à compressão axial: (a) Prensa SOLOTEST; (b) setup do ensaio com pratos metálicos nas superfícies. ....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 42: Resistência à compressão axial das argamassas MC-100%. ....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 43: Resistência à compressão axial das argamassas MC+RTM-50%. ....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 44: Resistência à compressão axial das argamassas RTM-100%. ....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 45: Estado plástico dos corpos de prova RTM-100%-12,5-A. ....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 46: Corte e preparação dos cubos para o ensaio de densidade de massa no estado endurecido: (a) corte com serra circular elétrica; (b) preparação para o ensaio. ....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 47: Densidade de massa no estado endurecido dos cubos com MC-100%. ....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 48: Densidade de massa no estado endurecido dos cubos com RTM-100%. ....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 49: Ensaio de absorção de água por capilaridade: (a) corpos de prova; (b) pesagem do corpo de prova. ....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 50: Curvas de absorção de água por capilaridade das argamassas com MC-100% curadas em temperatura ambiente em função das concentrações molares. ....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 51: : Curvas de absorção de água por capilaridade das argamassas com MC-100% curadas a 80°C em função das concentrações molares. ....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 52: Curvas de absorção de água por capilaridade das argamassas com RTM-100% curadas em temperatura ambiente em função das concentrações molares. ....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 53: Curvas de absorção de água por capilaridade das argamassas com RTM-100% curadas a 80°C em função das concentrações molares. ....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 54: Perda de massa das argamassas com RTM-100% quando imersas em água: (a) durante o ensaio; (b) no fim do ensaio. ....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 55: Eflorescência: (a) durante o ensaio; (b) 24h após o término do ensaio. ....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 56: Calorímetro de condução isotérmica. ....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 57: Fluxo de calor das argamassas MC-100%-8 e MC-100%-12,5. ....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 58: Fluxo de calor das argamassas RTM-100%-6 e RTM-100%-10. ....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 59: Calor de hidratação das argamassas MC-100%-8, MC-100%-12,5, RTM-100%-6 e RTM-100%-10. ....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 60: Amostras para TG: (a) argamassas MC-100% e RTM-100%; (b) eflorescência. ....</i>	<i>83</i>

<i>Figura 61: Comportamento da expansão térmica da sílica cristalina (HARINA, 1997)......</i>	<b>Erro!</b>
<b>Indicador não definido.</b>	
<i>Figura 62: Curvas TG e DTG da argamassa MC-100%-8-A. ....</i>	85
<i>Figura 63: Curvas TG e DTG da argamassa MC-100%-8-80.....</i>	85
<i>Figura 64: Curvas TG e DTG da argamassa MC-100%-10-A. ....</i>	85
<i>Figura 65: Curvas TG e DTG da argamassa MC-100%-10-80.....</i>	86
<i>Figura 66: Curva de TG e DTG da argamassa MC-100%-12,5-A. ....</i>	86
<i>Figura 67: Curvas TG e DTG da argamassa MC-100%-12,5-80.....</i>	86
<i>Figura 68: Curvas TG e DTG da argamassa RTM-100%-6-A. ....</i>	87
<i>Figura 69: Curvas TG e DTG da argamassa RTM-100%-6-80.....</i>	88
<i>Figura 70: Curvas TG e DTG da argamassa RTM-100%-10-A. ....</i>	88
<i>Figura 71: Curvas TG e DTG da argamassa RTM-100%-10-80.....</i>	88
<i>Figura 72: Coleta da efluorescência na superfície dos corpos de prova.</i>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<i>Figura 73: Curvas TG e DTG da efluorescência presente na argamassa MC-100%-12,5-A. ....</i>	90
<i>Figura 74: Preparação das amostras para MEV.....</i>	91
<i>Figura 75: (a) Argamassa MC-100%-8-A; (b) argamassa RTM-100%-6-80 (aumento de 500x). .....</i>	92
<i>Figura 76: (a) Argamassa MC-100%-12,5-A; (b) argamassa RTM-100%-6-A (aumento de 2.000x).....</i>	92
<i>Figura 77: DRX das argamassas à base de metacaulim. ....</i>	94
<i>Figura 78: DRX das argamassas à base de RTM. ....</i>	95

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Linha do tempo de cimentos álcali-ativados (adaptado de PALOMO et al., 2014).</i> ...	6
<i>Tabela 2: Produtos formados em diferentes tipos de sistemas álcali-ativados (adaptado de PACHECO-TORGAL et al., 2014).</i> .....	15
<i>Tabela 3: Composição química qualitativa/quantitativa do RTM.</i> .....	32
<i>Tabela 4: IAP do RTM com a cal e com o cimento Portland.</i> .....	36
<i>Tabela 5: Composição química qualitativa/quantitativa do MC.</i> .....	38
<i>Tabela 6: IAP do MC com a cal e com o cimento Portland.</i> .....	41
<i>Tabela 7: Composição qualitativa/quantitativa do NaOH (dados fornecidos pelo fabricante).</i> .....	44
<i>Tabela 8: Soluções ativadoras alcalinas.</i> .....	45
<i>Tabela 9: Variáveis de projeto.</i> .....	46
<i>Tabela 10: Densidade de massa aparente no estado endurecido (ABNT NBR 13281, 2005).</i> .	69
<i>Tabela 11: Classificação das argamassas conforme ABNT NBR 13281 (2005).</i> .....	70
<i>Tabela 12: Resultados do ensaio de absorção de água por capilaridade conforme NBR 15259 (ABNT, 2005).</i> .....	73
<i>Tabela 13: Coeficiente de capilaridade (ABNT NBR 13281, 2005).</i> .....	74
<i>Tabela 14: Classificação das argamassas conforme ABNT NBR 13281 (2005).</i> .....	75

## RESUMO

Os primeiros relatos do uso da ativação alcalina na construção civil são do século VII a.C. nas muralhas de Jericó. Com o passar do tempo, seu uso foi redescoberto em diversas partes do mundo, em estruturas seculares íntegras ainda hoje. Nas últimas décadas, a busca por materiais aglomerantes alternativos ao cimento Portland, de natureza menos poluente e associada a baixo custo energético, intensificou-se. Este trabalho avaliou aspectos físicos, químicos e mecânicos de argamassas álcali-ativadas com hidróxido de sódio a partir de dois diferentes precursores: metacaulim (MC) e resíduo de tijolo moído (RTM), além da combinação de ambos. Foram avaliadas cinco concentrações molares do ativador alcalino (6, 8, 10, 12,5 e 15 mol/litro) e três temperaturas de cura (ambiente, 60°C e 80°C). As argamassas foram submetidas a ensaios de resistência à compressão axial, consistência, análise visual da formação de eflorescência, densidade de massa do estado endurecido, absorção de água por capilaridade, além de técnicas analíticas (MEV, TG, DRX e calorimetria). Os ensaios mostraram que o RTM não apresenta características satisfatórias para ser utilizado como precursor na álcali-ativação. As argamassas com MC apresentaram desempenho mecânico muito superior àquelas com RTM, indicando inclusive que na concentração molar do ativador alcalino de 12,5 mol/litro a resistência à compressão axial foi 18 vezes maior do que a com RTM de maior resistência. Ficou evidenciado também a formação de eflorescência em todas as argamassas estudadas. Os resultados indicaram que a cristalinidade do precursor tem fator dominante nas reações de álcali-ativação de sistemas *low calcium* à base de Na<sup>+</sup>. É notório que somente a alcalinidade do ativador pode não ser suficiente na desestruturação do precursor para a recombinação nas reações de geopolimerização, a fim de formar uma matriz de N-A-S-H densa e compacta, deixando, assim, álcali livre para formar a eflorescência.

**Palavras-chave:** ativação alcalina, metacaulim, resíduo de tijolo moído, eflorescência.

## ABSTRACT

The first reports of the use of alkaline activation in civil construction date from the 7<sup>th</sup> century BC on the walls of Jericho. Over time, it was used in different parts of the world, in secular structures that are still intact today. In recent decades, the search for alternative binding materials to Portland cement, of less polluting nature and associated with low energy cost, has intensified. Thus, this work evaluated physical, chemical and mechanical properties of alkali-activated mortars with sodium hydroxide from two different precursors: metakaolin (MK) and ground brick residue (GBR), in addition to combination of both. Five molar alkaline activator solutions (6, 8, 10, 12.5 and 15 mol/liter) and three different cure options (ambient, 60°C and 80°C) were evaluated. The mortars were subjected to tests of compressive axial strength, consistence, visual analysis of efflorescence formation, mass density in hardened state, water absorption by capillary action, in addition to analytical techniques (SEM, TG, XRD and calorimetric). The tests showed that GBR mortars can't be used as precursor in alkaline activation. The MK mortars had a much better mechanical performance than the RTM ones, even indicating that with the molar concentration of alkaline activator equal to 12.5 mol/liter, the compressive axial strength of the mortars with MK was 18 times greater than those with GBR. Efflorescence formation was also evidenced in all evaluated mortars. The results indicate that the crystallinity of the precursor has a great influence on the alkali-activation reactions of low-calcium Na<sup>+</sup> systems. It is clear that only the alkalinity of the activator may not be sufficient to destabilize the structure of the precursor for recombination in geopolymerization, in order to form a dense and compact N-A-S-H matrix, thus leaving free alkali to form efflorescence.

**Keywords:** alkaline activation, metakaolin, crushed brick residue, efflorescence.

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Considerações iniciais

A ativação alcalina é um campo de pesquisa em franco desenvolvimento em todo o mundo. Apesar dos primeiros registros de sua utilização remontarem das obras da Antiguidade Clássica, sua descrição e tipificação científica ocorreram nos anos de 1930. Entre as vantagens da utilização de cimentos álcali-ativados (CAT's), duas características se destacam: maior durabilidade e menor degradação do meio ambiente quando comparados aos produtos convencionais.

O cimento Portland é o produto manufaturado mais utilizado no mundo, em massa. Combinado com água e agregados minerais forma os materiais à base de cimento (concreto, por exemplo). A manufatura mundial de cimento Portland gera grandes quantidades de emissões de CO<sub>2</sub> - 7 a 9% do total mundial (PALOMO *et al.*, 2019). Deve-se ressaltar que a indústria de cimento tem altíssimo consumo energético, cujo processo de fabricação nos fornos atinge temperaturas de até 1450°C. Além da emissão do dióxido de carbono, a exploração de jazidas de calcário tem grande impacto socioambiental, deixando um legado de destruição para as comunidades que habitam seu entorno. Os CAT's são uma alternativa para essa indústria, cujos produtos necessários para sua produção podem ser obtidos de diversas formas, inclusive a partir de resíduos industriais e agroindustriais.

No que tange à durabilidade, há relatos do uso de materiais álcali-ativados de milênios atrás. A durabilidade de obras da Antiguidade Clássica vem surpreendendo os cientistas que, por meio de técnicas analíticas, constataram a composição dos produtos usados. As estruturas marinhas romanas foram construídas essencialmente com cal hidráulica, cinzas vulcânicas e agregados. Essas estruturas permaneceram praticamente intactas por dois mil anos, apesar de estarem total ou parcialmente submersas na água do mar (BRANDON *et al.*, 2014).

A ativação alcalina pode ser definida como um processo de sintetização entre um material precursor e um ativador alcalino. Os materiais precursores, ricos em sílica (SiO<sub>2</sub>) e/ou alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – sendo o primeiro necessariamente em sua forma amorfa – reagem com um ativador alcalino (Família 1A e/ou 2A da Tabela



Periódica), usualmente soluções de potássio e/ou sódio, para formar uma estrutura amorfa à semicristalina densa e com resistência mecânica satisfatória.

Provis (2018) descreve que os produtos da ativação alcalina podem ser gerados a partir de uma ampla gama de precursores de aluminossilicatos, com disponibilidade, reatividade, custo e valores diferentes ao redor do mundo. São eles: escória de alto-forno, cinzas vulcânicas, pozolanas de origem agroindustrial (cinza do bagaço da cana-de-açúcar e cinza da casca de arroz), resíduo do processo de queima do carvão mineral (cinza volante), metacaulim e sílica ativa, entre outros. Apesar destes materiais serem potenciais precursores, os processos naturais/industriais que os criaram fornecerão informações-chave para a reação.

Murta (2008) relata que a região Norte Fluminense é o segundo maior produtor de tijolos do Brasil, sendo o município de Campos dos Goytacazes o local que abriga a maior parte das indústrias de beneficiamento/produção da região. As diversas olarias (fábricas de tijolos e telhas) queimam a argila obtida em jazidas da própria região em fornos industriais à base de carvão, madeira e gás natural. Estima-se que cerca de 10% da produção seja perdida, gerando um montante de 19 mil toneladas/mês de resíduo.

O metacaulim é um produto comercial amplamente difundido no mundo e seu bom desempenho para a fabricação de CAT's e geopolímeros é bem conhecido. Todavia, existe um custo ecológico para a sua produção, seja nas jazidas de caulim - sua matéria-prima -, ou na calcinação para seu beneficiamento (transformação em metacaulim).

A substituição parcial ou total de produtos industrializados por resíduos se mostra viável em diversas áreas da Engenharia Civil, e os desafios ambientais deste século exigem esforço da comunidade científica para diminuir a emissão de poluentes, especialmente pesquisas sobre materiais cimentícios alternativos, como é o caso dos CAT's.

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Geral**

Este trabalho teve por objetivo a análise dos parâmetros físicos, químicos e mecânicos de argamassas com metacaulim (MC) e/ou resíduo de tijolo moído (RTM) álcali-ativados por cinco concentrações molares de soluções de hidróxido de sódio em três temperaturas de cura diferentes.

### 1.2.2. Específicos

Para atingir o objetivo geral deste estudo, fez-se necessária a análise dos parâmetros dos materiais presentes nas argamassas, de forma que foi fundamental a caracterização do MC e do RTM, além da definição das dosagens, variando os precursores e a molaridade das soluções álcali-ativadoras de hidróxido de sódio.

A avaliação de parâmetros como resistência à compressão axial, consistência, densidade de massa aparente no estado fresco, densidade de massa aparente no estado endurecido e absorção de água por capilaridade foi empregada, cujos resultados foram analisados utilizando-se do teste estatístico de Tukey para apontar as diferenças significativas entre os tratamentos e/ou dosagens.

Foram utilizadas as concentrações molares de 6, 8, 10, 12,5 e 15 mol/litro com parâmetros de cura diferentes (ambiente, 60°C e 80°C). O teste de Tukey concatenou os resultados em grupos em que os parâmetros podiam variar ou não de forma significativa. Dessa forma, foi possível analisar os resultados em grupos, diminuindo as análises subsequente no cronograma de ensaios, levando a conclusões mais específicas.

Esta pesquisa avaliou também a possível ocorrência de eflorescência nas argamassas álcali-ativadas com NaOH, visto as singularidades químicas do íon sódio em detrimento do potássio, outro ativador muito comum na álcali ativação.

Para explicar as diferenças nas propriedades das argamassas foram utilizadas técnicas analíticas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TG) e calorimetria por condução isotérmica.

### 1.3. Justificativas

Segundo o relatório da Organização das Nações Unidas - ONU (2018), os próximos dois a três anos são uma janela crítica, quando as decisões de política de

investimentos, que moldam os próximos dez a quinze anos, serão tomadas. Até agora, a humanidade não tem feito progressos satisfatórios que previnam uma catástrofe climática. Nesse contexto, é considerado que cerca de 700 mil mortes pela poluição do ar possam ser prevenidas, além de poder gerar US\$ 26 trilhões até 2030 em diversas áreas, tais como: saúde, comércio, lazer, entre outros (ONU, 2018).

O parâmetro principal que determina a probabilidade de utilização de ligantes álcali-ativados é a disponibilidade de matérias-primas adequadas (precursores e ativadores). Muitos precursores usados para produzir ligantes álcali-ativados são demandados para uso em misturas com cimento Portland, e essa competição por matérias-primas também deve ser levada em consideração, em qualquer discussão sobre cadeias de suprimentos relacionadas aos materiais ativados por álcalis (PROVIS, 2018). A proposta para a utilização de CAT's, onde normalmente se utiliza cimento Portland, com viés ambiental, sustenta-se quando atende à oferta local de matéria-prima e, algumas vezes, resíduos. Assim, a ampla compreensão dos processos que governam a sintetização dos cimentos álcali-ativados informa ao tomador de decisões qual material precursor/ativador deve ser utilizado.

Diante da produção regional, nacional e global de resíduos das indústrias cerâmicas, a substituição de MC por RTM na produção de CAT's mostra-se como um caminho interessante para diminuir custos, imobilizar material tratado como rejeito industrial e diminuir o gasto energético para obtenção de precursor. Como exemplo de aplicação de CAT's, mediante a oferta local de matéria-prima, Ye *et al.* (2014) utilizaram um novo tipo de rejeito industrial da produção do alumínio da fábrica de Zibo, na China.

Assim sendo, a viabilidade da utilização de cimentos álcali-ativados necessita de adaptação à realidade local e, por isso, os fenômenos que os governam são de suma importância para confiabilidade dos aglomerantes obtidos para uso na Construção Civil.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Materiais álcali-ativados e geopoliméricos**

A primeira utilização de álcalis como elemento constituinte de materiais cimentícios data de 1930, quando Kühl misturou escória de alto-forno moída com solução de hidróxido de potássio (SHI *et al.*, 2011). Conforme pode ser observado na Tabela 2, diversos trabalhos foram publicados nas décadas seguintes. Todavia, como mostra a Figura 1, nos últimos anos as pesquisas se intensificaram. A quantidade de trabalhos relacionados a cimentos álcali-ativados aumentou exponencialmente, mostrando a grande versatilidade e usos potenciais destes materiais.

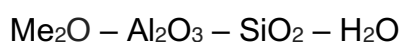
Segundo Provis e Van Deventer (2009), as pesquisas de Purdon nos anos de 1940 foram as primeiras a obterem como resultado ganho de resistência mecânica em compostos à base de escória de alto-forno e hidróxido de sódio, sendo esse considerado um dos marcos dessa linha de pesquisa. As contribuições para o campo dos materiais álcali-ativados foram se intensificando, até que em 1967 Glukhovsky se engaja no desenvolvimento de materiais à base de soluções de aluminossilicatos com baixo/nenhum teor de cálcio e metais alcalinos, chamando-os de solos-cimento e concretos de solo-silicato.

Tabela 1: Linha do tempo de cimentos álcali-ativados (adaptado de PALOMO *et al.*, 2014).

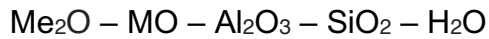
Ano	Nome	País	Estudo/Impacto
1930	Kühl	Alemanha	Deposição de escória na presença de potássio seco.
1937	Chassevent	-	Medição de reatividade de escória usando solução seca de potássio e sódio.
1940	Purdon	Bélgica	Cimentos livres de clínquer, consistindo de escória e de soda cáustica ou escória e álcalis cáusticos sintetizados com uma base e um sal alcalino.
1957	Glukhovsky	URSS	Síntese de ligantes usando aluminossilicatos hidratados e anidros (rochas vítreas, argilas, escória de aciaria) e álcalis; proposta de sistema cimentício $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ; cunhagem do termo "solo cimento".
1981	Davidovits	França	Álcalis misturados com uma mistura de caulinita calcinada, calcário e dolomita e marcas registradas como <i>Geopolymer</i> , <i>Pyrament</i> , <i>Geopolycem</i> e <i>Geopolymite</i> .
1986	Krivenko	URSS	Princípios que regem as propriedades do sistema $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ; proposta do nome genérico "cimentos alcalinos" e do nome específico "geocimento".
1999	Palomo	Espanha	Produção de materiais cimentícios endurecidos a partir de cinzas volantes do tipo F álcali-ativadas.
2006	Shi <i>et al.</i>	Ucrânia – EUA	Primeiro livro sobre cimentos álcali-ativados.
2014	Provis e van Deventer	Reino Unido – Austrália	Relatório do estado da arte de materiais álcali-ativados: <i>Report RILEM TC 224-AAM</i> .

Segundo Shi *et al.* (2011), Glukhovsky classificou os ligantes em dois grupos, dependendo da composição dos materiais iniciais, a saber:

- sistemas de ligação alcalina



- sistemas de ligação álcali-álcali-solo



sendo,

Me = Na, K *etc.*

M = Ca, Mg *etc.*

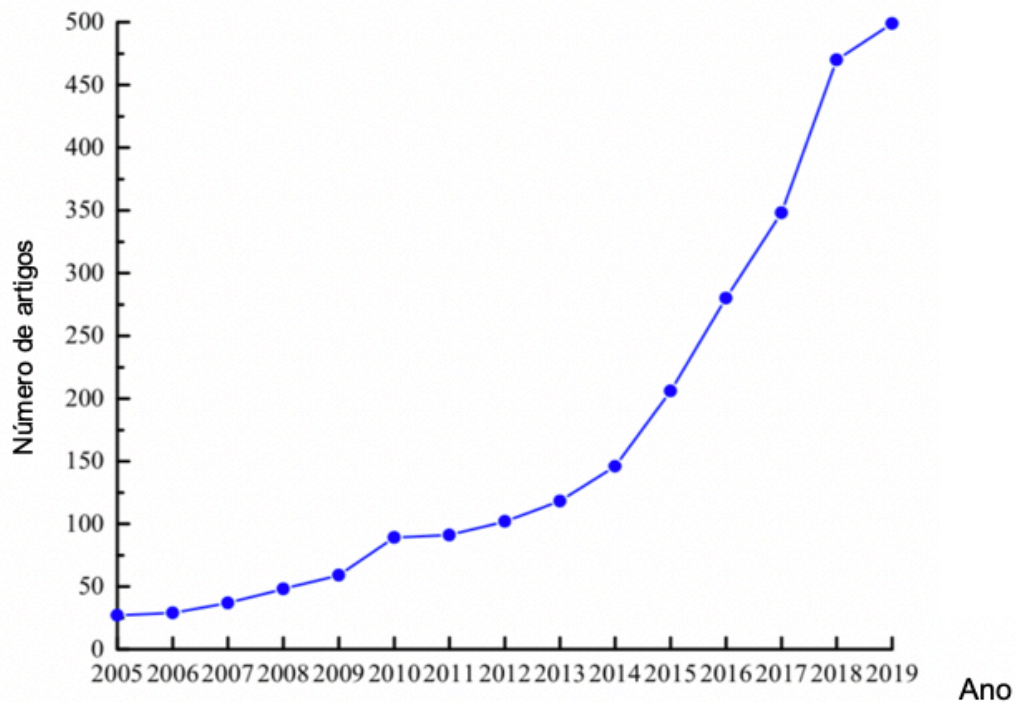


Figura 1: Distribuição do número anual de trabalhos sobre estudos de materiais álcali-ativados (adaptado de HONGQIANG *et al.*, 2020).

Segundo Krivenko e Kovalchuk (2007), Glukhovsky verificou que os produtos do primeiro grupo, sistema de ligação alcalina, tinham estruturas 3d-poliméricas, sendo semelhantes às zeólitas naturais, micas e feldspatoides.

Davidovits, motivado por uma série de incêndios catastróficos que ocorreram na França na década de 1970, buscou o desenvolvimento de um material inorgânico não inflamável alternativo aos convencionais. Até que em 1979 obteve como resultado um material sílico-aluminoso ativado alcalinamente, o qual denominou geopolímero. “Geo” em função da semelhança estrutural com materiais geológicos e “polímero” em decorrência das extensas cadeias químicas de sílico-aluminatos.

Pode-se entender que os geopolímeros são subclasses dos materiais álcali-

ativados. Apesar do usual equívoco em usá-los como sinônimos, Davidovits, frequentemente, defende suas diferenças estruturais.

Para pacificar a questão, por sugestão do Prof. Angel Palomo, do *Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja* em Madri, Espanha, em 2006, o *International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures (RILEM)* editou o relatório *State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM*, editado por Provis e van Deventer (2014), o qual especifica:

- material álcali-ativado é a classificação mais ampla, abrangendo essencialmente qualquer sistema de ligantes derivado da reação de uma fonte de metal alcalino (sólido ou dissolvido) com um pó de silicato sólido. Este sólido pode ser um silicato de cálcio, como na ativação de álcalis de clínquer convencional, ou um precursor mais rico em aluminossilicato, como escórias metalúrgicas, pozolanas naturais, cinzas volantes ou outras cinzas. As fontes alcalinas utilizadas podem incluir hidróxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos, aluminatos ou óxidos alcalinos, ou seja, essencialmente qualquer substância solúvel que possa fornecer cátions de metais alcalinos, aumentar o pH da mistura de reação e/ou acelerar a dissolução do precursor sólido;
- geopolímeros são vistos, em muitos casos, como subconjunto de materiais álcali-ativados, em que a fase de ligação é altamente coordenada e composta quase que exclusivamente por aluminossilicatos. Para formar um gel, como fase de ligação primária, o teor de cálcio disponível nos componentes reagentes deve ser usualmente baixo, a fim de permitir a formação de uma estrutura pseudo-zeolítica, ao invés de cadeias dos hidratos de silicato de cálcio. O ativador, geralmente, é um hidróxido ou silicato de metal alcalino. Cinzas volantes com baixo teor de cálcio e argilas calcinadas são os precursores mais usados na síntese de geopolímeros. Note-se, ainda, que o termo "geopolímero" também é usado por alguns acadêmicos e empresários em sentido muito mais amplo do que o apresentado, o que geralmente é feito para fins de propaganda (e não científicos).

Shi *et al.* (2011) afirmam que, baseado na composição dos componentes do cimento, os CAT's podem ser divididos em 5 grupos, a saber:

- cimentos à base de escória ativados por álcalis;

- cimentos pozolânicos ativados por álcalis;
- cimentos de cal/pozolana/escória ativados por álcalis;
- cimentos misturados com aluminato de cálcio ativado por álcalis;
- cimentos híbridos (cimento Portland com cimentos ativados por álcalis).

## 2.2. Ativação alcalina

Ativação alcalina é o termo genérico aplicado à reação de um aluminossilicato sólido (denominado precursor) sob condições alcalinas (induzida pelo ativador alcalino), para produzir um aglomerante, que é baseado em uma combinação de álcali-aluminossilicatos hidratados e/ou fases álcali-álcali terrosos-aluminossilicatos. Essa definição também pode incluir misturas de elevado volume de pozolanas ou escórias de alto-forno com quantidades menores de cimento Portland, mas tais cimentos são, geralmente, excluídos da definição de ativação alcalina se o cimento Portland for a principal fonte de alcalinidade (PROVIS, 2018).

Em termos simples, a ativação alcalina de um material sílico-aluminoso pode ser descrita como uma mistura de um líquido (com concentração alcalina muito elevada) e um sólido (com proporções adequadas de silicato e aluminato altamente reativos). O sólido e o líquido podem ser misturados em proporções variáveis (com razões líquido/sólido variando de 0,2 a 1,0), dependendo da finura do material sólido (quanto mais fino, maior a demanda de água). A pasta resultante pode endurecer como um cimento Portland convencional (SHI *et al.*, 2011).

Luukkonen *et al.* (2018) ressaltam que a terminologia ainda é controversa sobre materiais álcali-ativados e geopoliméricos: o primeiro é caracterizado por uma menor coordenação do silício (Si), com núcleos  $Q^2$  e  $Q^2(1Al)$  e elevado teor de cálcio, enquanto o segundo com núcleos  $Q^4(2Al)$  e  $Q^4(3Al)$ , sendo essencialmente tridimensional.

Krivenko e Kovalchuk (2007) discorrem que misturas com baixo teor de cálcio formam sistemas de aluminossilicatos alcalinos do tipo R-A-S-H, em que R é Na ou K, ou seja, sistemas  $R_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ . Já para sistemas com elevado teor de cálcio, o produto formado é do tipo R-C-A-S-H, que incluem escória álcali-ativada. Vale ressaltar que o R-C-A-S-H é um produto suplementar, visto que do ponto de vista termodinâmico é o sistema C-S-H o mais predominante (Figura 2).



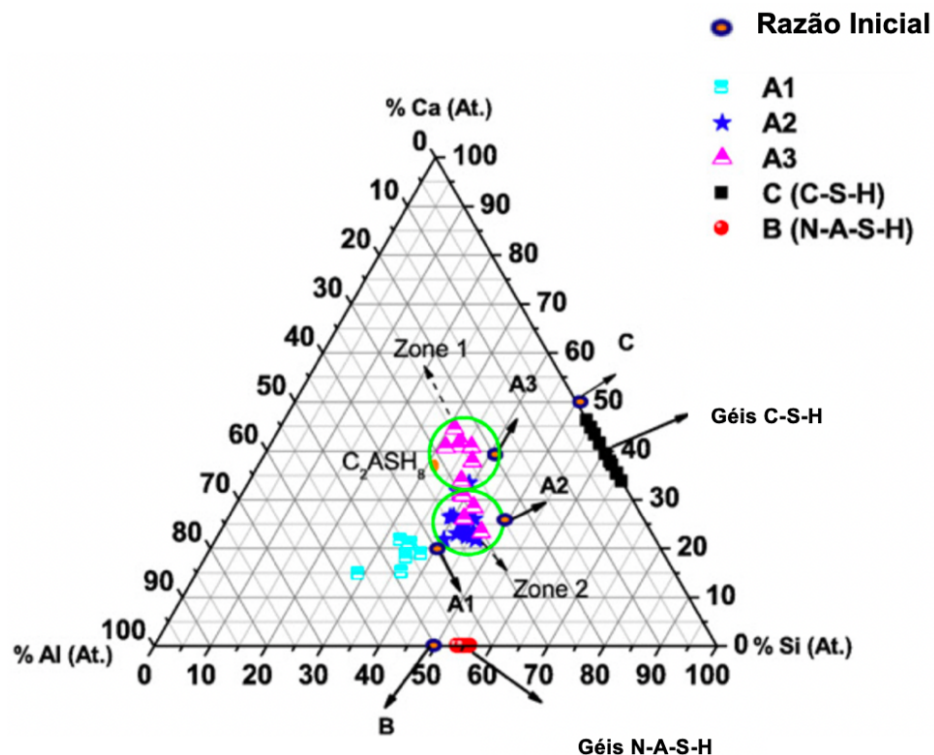


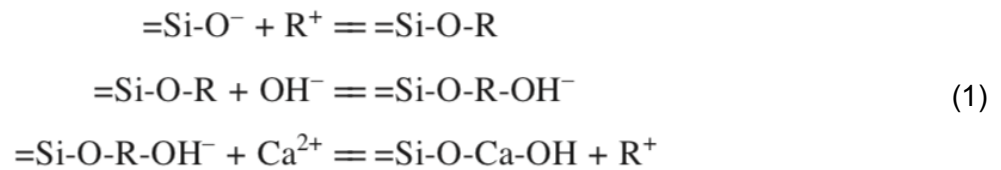
Figura 2: Análise por espectroscopia de fluorescência de raios X (EDX) de diferentes materiais (adaptado de SHI *et al.*, 2011).

A identificação do teor de cálcio é fundamental em misturas de materiais álcali-ativados, tanto para sua classificação quanto em relação aos produtos formados. Para Pacheco-Torgal *et al.* (2014), dois grandes grupos podem ser definidos em função deste teor: sistema com elevado teor de cálcio e sistema com baixo teor de cálcio. Palomo *et al.* (2014) descrevem um terceiro grupo, sendo esse a combinação dos dois primeiros, denominado híbrido.

### 2.2.1. Sistemas com elevado teor de cálcio

Segundo Palomo *et al.* (2014), o sistema de elevado teor de cálcio (*high calcium*) é originário do modelo  $(Na,K)_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ . Um exemplo típico desse sistema é a ativação de escória de alto-forno. Nesse caso, o produto formado é o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), produto similar ao obtido na hidratação do cimento Portland, com pequeno percentual de Al na estrutura (C-A-S-H), como mostra a Equação 5 (modelo proposto por Glukhovskiy e Krivenko para explicar a álcali-ativação de sistemas ricos em cálcio).

O principal produto da reação, um gel (cuja composição e estrutura variam em relação ao C-S-H padrão gerado na hidratação de cimento Portland comum) forma-se juntamente com uma série de produtos secundários. O tipo de produto secundário gerado depende da composição do material precursor, tipo e concentração do ativador, condições de cura e pH, entre outros (PACHECO-TORGAL *et al.*, 2014).



sendo,

R = Na, K ou outro elemento da Família 1A da Tabela Periódica.

O desempenho do produto final de escória de alto-forno ativada por álcalis é governado, principalmente, pela natureza da escória e pela natureza e dosagem do(s) ativador(es) utilizado(s). Os materiais de escória álcali-ativada, dimensionados adequadamente, apresentam resistência mecânica significativamente superior aos confeccionados com cimentos Portland convencionais, além de outras propriedades (SHI *et al.*, 2011). Os principais componentes da escória de alto-forno são: CaO (35-40%), SiO<sub>2</sub> (25-35%), MgO (5-10%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5-15%), e os constituintes minoritários incluem: S, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO e K<sub>2</sub>O (com porcentagens inferiores a 1%). Em outras palavras, as escórias contêm ânions formadores de rede (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>, (AlO<sub>4</sub>)<sup>5-</sup>, (MgO<sub>4</sub>)<sup>6-</sup> e cátions modificadores de rede Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> e Mg<sup>2+</sup> (PALOMO *et al.*, 2014).

### 2.2.2. Sistemas com baixo teor de cálcio

O sistema de baixo teor de cálcio (*low calcium*) é originado do modelo (Na,K)<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O. O produto formado é uma matriz amorfa com propriedades aglomerantes, cujo componente principal é um gel de aluminossilicato conhecido como N-A-S-H ou precursor zeolítico (PACHECO-TORGAL *et al.*, 2014). Krivenko e

Kovalchuk (2007) ressaltam que os tipos de produtos formados dependem das condições de cura, natureza do ativador alcalino e dos precursores utilizados.

Estudos de ressonância magnética nuclear (RMN) demonstraram que, na escala nanoscópica, esse gel possui estrutura tridimensional, na qual o Si é encontrado sob diversas formas, com predominância das unidades  $Q^4(3Al)$  e  $Q^4(2Al)$ . Diferentes tipos de zeólitas (hidroxisodalita, Na-chabazita, zeólita P e assim por diante) são geralmente obtidos como produtos de reação secundária (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2008).

Os conceitos de sistemas álcali-ativados *low calcium* e geopolimerização começaram a se tornar muito próximos, sendo comumente utilizados como sinônimos por diversos pesquisadores.

Park e Pour-Ghaz (2018) ressaltam que, de acordo com Glukhovsky, os estágios que compreendem a ativação alcalina e que fornecem um modelo conceitual para o processo de geopolimerização envolvem três etapas, a saber:

- (1) dissolução-coagulação;
- (2) coagulação-condensação de oligômeros;
- (3) condensação-cristalização.

Vale ressaltar que Shi *et al.* (2011) destacam que etapas sinônimas são as envolvidas no processo de álcali-ativação, sem mencionar o termo geopolimerização/geopolímero.

#### 2.2.2.1. Dissolução-coagulação

Segundo Pacheco-Torgal *et al.* (2014), a ativação alcalina tem início quando a hidroxila  $OH^-$  do ativador quebra as ligações Si–O–Si do precursor. Os íons redistribuem sua densidade eletrônica em torno dos átomos de silício, enfraquecendo as ligações Si–O–Si, tornando-as mais suscetíveis à ruptura. Essa reação produz espécies de silanol ( $-Si-OH$ ) e sialato ( $-Si-O-$ ), como mostra a Figura 3. A presença do cátion alcalino neutraliza a carga negativa resultante, enquanto a formação de ligações Si–O– $Na^+$  impede a reversão ao siloxano (Si–O–Si). Nas reações propostas, o papel do  $Na^+$  como ativador alcalino pode ser substituído por  $K^+$  ou por outro íon da família 1A.

Shi *et al.* (2011) ressaltam que a hidroxila tem o mesmo efeito na ligação Al–O–Si, em que os aluminatos na solução alcalina formam compostos como Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> ou Al(OH)<sub>6</sub><sup>3-</sup>, dependendo do pH do meio.

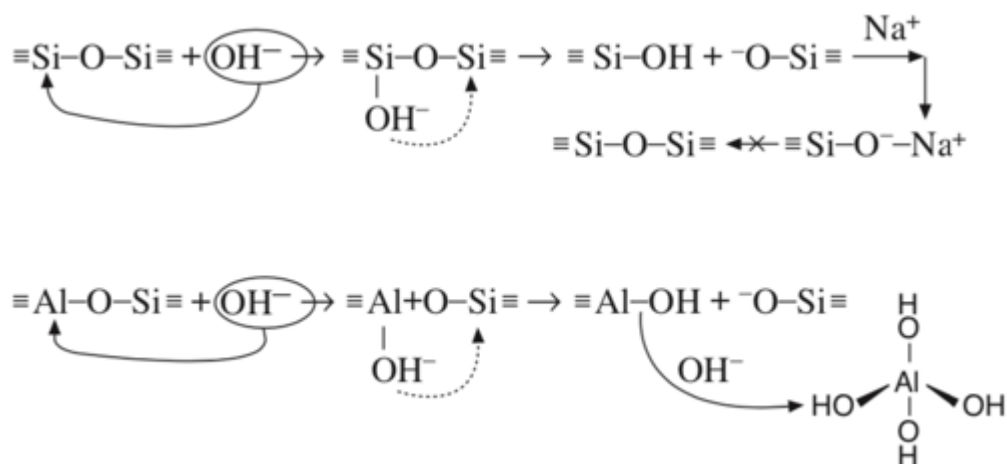


Figura 3: Quebra das ligações Si–O–Si e Al–O–Si (PACHECO-TORGAL et al., 2014).

#### 2.2.2.2. Coagulação-condensação de oligômeros

Segundo Shi *et al.* (2011), neste segundo estágio ocorre aumento do contato entre os produtos desagregados, formando uma estrutura coagulada, em que ocorre uma policondensação. A taxa de policondensação é determinada pelo estado dos íons dissolvidos e pela presença ou não das condições requeridas para a precipitação do gel. Portanto, a condensação do ácido silícico é favorecida em função dos valores de pH, nos quais o ácido é ligeiramente dissociado ou encontra-se na forma molecular. Com pH > 7, por exemplo, a desagregação da ligação Si–O–Si proporciona a origem de complexos hidroxílicos do tipo Si(OH)<sub>4</sub>.

A dissolução do siloxano (Si–O–Si) em silanol (–Si–OH) e/ou sialato (–Si–O–) em meio alcalino forma Si–O–R<sup>+</sup> (sendo R íon da Família 1A da Tabela Periódica). A aglomeração desses monômeros formam dímeros (ligações Si–O–Si) catalisados pelas hidroxilas OH<sup>-</sup>. Os aglomerados formados da polimerização do (HO–)<sub>3</sub>Si–OH crescem e se expandem, gerando coloides. Não obstante, o alumínio do Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, originado no primeiro estágio, substitui isomorficamente o silício no tetraedro formado (Figura 4). Enquanto o metal alcalino catalisa a reação no primeiro estágio, no segundo o mesmo atua como componente estrutural.

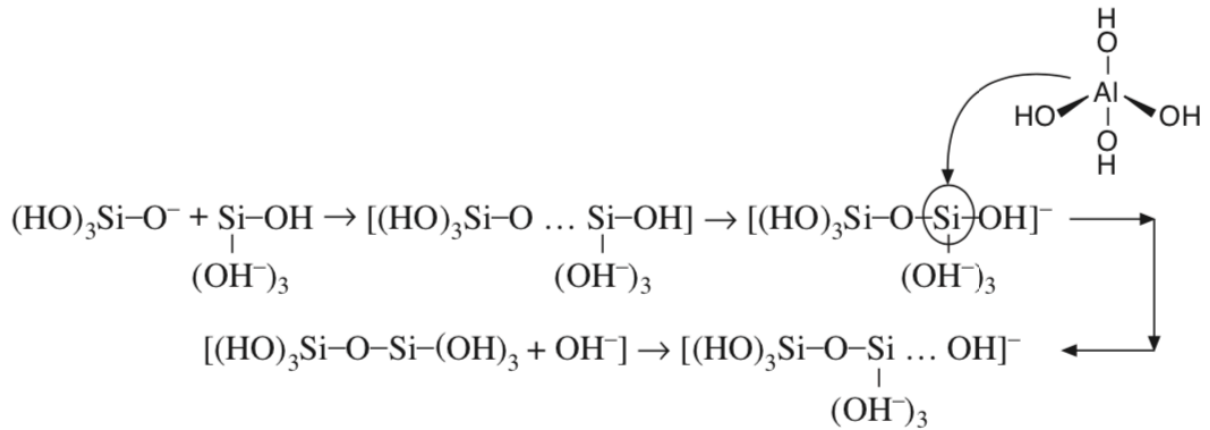


Figura 4: Coagulação-condensação (PACHECO-TORGAL *et al.*, 2014).

### 2.2.2.3. Condensação-cristalização

Por fim, no terceiro estágio, cristalização por condensação, a presença de partículas na fase sólida inicial promove a precipitação do produto da reação. A composição desses produtos depende da mineralogia e da composição química das matérias-primas, do ativador alcalino utilizado e das condições de cura (PACHECO-TORGAL *et al.*, 2014).

### 2.2.3. Sistema híbrido

Palomo *et al.* (2014) descrevem um procedimento de ativação alcalina mista, ou seja, uma combinação dos dois anteriores. O produto, nesse caso, é um novo tipo de aglomerante conhecido como cimento alcalino híbrido, formado como resultado da ativação alcalina de materiais com  $\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 20\%$ .

Estes materiais híbridos podem ser divididos em dois grupos:

- grupo A - inclui materiais com baixo teor de clínquer de cimento Portland e elevada proporção (mais de 70%) de adições minerais. Exemplos: cimento Portland + escória de alto-forno, cimento Portland + cinzas volantes, cimento Portland + escória de alto-forno + cinzas volantes;
- grupo B - compreende misturas que não contêm cimento Portland. Exemplos: escória de alto-forno + cinzas volantes, escória fosforosa + escória de alto-forno + cinzas volantes e/ou similares.

Os produtos da reação que precipitam como resultado da hidratação híbrida do cimento Portland são bastante complexos, incluindo uma mistura de produtos cimentícios como (C,N)-A-S-H (C-A-S-H com sódio) e (N,C)-A-S-H (N-A-S-H com cálcio).

### 2.3. Produtos formados pela álcali-ativação: C-A-S-H e N-A-S-H

As reações de álcali-ativação formam produtos primários e secundários, cuja natureza, concentração e características físicas e químicas dependem dos ativadores e dos precursores, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Produtos formados em diferentes tipos de sistemas álcali-ativados (adaptado de PACHECO-TORGAL *et al.*, 2014).

Tipo de sistema		Cimento Portland	Cimento alcalino	
			$(Na,K)_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$	$(Na,K)_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$
Produto Formado	Primário	C-S-H	C-A-S-H	N-A-S-H
	Secundário	Ca(OH) <sub>2</sub> AF <sub>m</sub> AF <sub>t</sub>	Hidrotalcita [Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>16</sub> ·4H <sub>2</sub> O] C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub> ; CASH <sub>8</sub> C <sub>4</sub> AcH <sub>11</sub> ; C <sub>8</sub> AC <sub>2</sub> H <sub>24</sub>	Zeólitas: hidrosodalita, zeólita P, Na-chabazita, zeólita Y e faujasita

Sendo, C = CaO; S = SiO<sub>2</sub>, A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N = Na<sub>2</sub>O, H = H<sub>2</sub>O, C = CO<sub>2</sub>.

No estudo dos produtos da álcali-ativação, as técnicas analíticas são de extrema importância para a compreensão destes mecanismos complexos. Entre essas, a ressonância magnética nuclear com rotação de ângulo mágico (*NMR-MAS*) tem papel fundamental para a determinação dos produtos formados. Davidovits (1994) foi um dos pioneiros nesta área ao estudar os géis N-A-S-H e K-A-S-H.

Segundo Duxson (2007), já foram identificadas vinte estruturas de ânions presentes nas soluções concentradas de silicatos, como mostra a Figura 5.

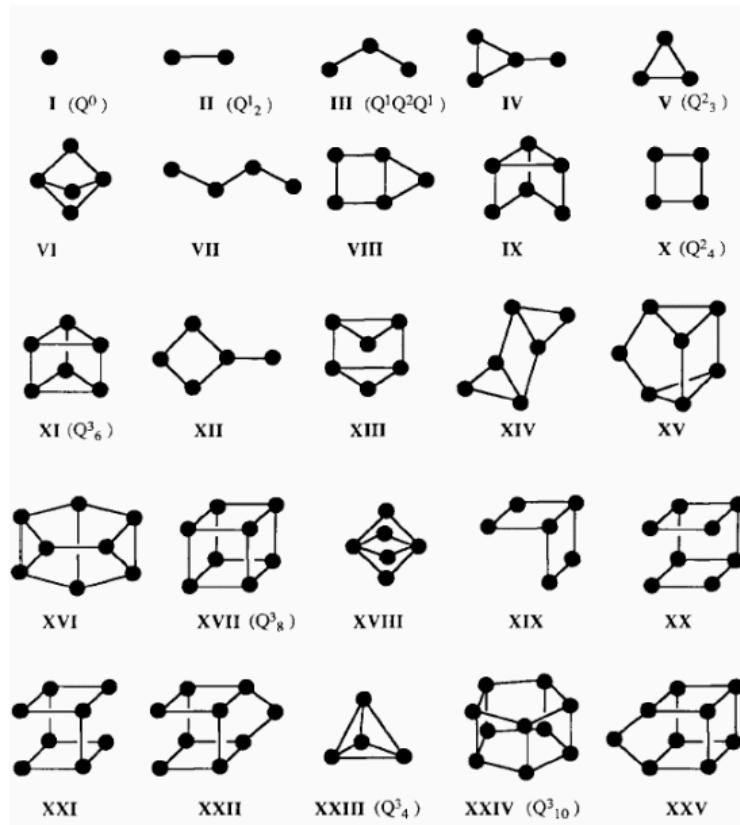


Figura 5: Ânions de silicato identificados inequivocamente em soluções aquosas de silicato por  $^{29}\text{Si}$  RMN-MAS. Os círculos preenchidos representam átomos de Si, coordenados tetraedricamente por átomos de oxigênio; as linhas representam ligações entre átomos (DUXSON, 2006).

Engelhardt (1982) criou a notação  $Q^n(m\text{Al})$ , em que  $0 \leq m \leq n \leq 4$ , sendo  $n$  o número de coordenação do silício central e  $m$  o número de vizinhos Al. Todos os modelos tridimensionais se baseiam nesse modelo (Figura 6).

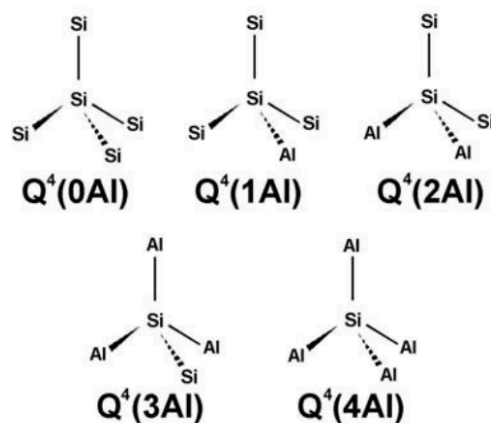


Figura 6: Coordenação dimensional dos centros de silício descrita pela notação  $Q^4(m\text{Al})$  (DUXSON, 2006).

### 2.3.1. Sílico-aluminato de cálcio hidratado (C-A-S-H)

O produto formado da hidratação de sistemas álcali-ativados *high calcium* é o silicato de cálcio hidratado pouco cristalino, com baixa relação Ca/Si, no qual as cadeias de silicatos são do tipo *dreierketten*.

Taylor (1998) se refere à *dreierketten* quanto ao formato molecular: são cadeias (no caso, de silicato) que estão ligadas, de modo a se repetirem, em intervalos de três tetraedros. Essa formação é imposta pela coordenação dos íons de cálcio, e ocorre em diversos silicatos de cálcio cristalinos.

Palomo *et al.* (2014), com base nos resultados de *NMR-MAS*, verificaram que os tetraedros de  $AlO_4$  substituíam os tetraedros de  $SiO_4$  em posições-chave, criando pontes entre as lâminas de C-S-H. Este sistema dá origem a unidades  $Q^1$ ,  $Q^2$  e  $Q^3(Al)$ , sendo parâmetros preponderantes para a formação dessas estruturas a umidade e a temperatura. Fernández-Jiménez *et al.* (2003) mostraram que a presença de Al dá origem aos compostos com cadeias longas e lineares, bem como a possibilidade de interações entre as cadeias Si-O-Al e, conseqüentemente, estruturas  $Q^3(nAl)$ . Nessas condições, o C-S-H transforma-se em C-A-S-H. Observaram também que este gel continha pequena quantidade de álcalis (normalmente Na), que neutralizava o desequilíbrio de carga criado quando um átomo de Si é substituído por um de Al no tetraedro. Na verdade, então, esses géis são de hidróxido de cálcio e aluminossilicato de sódio [C-(N)-A-S-H] (PALOMO *et al.*, 2014).

As estruturas cristalinas de silicato de cálcio hidratado têm formato de agulhas com sobreposição de folhas, formadas por uma camada dupla de CaO combinada com duas camadas de tetraedros de  $SiO_4$ . Segundo Macioski (2017), quando há alumínio disponível para reagir, os átomos desse elemento substituem os átomos de silício com arranjo tetraédrico (SiQ), permitindo a formação de cadeias longas com ligações esporádicas do tipo Si-O-Al, e estruturas bidimensionais do tipo  $SiQ^3(1Al)$ , como mostra a Figura 7. Dessa forma, o C-S-H se torna uma estrutura do tipo C-A-S-H.



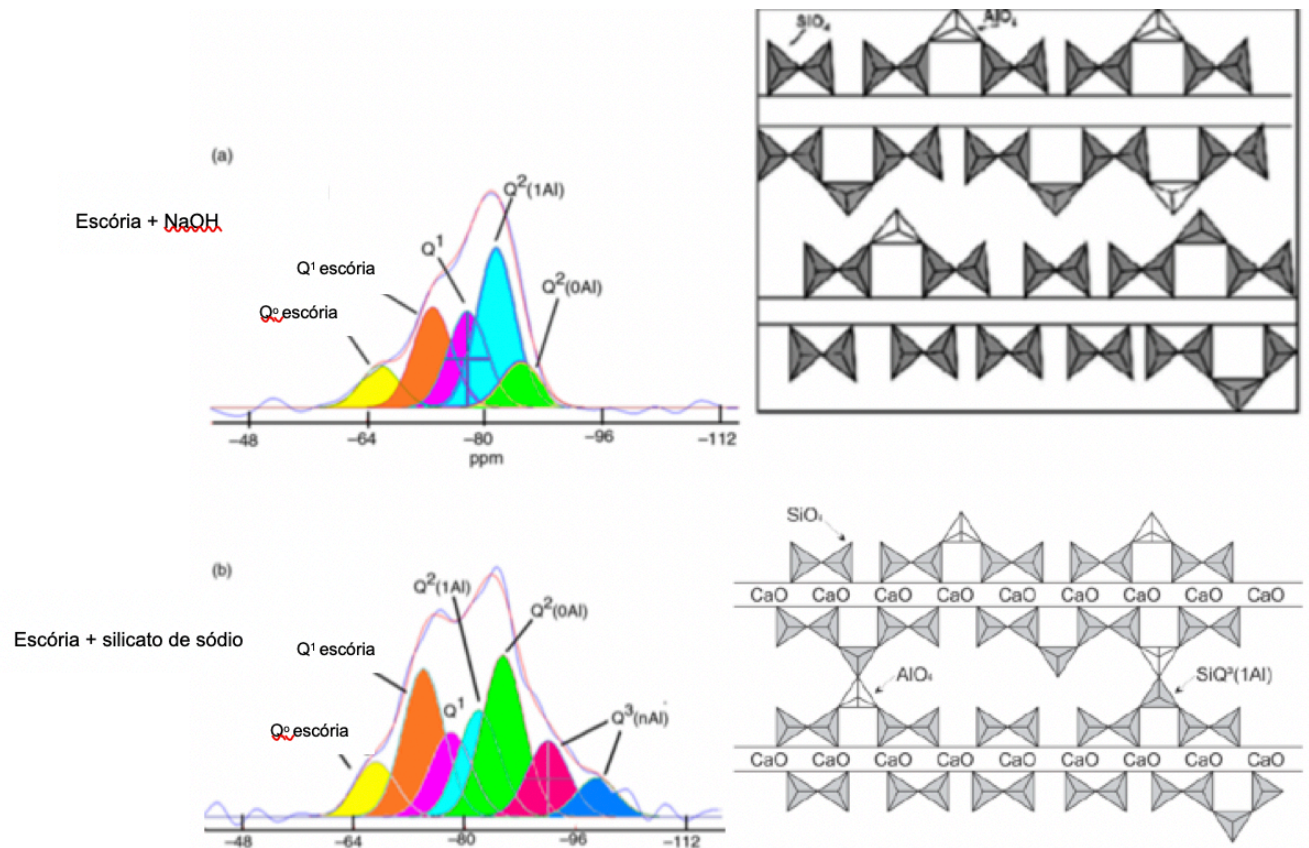


Figura 7: Modelo estrutural para C-S-H contendo Al, obtido por NMR-MAS: (a) cadeias lineares de C-(A)-S-H; (b) cadeias lineares com ramificação ocasional, formando C-A-S-H (adaptado de PALOMO et al., 2014).

### 2.3.2. Sílico-aluminato de sódio hidratado (N-A-S-H)

As estruturas formadas em sistemas *low calcium* são significativamente distintas das formadas nos sistemas híbridos ou *high calcium*. O gel N-A-S-H (Figura 8) é caracterizado como uma estrutura tridimensional (3D) de cadeias policondensadas. O silício é encontrado em diversas formas, com predominância  $Q^4$  e  $nAl$  ( $n = 0, 1, 2, 3$  ou  $4$ ).

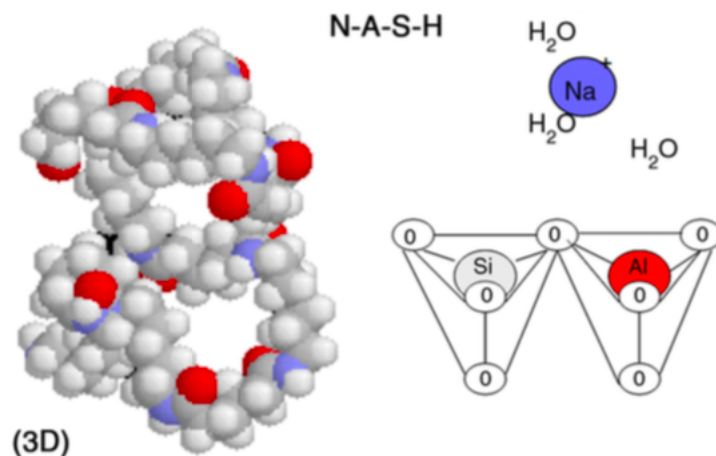


Figura 8: Modelo de estrutura tridimensional N-A-S-H (DUXSON, 2006).

Em meio alcalino, os aluminossilicatos formam monômeros de silício e alumina. Esses interagem entre si para formar dímeros, que reagem com outros monômeros para formar trímeros e, posteriormente, polímeros. O crescimento destes coloides é resultado da maturação de Ostwald. Este fenômeno descrito pelo cientista vencedor do Prêmio Nobel de Química de 1909, Wilhelm Ostwald, por volta dos anos 1900, versa sobre a mudança de estruturas não homogêneas em soluções sólidas ou sólidos coloidais, e envolve realocação de matéria, ou seja, pequenos cristais ou pequenas estruturas coloidais se dissolvem e se reposicionam em cristais maiores ou grandes coloides.

Em soluções concentradas, o resultado é a formação do gel N-A-S-H, em que os oligômeros na fase aquosa se condensam em grandes redes. A água consumida nominalmente, durante a dissolução, é liberada no processo. A água constitui o meio de reação, sendo encontrada nos poros do gel. Esse tipo de estrutura de gel é comumente referido como bifásico, tendo as fases: aglutinante de aluminossilicatos e água (SHI *et al.*, 2011).

Segundo Palomo *et al.* (2014), quando a solução atinge a saturação, um gel N-A-S-H metaestável rico em alumínio precipita (gel 1). Sua formação é explicada pela alta concentração de íons  $\text{Al}^{3+}$  no meio alcalino nos estágios iniciais (primeiros minutos até as primeiras horas), pois o Al reativo se dissolve mais rapidamente do que o silício. Isto ocorre porque as ligações Al-O são mais fracas do que as Si-O. O aumento da quantidade de silício e, posteriormente, a alteração na proporção do N-A-S-H dá origem ao gel 2, como mostra a Figura 9.

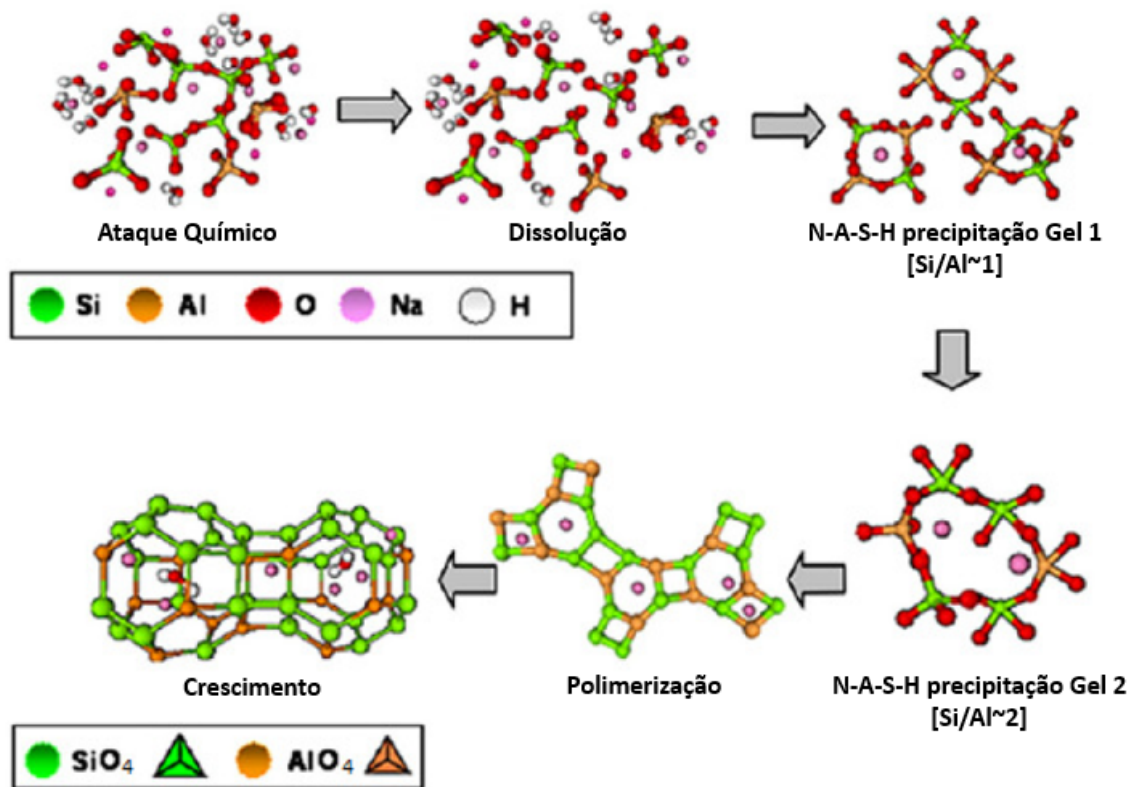


Figura 9: Modelo proposto para a formação do gel N-A-S-H (adaptado de SHI *et al.*, 2011).

Os materiais denominados geopolímeros (Davidovits, 1988) são um subgrupo do sistema *low calcium*, com características específicas. Apesar de muitas vezes apresentarem materiais precursores e ativadores semelhantes, algumas questões sobre a coordenação proposta por Swaddle e Engelhardt (Figuras 6 e 7) precisam ser estudadas.

Pandini (2019) descreve que o produto das reações de álcali-ativação, que não apresenta estrutura coordenada tetraédrica com silício e, pelo menos, duas ligações com o alumínio, formando uma estrutura zeolítica, não pode ser classificado como geopolímero. Em outras palavras, o silício no gel deve apresentar coordenação tetraédrica do tipo  $Q^4(2Al)$  e  $Q^4(3Al)$ .

Os geopolímeros são sintetizados pela ativação de aluminossilicatos por meio de precursores, hidrólise de  $Al^{3+}$  e  $Si^{4+}$  e policondensação de  $[SiO_4]$  e  $[AlO_4]^-$  tetraédricos em soluções alcalinas com silicato alcalino ou carbonato alcalino, sob temperatura ambiente ou não (20 a 90°C) (CUI *et al.*, 2019).

Davidovits (1991) afirma que para a classificação como geopolímeros são necessárias três unidades de construção oligoméricas lineares, chamadas

polissialatos (Figura 10). O termo sialato é uma abreviação de silício-oxo-aluminato, e é usado para descrever a ligação de silício e alumínio por meio de pontes de oxigênio (DUXSON, 2006).

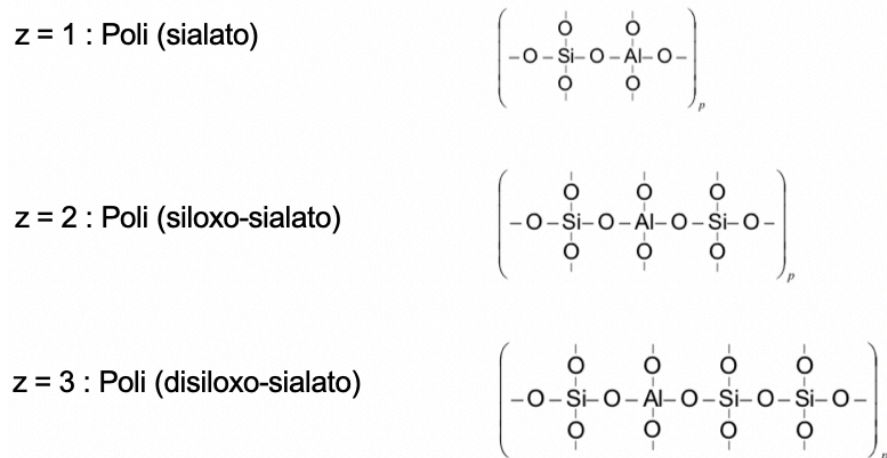


Figura 10: Estrutura das cadeias geopoliméricas (adaptado de DUXSON, 2006).

A Figura 11 mostra o modelo proposto por Dias e Thamaturgo (2005) do poli(siloxo-sialato) dos geopolímeros.

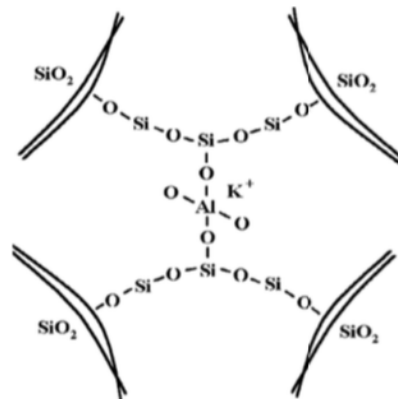


Figura 11 - Cimento geopolimérico do tipo poli(siloxo-sialato) (DIAS e THAUMATURGO, 2005).

## 2.4. Trabalhos relacionados

Macioski (2017) ativou alcalinamente pó de blocos cerâmicos com cal hidratada para produção de pastas, tendo como motivação a incorporação de

resíduos cerâmicos da Construção Civil. Foi utilizada cal hidratada tipo CH-III como ativador e dois precursores diferentes: argila calcinada em laboratório e tijolo moído.

No estudo dos tempos de calcinação e do grau de cristalinidade, a argila foi queimada a 800, 900 e 1000°C, com resfriamento lento e rápido. Foram confeccionados corpos de prova com tijolo moído para cinco diferentes dosagens, em que se variou a relação  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  de 0,5 a 5,0. Foram estabelecidas três condições de cura: ambiente de laboratório (23°C), térmica a 60°C durante 24h e 48h a 60°C, sendo todas as pastas moldadas sob condições ambiente de laboratório ( $T = 23^\circ\text{C}$  e  $\text{UR}=60\%$ ).

O melhor desempenho mecânico foi obtido com a composição  $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 2,75$  na segunda condição de cura. O tijolo moído apresentou teor de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  de 82,6%. Não foi possível identificar alterações no grau de cristalinidade entre as amostras calcinadas em forno mufla, tanto para resfriamento lento quanto rápido. O pesquisador ainda ressaltou que a relação molar exerce grande influência no desempenho mecânico dos produtos finais e na formação dos compostos hidratados. As diferentes técnicas analíticas utilizadas identificaram a formação de produtos hidratados, não sendo possível comprovar a formação de estruturas geopoliméricas.

Murta (2008) estudou argamassas de metacaulim (MC) e resíduo de tijolo moído (RTM) álcali-ativados por cal hidratada (CH) e cal virgem (CV), na busca por aglomerantes alternativos ao cimento Portland. A relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  variou de 0,5 a 2,0, mantendo a consistência padrão em  $225 \pm 10$  mm. O teor de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  no MC foi de 93,52% e de 82,02% no RTM. As dosagens seguiram a proporção 1 : 3:  $0,85 \pm 0,06$  (ativador : areia : relação água/sólidos). O maior valor de resistência à compressão axial aos 28 dias com RTM foi obtido para a ativação com CV e relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,50$  ( $f_{ck} = 6,9$  MPa). Já com MC, o melhor desempenho foi para a relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,75$  ( $f_{ck} = 19,5$  MPa), também com CV como ativador. A diferença de resistência mecânica entre as dosagens foi atribuída, preponderantemente, ao grau de cristalinidade dos precursores. O RTM apresentou elevada cristalinidade e, conseqüentemente, menor reatividade, levando a menores resistências mecânicas devido à ausência de produtos estáveis como, por exemplo, silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

Dias e Silva (2019) estudaram a produção de argamassas geopoliméricas de metacaulim ativadas com KOH e NaOH. As argamassas sem silicatos fortalecem o viés ecológico dos produtos finais obtidos, haja vista o menor impacto ambiental para a fabricação das matérias-primas a serem utilizadas. O precursor continha  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 92,1\%$ , sendo ativado por uma solução com concentração igual a 10 mol/litro.

Nas argamassas ativadas com NaOH verificou-se a ocorrência de exsudação (migração de água para a superfície superior dos corpos de prova) e de eflorescência (formação de cristais na superfície das argamassas, em função da migração de sais para a superfície dos corpos de prova). Essas patologias não foram observadas nas argamassas ativadas com KOH.

O maior valor de resistência à compressão axial aos 28 dias foi obtido para a ativação com NaOH ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,45$  com  $f_{ck} = 7,5$  MPa). Já com KOH, a argamassa com  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,85$  foi a que apresentou maior resistência mecânica ( $f_{ck} = 11,3$  MPa). Verificou-se, também, que as soluções ativadoras de NaOH eram muito mais viscosas do que as de KOH, mesmo para relações água/sólidos semelhantes. A ocorrência de eflorescência nos geopolímeros com NaOH inviabilizam seu uso na Construção Civil. Ressaltou-se, por fim, que a resistência à compressão das argamassas geopoliméricas com NaOH aumentou com a diminuição das relações  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  e água/sólidos.

Sore *et al.* (2020) analisaram as propriedades mineralógicas, microestruturais, físicas e mecânicas de geopolímeros ativados por soluções de NaOH e KOH com concentração igual a 12 mol/litro. Os precursores utilizados foram: metacaulim (MC) e cinza da casca do arroz (CCA). Foram concebidas seis diferentes misturas (100% MC e NaOH; 95% MC + 5% CCA e NaOH; 90% MC + 10% CCA e NaOH; 100% MC e KOH; 95% MC + 5% CCA e KOH; 90% MC + 10% CCA e KOH), curadas durante 7 dias a  $30 \pm 5^\circ\text{C}$  e, posteriormente, por mais 7 dias a  $60^\circ\text{C}$ . A relação solução alcalina/massa sólida das pastas foram de 0,7 e 0,8.

O difratograma de raios X das pastas ativadas com NaOH mostraram a formação de zeólita A, faujasita e hidrosodalita, sendo que a zeólita A estava presente somente nas amostras sem CCA, enquanto que o grau de cristalinidade da faujasita foi maior na presença de CCA. A hidrosodalita, ao contrário da faujasita, apresentou picos de cristalinidade que foram diminuindo gradativamente em função

da adição da CCA. Já os difratogramas dos geopolímeros com KOH mostraram, além de quartzo, zeólita F como mineral cristalino. A presença da zeólita F foi favorecida pela adição da CCA, especialmente para a dosagem com 10%.

Os resultados de infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR*) mostraram ligações do tipo O-C-O típicas de carbonato de sódio ou de potássio na banda 1439 ou 1384  $\text{cm}^{-1}$ , além de Si-O-M (sendo  $M = \text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$ ) na banda 955  $\text{cm}^{-1}$ , que caracterizam as zeólitas. As diferenças principais entre os geopolímeros ativados com KOH e NaOH foram encontradas nas bandas 734, 704, 681 e 663  $\text{cm}^{-1}$ , as quais foram, respectivamente, associadas às ligações Si-O-Al, Si-O-Si e Si-O.

Já a análise termodiferencial (*DTA*) mostrou similaridade entre os produtos obtidos com os diferentes ativadores utilizados. Foram registradas decomposições a 170 e 380°C na pasta com NaOH e a 170 e 400°C na com KOH. Por volta de 575°C foi verificada reação endotérmica correspondente à transformação isomórfica do quartzo ( $\alpha \rightarrow \beta$ ). Também foram relatadas reações exotérmicas a 706, 822 e 862°C, associadas à ocorrência de recristalizações. As maiores resistências à compressão axial foram registradas para as pastas com NaOH e 5% de CCA (25,2 MPa).

Cui *et al.* (2019) estudaram os efeitos da relação  $n(\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}})$  no processo de geopolimerização e na microestrutura de geopolímeros à base de cinza volante. O precursor possuía 85,84% de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , com  $D_{50} = 1,67 \mu\text{m}$ . O hidróxido de sódio granulado (96% de pureza, em massa) + silicato de sódio (módulo 2:4,  $\text{Na}_2\text{O} = 13,7\%$  e  $\text{SiO}_2 = 32,1\%$ ) foram usados como ativadores. Foram utilizadas as técnicas de calorimetria, DRX, *FTIR*, MEV, TG e porosimetria em cinco amostras diferenciadas com relação à quantidade de água, elevando-se a relação  $n(\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}})$  de 13 para 17.

Nos resultados da calorimetria, independentemente da relação  $n(\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}})$ , a quantidade de picos não se altera, ou seja, indicou que o processo de geopolimerização não se modificou significativamente. Em função da solução-tampão de silicato de sódio e o hidróxido de sódio, o aumento da quantidade de água, para certo intervalo, não alterou o pH no sistema, mas acelerou a dissolução das partículas de cinza volante. Também foi descrito que o aumento da quantidade de água é capaz de inibir o processo de polimerização; por isso, um dos picos

apresentou diminuição na liberação do calor quando a relação  $n(\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}})$  aumentou.

O *FTIR* indicou que, com o crescimento da banda, em razão do aumento da relação  $n(\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}})$ , os géis geopoliméricos possuíam mais hidroxilas na superfície ligada ao hidrogênio, ou seja, a maior quantidade de água favoreceu a dissolução da cinza volante.

Também foi observado aumento do número e do tamanho de poros nos produtos finais em função da maior quantidade de água. O aumento do número de poros favoreceu a difusão de íons alcalinos nos produtos formados e a cinza volante que não reagiu inicialmente foi sendo dissolvida continuamente por estes álcalis, aumentando, assim, o grau de geopolimerização.

Já a análise por TG mostrou maior perda de massa para as maiores relações  $n(\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}})$ . Concluíram, por meio das curvas de liberação de calor, que a reatividade dos geopolímeros à base de cinza volante aumentou de 4,9 para 5,6% com o aumento da quantidade de água. Todas as amostras tiveram perda de massa de aproximadamente 12%, quando aquecidos a 275°C, o que corresponde a 75% da perda de massa total.

Mu *et al.* (2017) investigaram o papel da relação água/sólidos (a/s) em geopolímeros à base de metacaulim ativado com silicato de sódio e hidróxido de sódio. O precursor possuía 94% de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , com 90% das partículas menores do que 73,1  $\mu\text{m}$ , tamanho de partícula médio de 3,27  $\mu\text{m}$  e área específica superficial de 8.280  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Diferentes relações água/sólidos foram estudadas (0,8 a 1,1) e a concentração molar da solução ativadora alcalina foi mantida constante em 12,5 mol/litro. Foram avaliados: viscosidade, tempo de pega, resistência à tração direta e ao arrancamento, retração autógena e por secagem e ataque por cloretos, sendo, também, utilizadas técnicas de *FTIR*, porosimetria, MEV e calorimetria.

A resistência à tração direta aumentou e, posteriormente, diminuiu com o aumento da relação a/s. Esse efeito foi justificado por dois fenômenos: a) baixa relação a/s resulta em diminuição da trabalhabilidade, o que aumenta a viscosidade da pasta fresca e inibe a molhagem e a reação entre as matérias-primas, de modo a diminuir a resistência mecânica do produto final; b) já a elevada relação a/s conduz à baixa concentração de álcalis, o que significa diminuição da quantidade de reagentes envolvidos na dissolução, hidrólise e policondensação das matérias-



primas durante o processo de geopolimerização, diminuindo, assim, a resistência mecânica do produto final.

Os resultados de *FTIR* mostraram que o aumento da relação a/s diminuiu o grau de policondensação dos geopolímeros em idades precoces (até 3 dias). No entanto, o grau de geopolimerização aumentou aos 28 dias com o aumento da relação a/s. Assim, concluiu-se que o papel da água na geopolimerização e trabalhabilidade dos geopolímeros depende do parâmetro tempo.

Riahi *et al.* (2020) estudaram o efeito de diferentes proporções entre os constituintes e das partículas de areia na microestrutura e propriedades mecânicas de geopolímeros à base de metacaulim. Um precursor com teor de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  de 98% foi ativado por uma solução de NaOH com concentração igual a 10 mol/litro. Foi realizada a incorporação de areia silicosa com 98% de pureza passada na peneira #100 (abertura de 0,150 mm). Um total de 144 dosagens foram concebidas variando as razões  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ . Três tipos cura foram utilizadas: ambiente (atmosfera seca a 32°C; 45% de umidade relativa, durante 7 dias) e estufa (atmosfera úmida a 50°C e 75°C, 90% de umidade relativa, durante 24h). Posteriormente os corpos de prova eram desmoldados e armazenados à temperatura ambiente em sacos de polietileno vedados até a data de ruptura.

A proporção ideal entre os constituintes foi  $3 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 3,5$ ;  $0,9 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1,0$ ;  $10,0 < \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} < 12,5$ . Diante da variedade de dosagens avaliadas, a mistura com proporções  $3,25 \cdot \text{SiO}_2 - 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0,9 \cdot \text{Na}_2\text{O} - 11,25 \cdot \text{H}_2\text{O}$  foi eleita como ideal para o estudo comparativo com o cimento Portland.

A maior resistência à compressão axial ( $f_{ck} = 66$  MPa), aos 7 dias, foi da dosagem com 30% de areia de sílica. Já a menor resistência mecânica foi devida à formação de uma estrutura fraca e porosa, quando pouco silicato solúvel estava presente na solução ativadora para otimizar o processo de geopolimerização.

Concluíram, também, que a viscosidade da pasta e a quantidade de água de mistura devem ser as menores possíveis, porque somente uma baixa quantidade da água de mistura permanece na rede geopolimérica como água intersticial, enquanto um excesso considerável de água não ligada ou livre pode evaporar e formar grandes vazios no produto final.

Khan *et al.* (2015) estudaram os efeitos da relação Na/Al e água/sólidos em geopolímeros sem silicato de sódio, tendo como variáveis a relação Na/Al e relação

sólidos/líquidos. Foi utilizada cinza volante com  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 63,9%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  igual a 12,5% e  $\text{CaO}$  igual a 11,1%. Doze dosagens com relação Si/Al iguais foram feitas, variando-se as relações Na/Al de 0,6 a 1,2 e água/sólidos de 0,3 a 0,36, sendo o hidróxido de sódio utilizado como ativador.

O resultado de *FTIR* mostrou um pico em  $990\text{ cm}^{-1}$ , indicando a ocorrência de geopolimerização. A variação do pico de  $1100\text{ cm}^{-1}$  para  $990\text{ cm}^{-1}$  indicou um sistema geopolimérico com moderada presença de silicato. Também pôde ser observado em  $1103\text{ cm}^{-1}$  que a maioria das ligações Si-O-T (sendo T = Si e/ou Al) são do tipo siloxano (Si-O-Si). Picos em  $1100$  e  $994\text{ cm}^{-1}$  indicaram a presença simultânea de cinza volante e geopolímeros nas amostras. O *FTIR* mostrou que o teor de produtos geopolimerizados estava entre 50 e 70%, resultado esse semelhante ao obtido por ataque ácido (HCl). Essa baixa taxa de geopolimerização foi associada à presença de fases cristalinas na cinza volante, como quartzo e mulita (presença confirmada no ensaio de DRX).

Os produtos obtidos apresentaram boa estabilidade térmica até  $800^\circ\text{C}$ , com perda de massa entre 11 e 12%, principalmente, em função da desidroxilação. As relações Na/Al e água/sólidos não mostraram efeito significativo nas propriedades térmicas dos geopolímeros. Já a análise microestrutural revelou que o geopolímero era mesoporoso e o tamanho dos poros variaram em função das quantidades de álcalis e água utilizadas nas dosagens. Compostos fibrosos do tipo zeólitos também foram observados após a geopolimerização.

Verificou-se, também, que a quantidade de água alterou significativamente a resistência ao arrancamento, o tempo de endurecimento e a microestrutura. O estudo conclui que os geopolímeros sem silicato de sódio com relação água/sólidos igual a 0,33 e relação molar Na/Al entre 0,8 e 1,2 podem ser utilizados como material de revestimento, pois possuem boa aderência, elevadas estabilidade e durabilidade térmicas.

Os trabalhos apresentados na presente revisão bibliográfica possuem temas alinhados com os objetivos dessa dissertação. Macioski (2017) e Murta (2008) utilizaram RTM em suas pesquisas, porém ativadores e concentrações molares diferentes. Dias e Silva (2019) utilizaram somente metacaulim, sem alusão ao uso de RTM. Já Sore *et al.* (2020) utilizaram cinza da casca do arroz como resíduo precursor. Cui *et al.* (2019) e Khan *et al.* (2015) utilizaram mesmo ativador, porém

precursores diferentes. Mu *et al.* (2017) e Riahi *et al.* (2020) usaram metacaulim, porém sem fazer alusão a diferentes faixas de concentração molar das soluções ativadoras.

Ante o exposto, verifica-se que o presente estudo é inédito e inovador, já que utiliza o RTM álcali-ativado por NaOH. Ressalta-se, ainda, que a ampla faixa de concentração molar das soluções ativadoras do presente estudo oferece a possibilidade de comparação dos resultados obtidos no programa experimental com dados da literatura nacional e internacional, alguns deles apresentados na revisão bibliográfica realizada.

### **3. PROGRAMA EXPERIMENTAL**

O programa experimental foi dividido em quatro partes, a saber:

- caracterização e beneficiamento do resíduo de tijolo;
- caracterização do metacaulim;
- estudo de dosagem com resíduo de tijolo moído (RTM) e metacaulim;
- confecção dos corpos de prova;
- ensaios mecânicos e uso de técnicas analíticas.

A maioria dos ensaios foi conduzida nos Laboratórios de Engenharia Civil (LECIV) e de Materiais Avançados (LAMAV), ambos da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), na cidade de Campos dos Goytacazes-RJ.

#### **3.1. Materiais**

Para confecção das argamassas foram utilizados RTM, metacaulim, areia e solução ativadora alcalina de NaOH.

##### **3.1.1. Resíduo de tijolo moído (RTM)**

O uso de material cerâmico na construção civil é difundido há milênios e em diversas partes do mundo. Com o passar dos anos os processos produtivos foram otimizados, visando diminuição de custo e aumento na produção. Nas operações de transporte, empilhamento e armazenamento de blocos/telhas é usual a perda de uma parcela significativa do que é produzido. Esse resíduo inicial, composto por fragmentos e lascas, é denominado chamote. O beneficiamento subsequente é a britagem, objetivando diminuição das partículas para, posteriormente, a moagem, em que diversos equipamentos podem ser empregados, tais como moinho de bolas ou de facas.

O resíduo de tijolo britado (RTB) foi coletado na indústria Arte Cerâmica Sardinha, no município de Campos dos Goytacazes-RJ. Esses fragmentos provenientes da quebra de peças durante a produção e/ou transporte são denominados de chamote.

O resíduo de tijolo coletado foi ensacado e destinado ao LECIV. Para diminuir o tamanho das partículas, foi utilizado um moinho de bolas da marca Sonnex (Figura 12) com capacidade de 50 litros e velocidade de 30 rpm, com 1.145 esferas de aço de diferentes diâmetros, sendo 800 de  $\phi 20\text{mm}$ , 100 de  $\phi 25\text{ mm}$ , 225 de  $\phi 30\text{ mm}$  e 20 de  $\phi 38\text{ mm}$ .

Murta (2008) usou resíduo de tijolo coletado na mesma região e utilizou esse mesmo equipamento para moagem. Ele estudou tempos de moagem de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 horas. Não foi possível verificar diferença significativa entre os tempos de 1,0, 1,5 e 2,0 horas, mostrando a inviabilidade econômica em se utilizar tempos superiores a 1,0 hora tendo como parâmetro a granulometria. Logo, neste estudo o resíduo de tijolo foi seco em estufa a  $100^{\circ}\text{C}$  por 24 horas e moído em bateladas de 4 kg por 1 hora, para posterior quarteamento.



Figura 12: Moinho de bolas da marca Sonnex.

As distribuições granulométricas do resíduo de tijolo britado (RTB) e do moído (RTM) (Figura 13) foram obtidas por meio do ensaio de granulometria por difração a laser no Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) da UENF.

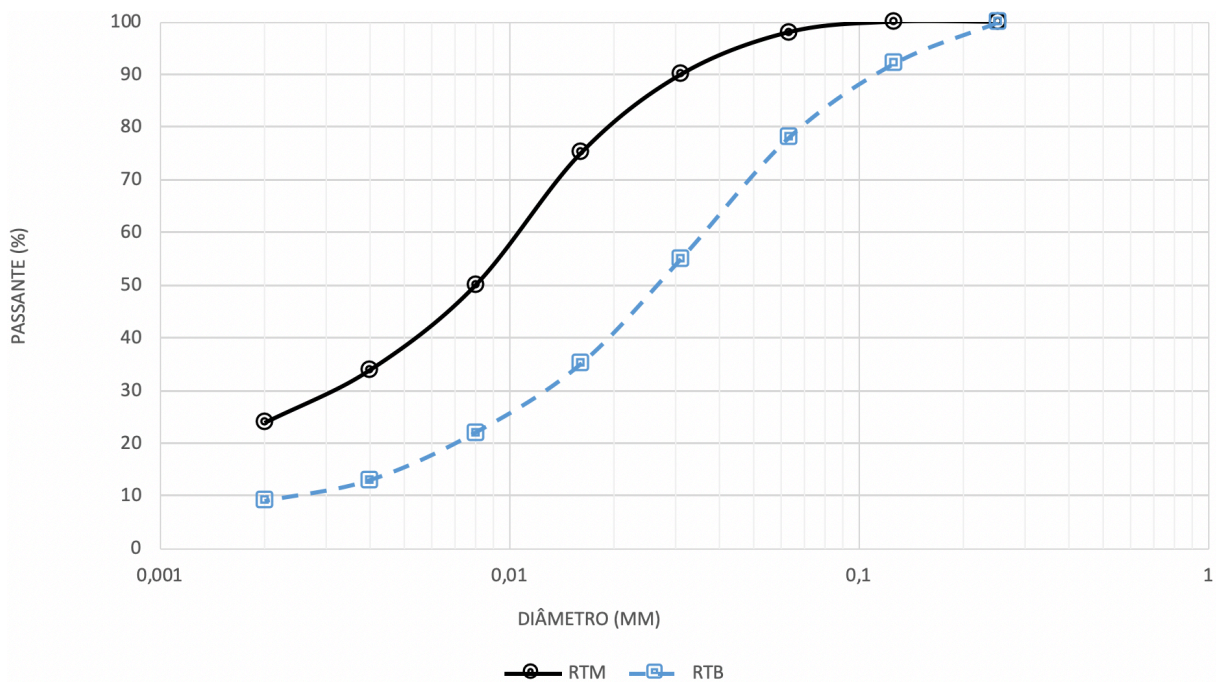


Figura 13: Granulometria a laser do resíduo de tijolo britado (RTB) e moído (RTM).

A massa específica real do RTM foi determinada utilizando-se um frasco de Le Chatelier de 250 ml e querosene (Figura 14). O resultado obtido foi de  $2,75 \text{ g/cm}^3$ .



Figura 14: Ensaio para determinação da massa específica real do RTM.

A composição química qualitativa/quantitativa foi obtida por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX), em um equipamento da marca Shimadzu modelo EDX-720 do LECIV (Figura 15), com tubo de 3 kW e alvo

de ródio. É possível verificar, por meio da análise da Tabela 3, a predominância de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que correspondem a 93,9% da composição do RTM.



Figura 15: Equipamento de raios X por energia dispersiva (EDX).

Tabela 3: Composição química quantitativa do RTM.

<b>Óxido</b>	<b>RTM (%)</b>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	36,98
$\text{SiO}_2$	47,61
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	9,30
$\text{SO}_3$	1,47
$\text{TiO}_3$	1,51
$\text{K}_2\text{O}$	2,27
$\text{MnO}$	0,07
$\text{CaO}$	0,61
Outros	0,17

A relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  do RTM é de 1,3. Esta relação, conforme descrito no capítulo 2.3, é importante para a forma molecular do N-A-S-H, pois informa a disponibilidade de átomos para criar conformações  $\text{Q}^n(\text{mAl})$ .

O ensaio de difração de raios X foi adotado para determinação de fases cristalinas no RTM, utilizando-se um difratômetro modelo Miniflex 600 da marca Rigaku do LECIV (Figura 16), com tensão de 40 kV, 15mA, radiação de  $\text{Cu-K}\alpha$  com passo  $2\theta = 0,02^\circ$  e velocidade de varredura de  $10^\circ/\text{minuto}$ , para a faixa de 8 a  $70^\circ$ .



Figura 16: Difratorômetro de raios X.

Observa-se no difratograma da Figura 17 que o RTM apresenta picos de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), caulinita [ $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ ], muscovita [ $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_4$ ] e anatásio ( $\text{TiO}_2$ ). O ensaio mostra elevada cristalinidade, o que sugere baixa reatividade do material. Os resultados são coerentes aos obtidos por Murta (2008).

Soares (2020) relata a importância da identificação dos aluminossilicatos para a produção de geopolímeros, devido à sua elevada taxa de dissolução em ambiente alcalino. A ausência de frações amorfas tende a afetar negativamente as propriedades mecânicas dos cimentos álcali-ativados (CAT's).

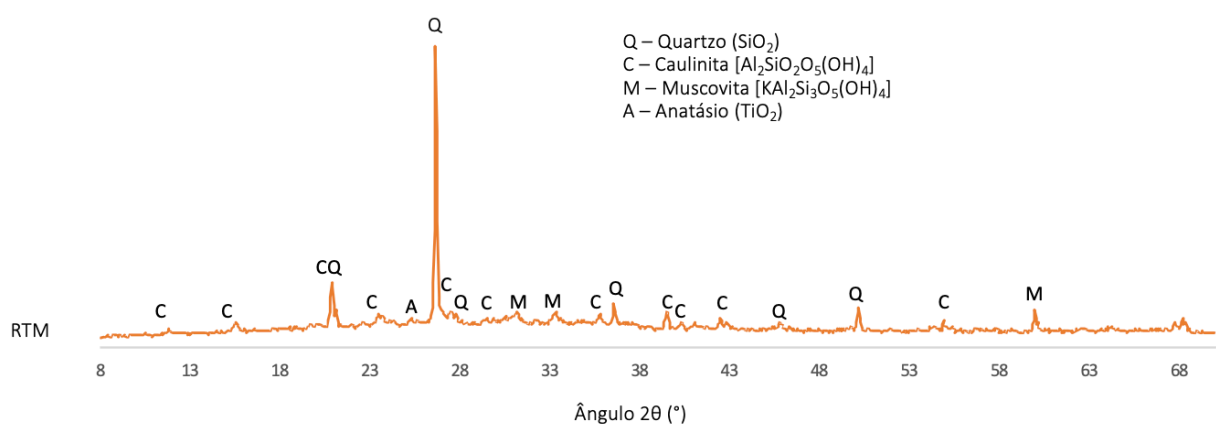


Figura 17: Difração de raios X do RTM.

A análise termogravimétrica (TGA) e sua diferencial (DTG) foram realizadas em um equipamento modelo TGA Q5000 da marca TA Instruments do LAMAV (Figura 18) e possibilita análises da variação de massa de uma amostra em função



da temperatura e do tempo. Foi utilizada atmosfera de oxigênio, taxa de aquecimento de 15°C/min e temperatura máxima de 950°C. Resultados obtidos foram semelhantes aos encontrados por Murta (2008) e Macioski (2017).



Figura 18: Equipamento para ensaio termogravimétrico.

Os resultados do ensaio (Figura 19) mostram perda total de massa de 2,14%. Os picos (1) e (2) estão associados à liberação da água adsorvida, como descrito por Funahashi (2018) e Macioski (2017). O ponto (3), a 384,7°C, está associado ao rearranjo estrutural da muscovita  $[KAl_2Si_3O_5(OH)_4]$ . A 566,5°C, ponto (4), tem-se a desidroxilação, segundo as considerações de Khan (2015) e Macioski (2017).

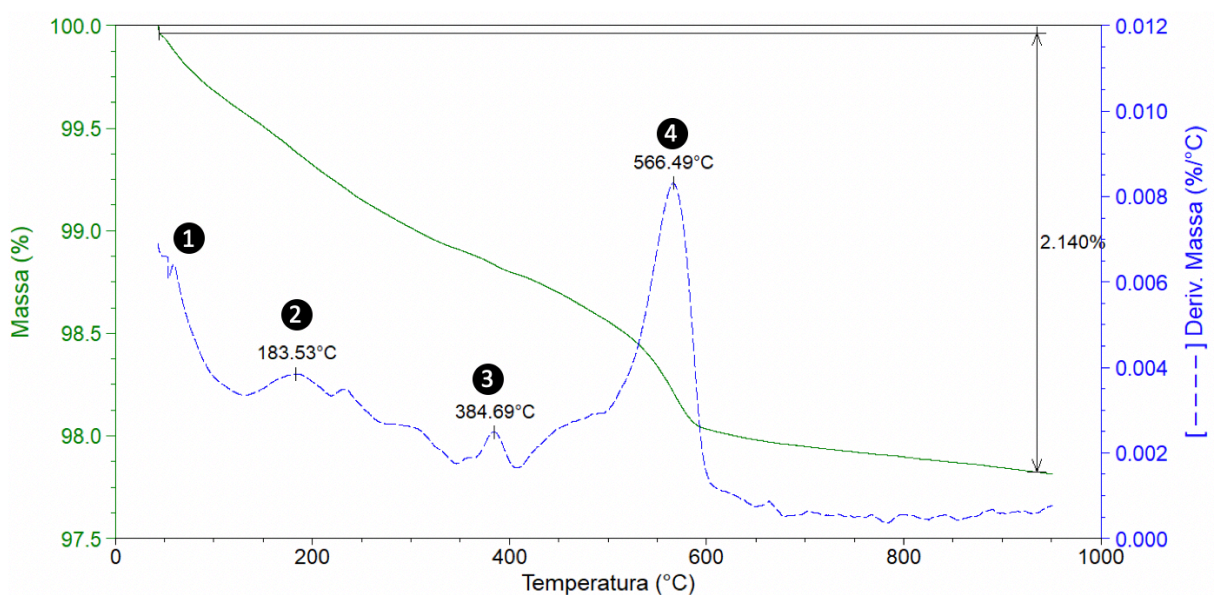


Figura 19: Curvas de TGA e DTG do RTM.

O índice de atividade pozolânica (IAP) do RTM foi determinado de acordo com a NBR 5752 (ABNT, 2014), reatividade com o cimento Portland, e de acordo com a NBR 5751 (ABNT, 2015), reatividade com a cal. Em ambas as normas o procedimento consiste na moldagem de corpos de prova cilíndricos com dimensões de  $\phi 50$  mm x 100 mm. As normas diferem em relação ao tempo e ao tipo de cura. Com o cimento Portland, o ensaio deve ser feito com 28 dias de cura submersa. Já com a cal, o ensaio dura 7 dias e a cura é parcialmente feita em estufa a  $55 \pm 2^\circ\text{C}$  por  $24 \pm 1$ h.

Segundo a NBR 5752 (ABNT, 2015), caso a consistência da dosagem de referência e da com pozolana não sejam iguais, é preciso corrigir com superplastificante. Para este ensaio foi necessária a adição de 5,3 ml de superplastificante Master Glenium® 51 da empresa BASF na dosagem com RTM. O fabricante descreve que Glenium® 51 é baseado em uma cadeia e éter policarboxílico e atua como dispersante.



(a)



(b)

Figura 20: IAP do RTM com a cal; (a) cura em estufa; (b) corpos de prova.

A Tabela 4 mostra os resultados de resistência à compressão axial nos ensaios de IAP. Pode-se observar que o RTM não apresentou reatividade necessária para ser classificado com pozolana segundo a NBR 5752 (ABNT, 2014). Este resultado é atribuído à natureza química da reação do hidróxido de cálcio  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  com o RTM. A baixa reatividade do RTM também pode ser confirmada

pelo resultado obtido no ensaio de DRX (Figura 17), que mostra sua elevada cristalinidade.

Tabela 4: IAP do RTM com a cal e com o cimento Portland.

<b>f<sub>ck</sub> (MPa) - cal</b>		<b>f<sub>ck</sub> - cimento Portland</b>	
NBR 5752:2014	RTM	NBR 5751:2015	RTM
≥ 6,0	5,5	≥ 90% da referência	14% superior à referência

Em contraste com a natureza química da reação com a cal, a reação com o cimento Portland tem efeitos físicos e químicos. Entre os efeitos físicos destacam-se os efeitos filer, de nucleação heterogênea e de diluição. O ganho de resistência de 14% em relação à referência pode ser explicado pelos dois primeiros efeitos, em função da granulometria do RTM (Figura 13), em que a parcela que não reagiu quimicamente permanece como material de preenchimento, e efeito a nucleação heterogênea, que pode ter contribuído para a melhoria da hidratação e, portanto, para aumento da resistência mecânica do material.

### 3.1.2. Metacaulim (MC)

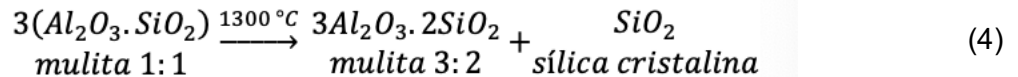
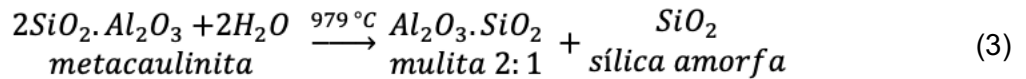
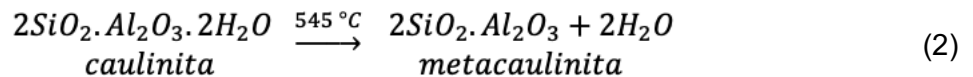
O metacaulim é um material precursor muito utilizado na confecção de cimentos álcali-ativados e geopoliméricos. É vendido como produto industrializado e pode ser encontrado em diversas partes do Brasil e do mundo, ensacado ou a granel.

O metacaulim é um material pozolânico de estrutura desordenada (amorfa) obtido por processo de moagem e ativação térmica do caulim, entre temperaturas de 600 e 850°C. Este material é composto, basicamente, por silicato de alumínio hidratado  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ , que perde íons de hidroxila de sua estrutura cristalina com a calcinação, transformando-se em metacaulim ( $Al_2Si_2O_7$ ), composto constituído, essencialmente, por partículas lamelares com estrutura predominantemente não cristalina e com elevada finura (CUNHA *et al.*, 2010; SOARES, 2020).

Segundo Rocha *et al.*, (2017), a transformação pela perda de água da caulinita proporciona a origem de estruturas amorfas. Se o processo de calcinação continua, a elevação da temperatura provoca recristalização da fase amorfa da

metacaulinita para uma fase cristalina intermediária, chamada de espinélio, até a nucleação da mulita.

Macioski (2017) descreve que nas argilas cauliníticas a atividade pozolânica ocorre em função da formação da metacaulinita, composto de elevado grau de desordem cristalina e reativo quimicamente, e propõe as Equações 1 a 3 para demonstrar o processo de calcinação e, a temperaturas muito elevadas, a recristalização.



No presente estudo foi utilizado o metacaulim HP<sup>®</sup> ultra da empresa Metacaulim do Brasil S/A, comercializado em sacos de 20 kg. Sua distribuição granulométrica (Figura 20) foi obtida por granulometria por difração a laser no Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) da UENF.

A massa específica real do metacaulim também foi calculada por meio do uso do frasco de Le Chatelier com procedimento idêntico ao do RTM. O resultado obtido foi de 2,57 g/cm<sup>3</sup>.

A moagem do RTB proporcionou a aproximação das curvas granulométricas do RTM e do MC (Figura 21). Utilizar materiais com granulometrias próximas possibilita minimizar a influência de diversas variáveis quando da comparação dos resultados obtidos no programa experimental.

Verifica-se a composição química do MC (Tabela 5), obtida por EDX, é de 95,6% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, valor 1,75% maior do que no RTM.

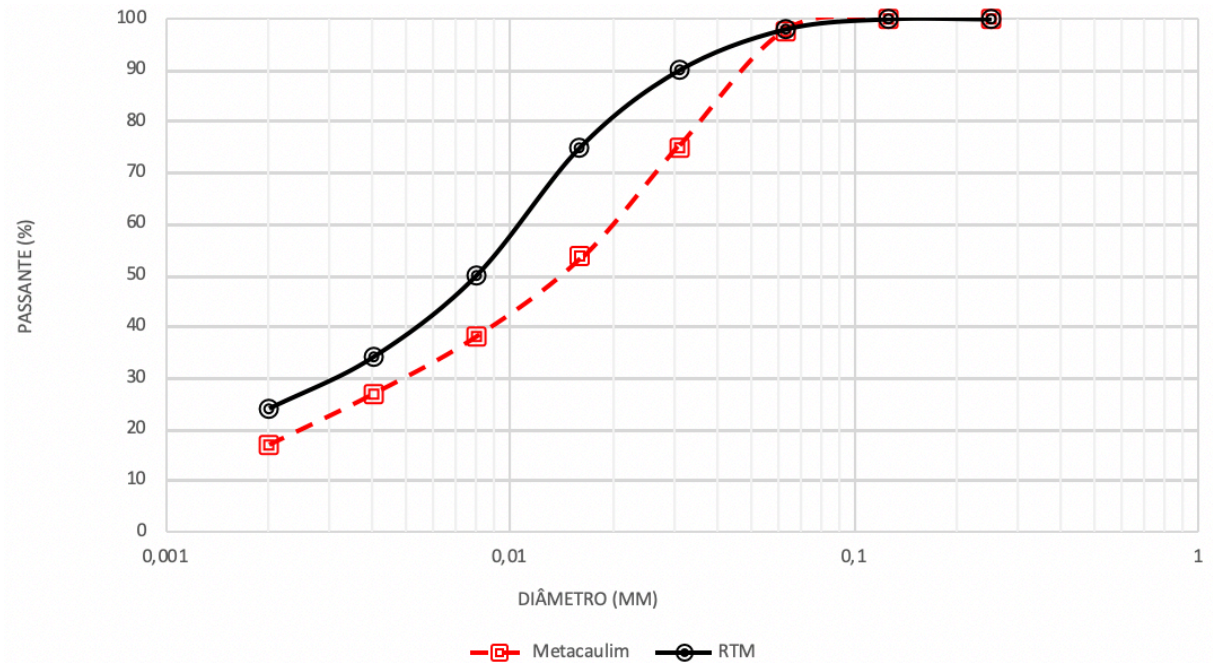


Figura 21: Granulometria a laser do MC e do RTM.

Tabela 5: Composição química quantitativa do MC.

Óxido	MC (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46,75
SiO <sub>2</sub>	44,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,86
SO <sub>3</sub>	1,43
TiO <sub>3</sub>	1,36
K <sub>2</sub> O	1,21
MnO	0,13
CaO	0,00
Outros	0,23

Comparado ao RTM, o MC possui teor 9,8% maior de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,6% menor de SiO<sub>2</sub> e 4,4% menor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Visualmente é possível notar o maior teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na composição do RTM em relação ao MC devido à coloração avermelhada mais intensa.

A relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  do metacaulim é de 0,94. Esse parâmetro é bem inferior ao descrito por Davidovits (1994), que estabelece a faixa ideal para geopolímeros entre 3,3 a 4,5.

O diagrama ternário mostrado na Figura 22 possibilita a comparação dos materiais usados nesta pesquisa com os de Soares (2020) e Murta (2008).

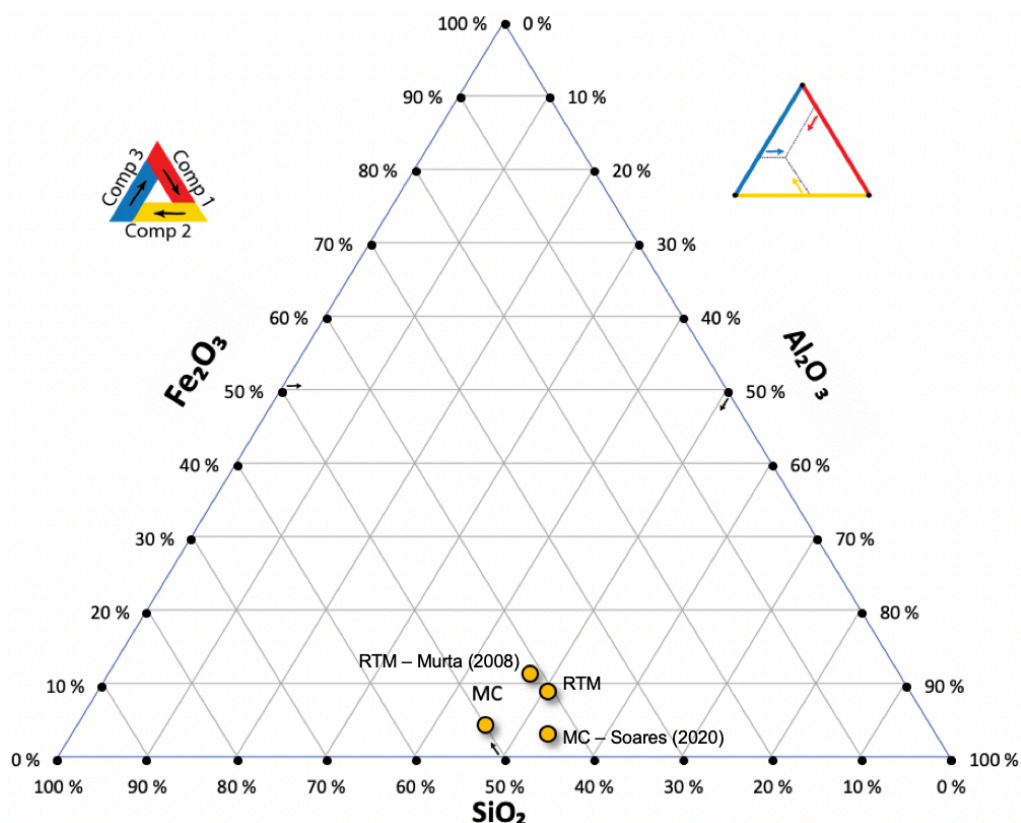


Figura 22: Diagrama ternário comparativo entre o MC e o RTM do presente estudo com aqueles utilizados por Soares (2020) e Murta (2008).

Analisando-se o resultado de *DRX* (Figura 23), observa-se um halo difuso característico de materiais não-cristalinos (amorfo), ou seja, indício de que o MC é reativo. A banda larga de  $2\theta$  entre  $18^\circ$  e  $38^\circ$  indica a presença de material com ordenamento atômico de curto alcance. Assim, os aluminossilicatos amorfos identificados são extremamente importantes para a produção dos geopolímeros, devido à sua elevada taxa de dissolução em ambiente altamente alcalino (SOARES 2020).

Também é possível identificar na Figura 23 picos de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), caulinita [ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ] e muscovita [ $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_4$ ].

Uma comparação entre as Figuras 17 e 22 mostra que o MC é mais vítreo do que o RTM, ou seja, aquele é melhor precursor para CAT's do que este em função da maior reatividade.

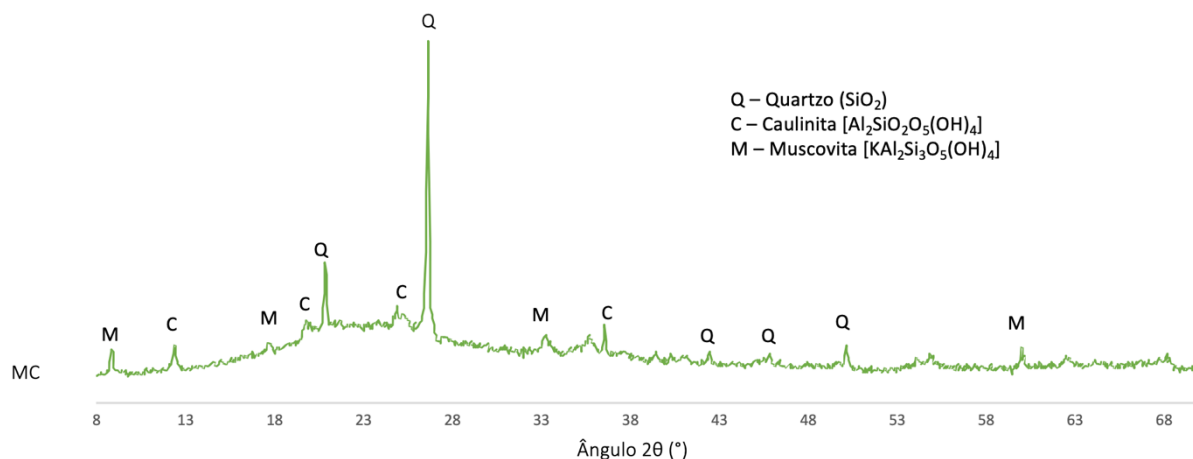


Figura 23: Difração de raios X do MC.

De acordo com a Figura 24, o MC teve perda ao fogo de 10,3%. O picos em 51,97 e 82,61°C (1) estão relacionados à perda de água adsorvida. Em (2) tem-se a perda de água absorvida, livre ou capilar. Em 570°C, no ponto (3), tem-se a desidroxilação da caunita remanescente, conforme descrito por Funahashi (2018) e Dias e Silva (2019). O pequeno pico descrito em (4), a 700°C, pode ser atribuído à transição do tipo ordem-desordem semelhante a devitrificação. Já a 800°C, no ponto (5), tem-se a recristalização dos minerais, assim como mencionado por Funahashi (2018).

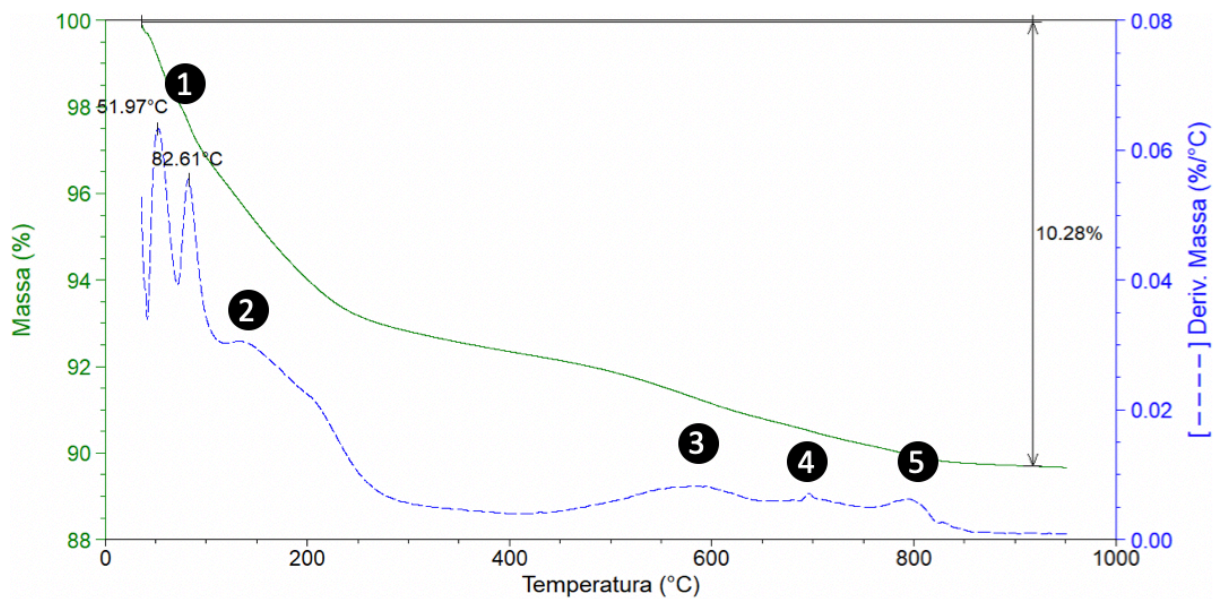


Figura 24: Curvas de TGA e DTG do MC.

A Tabela 6 mostra os resultados de IAP para o MC, explicitando o bom desempenho pozolânico desse material em ambas as normas, resultados corroborados pelo grau de amorfismo (halo difuso) do MC, obtido no ensaio de DRX (Figura 22).

Comparando os resultados das Tabelas 4 e 6 é possível esperar maiores resistências mecânicas das argamassas álcali-ativadas com MC como precursor do que com RTM, como de fato ocorreu, como será mostrado mais adiante. Apesar do RTM ser mais fino do que o MC (Figura 20), o que facilita o processo de álcali-ativação, este é mais reativo do que aquele. Em geral, o fenômeno químico (reatividade em função do grau de amorfismo) se sobrepõe ao efeito físico (maior área específica superficial para reagir e efeito fíler da parcela não reativa).

Tabela 6: IAP do MC com a cal e com o cimento Portland.

<b>f<sub>ck</sub> (MPa) - cal</b>		<b>f<sub>ck</sub> - cimento Portland</b>	
NBR 5752:2014	MC	NBR 5751:2015	MC
≥ 6,0	8,9	≥ 90% da referência	31% superior à referência

### 3.1.3. Areia

Neste estudo foi utilizada areia normal (ABNT NBR 7214, 2015) fornecida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT/SP).



Comercialmente ela é fornecida em sacos de 25 kg em quatro faixas granulométricas, a saber:

- material retido entre as peneiras de abertura nominal de 2,4 mm e 1,2 mm - abertura #16;
- material retido entre as peneiras de abertura nominal de 1,2 mm e 0,6 mm - abertura #30;
- material retido entre as peneiras de abertura nominal de 0,6 mm e 0,3 mm - abertura #50;
- material retido entre as peneiras de abertura nominal de 0,3 mm e 0,15 mm - abertura #100.

As quatro faixas granulométricas foram pesadas em porções iguais e homogeneizadas para serem utilizadas na produção das argamassas, tendo sua massa específica determinada pelo método de picnometria (Figura 25), cujo valor obtido foi de  $2,64 \text{ g/cm}^3$ .

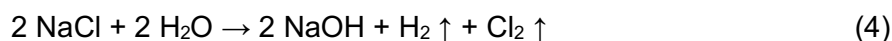


Figura 25: Ensaio de picnometria da areia.

#### 3.1.4. Solução ativadora alcalina

O hidróxido de sódio (NaOH) é altamente solúvel em água e as soluções, fazendo as devidas restrições com relação à concentração molar, são consideradas bases fortes. A produção mundial anual de hidróxido de sódio é da ordem de 60 milhões de toneladas. Com nome comercial de soda cáustica, é universalmente usada como agente de neutralização na indústria química, fabricação de papel *etc.* A soda cáustica contém, em geral, 30% em peso de hidróxido de sódio (VARGEL, 2004).

O hidróxido de sódio pode ser produzido por diversas reações químicas, entre elas o processo cloro-álcali, na qual ocorre a eletrólise de uma solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) com eletrodos inertes, ao mesmo tempo em que é produzido gases hidrogênio e cloro no eletrodo negativo (Equação 4).



Segundo o relatório do comitê técnico da *RILEM (TC 224-AAM, 2014)*, este processo de produção tem importantes impactos ambientais, tanto na emissão de gases de efeito estufa quanto no consumo de energia, bem como no uso de mercúrio, que, às vezes, é utilizado nesse processo. Isso leva à reflexão de que a busca por soluções aos problemas ambientais, como é o caso da ativação alcalina de resíduos, deve levar em consideração o dano que os demais produtos inseridos no processo podem causar. A contaminação pelo metil-mercúrio é, especialmente, grave durante a gravidez, porque esse metal pode afetar o desenvolvimento neural de embriões, além de outras alterações permanentes.

Outra forma de produzir o NaOH é a partir da reação com o hidróxido de cálcio. O carbonato de cálcio é gerado nessa reação como subproduto, mas como esse material contém quantidades significativas de impurezas, como o gesso, possui aplicações limitadas (MATTILA e ZEVENHOVEN, 2014).

No que tange às características físicas e químicas, o NaOH tem tonalidade variando de incolor à branca e, quando na forma de cristal sólido, não apresenta odor. É altamente solúvel em água (109 g/ml), com densidade de 2,1 g/cm<sup>3</sup> a 25°C e não é inflamável. É altamente corrosivo (cáustico), sobretudo ao alumínio, possui pH

altamente alcalino e peso molar de 39,997 g/mol (*U.S. National Library of Medicine*, 2021).

A utilização de hidróxido de sódio como ativador alcalino em CAT's oferece vantagens em relação uso de hidróxido de potássio pelo menor custo e maior disponibilidade do produto. Vale ressaltar que o hidróxido de potássio tem comercialização restrita, com venda controlado pela Polícia Federal do Brasil e pelas Polícias Cíveis Estaduais (BRASIL, 2022).

O hidróxido de sódio comercial, em escamas e com pureza igual a 75,20%, usado no preparo das soluções ativadoras alcalinas foi adquirido na Distribuidora de Produtos Químicos São Lázaro Ltda., na cidade do Rio de Janeiro-RJ.

A massa molecular do NaOH é de 39,997 g/mol, e sua solubilidade é de 1100 g/l.

Tabela 7: Composição qualitativa/quantitativa do NaOH (dados fornecidos pelo fabricante).

Composição química	(%)
NaOH	75,20
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,240
NaCl	0,027
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,003

A água utilizada no preparo das soluções ativadoras alcalinas era proveniente da Concessionária Águas do Paraíba, do município de Campos dos Goytacazes-RJ, sendo previamente destilada em um equipamento modelo Q341-210 da marca Quimis do LECIV.

Foram confeccionadas cinco soluções ativadoras alcalinas com diferentes concentrações molares (Tabela 8).

Tabela 8: Soluções ativadoras alcalinas.

<b>Solução (mol/l)</b>	<b>NaOH (g/l)</b>	<b>Densidade da solução (g/ml)</b>
6	244,88	1,24
8	326,51	1,33
10	408,13	1,41
12,5	510,17	1,51
15	612,20	1,61

## 4. MÉTODOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os ensaios e os resultados obtidos no programa experimental para a caracterização das argamassas álcali-ativadas.

### 4.1. Estado fresco

Foram confeccionadas diferentes argamassas e seu comportamento foi avaliado segundo:

- dosagem;
- consistência (*flow table test*);
- moldagem;
- cura.

#### 4.1.1. Dosagem

Foram estudados três diferentes precursores, cinco concentrações molares de solução ativadora alcalina e três condições de cura (Tabela 9). Ao todo foram feitas 45 moldagens.

Tabela 9: Variáveis de projeto.

Precursor	Concentração molar (mol/litro)	Cura
RTM-100% MC-100% MC+RTM-50%	6,0	Ambiente 60°C 80°C
	8,0	
	10,0	
	12,5	
	15,0	

Foi usada a proporção, em massa, de precursor : agregado miúdo : solução ativadora alcalina igual a 1 : 1 : 0,8. Em estudo preliminar, a quantidade de agregado miúdo era maior (igual a 3); porém, os corpos de prova com RTM não puderam ser desmoldados após 14 dias em função da friabilidade. Então, optou-se por uma relação precursor : agregado miúdo menor. Logo, o presente estudo possui um viés científico, e não puramente tecnológico. Ressalta-se que a viabilidade econômica da produção dessas argamassas não foi analisada.

#### 4.1.2. Consistência (*flow table test*)

Para determinação do índice de consistência padrão das argamassas foi utilizado o procedimento da NBR 7215 (ABNT, 2019). Inicialmente, a solução ativadora alcalina era preparada (Figura 26a). O hidróxido de sódio em contato com água libera muito calor (reação exotérmica); então, o processo de produção das soluções foi realizado em etapas, a saber:

- pesagem do NaOH em escamas;
- adição de 500 ml de água destilada no balão volumétrico de capacidade total de 1000 ml, com uma barra magnética (peixinho) no interior;
- adição de 50% do NaOH;
- homogeneização num misturador magnético durante 60 segundos;
- adição dos outros 50% de água destilada;
- adição do restante do NaOH;
- homogeneização durante mais 60 minutos;
- repouso da solução durante 24h;
- correção do volume total com água destilada.

A areia e os precursores foram pesados, ensacados e armazenados (Figura 26b). Para a confecção das argamassas foi utilizado um misturador de bancada da marca EMIC, modelo AG-5 do LECIV (Figura 26c), seguindo as prescrições da NBR 7215 (ABNT, 2019), conforme indicado:

- a solução ativadora alcalina foi vertida na cuba do misturador de bancada;
- adicionou-se o precursor à cuba do misturador com o equipamento ligado na velocidade baixa;
- homogeneizou-se o material durante 30 s na velocidade baixa;
- com o equipamento em funcionamento, a areia foi adicionada à cuba;
- homogeneizou-se o material durante 30 s na velocidade baixa;
- posteriormente homogeneizou-se o material durante 30 s na velocidade alta;

- o misturador foi desligado durante 90 s, sendo que nos primeiros 15 s a argamassa aderida às paredes da cuba e da pá do equipamento foi retirada com auxílio de uma espátula;
- durante os 75 s restantes a cuba foi coberta com um pano úmido;
- por fim, homogeneizou-se o material na velocidade alta por mais 60 s.

No ensaio *flow table test*, o molde de tronco de cone (Figura 26d) foi preenchido em três camadas com 15, 10 e 5 golpes do soquete padrão na primeira, segunda e terceira camada, respectivamente.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 26: Etapas da preparação das argamassas: (a) solução ativadora alcalina; (b) material pesado e ensacado; (c) misturador de bancada; (d) argamassa na mesa de consistência.

O material que excedeu a borda superior do tronco de cone foi removido com uma régua e a superfície da argamassa foi alisada. Após a retirada do molde, a argamassa foi submetida a 30 quedas em 30 segundos. Por fim, o diâmetro de espalhamento da argamassa foi medido em duas direções ortogonais.

O resultado do espalhamento das 15 misturas avaliadas é mostrado na Figura 27. A diferença entre a argamassa de maior e de menor espalhamento foi de 41% (argamassa com 100% de RTM como precursor ativada com 6 mol/litro e a argamassa com 100% de MC ativada com 15 mol/litro, respectivamente).

Verifica-se que a trabalhabilidade das argamassas diminui com o aumento da concentração molar da solução ativadora alcalina. Dias e Silva (2019) descreveram que a viscosidade da solução ativadora alcalina é diretamente proporcional ao aumento da concentração molar, com ajuste linear  $y_1=0,1538x^2 - 0,4972x + 1,6699$  ( $R^2 = 0,9989$ ).

Nota-se, também, para uma mesma concentração molar, que quanto maior a quantidade de MC menor trabalhabilidade da mistura. Este comportamento ocorre em todas as concentrações molares avaliadas.

As argamassas com 50% de metacaulim e 50% de resíduo de tijolo moído (MC+RTM-50%) possuem valores intermediários de abatimento em relação às aquelas com 100%, ou seja, a regra das misturas e proporções pode ser aplicada.



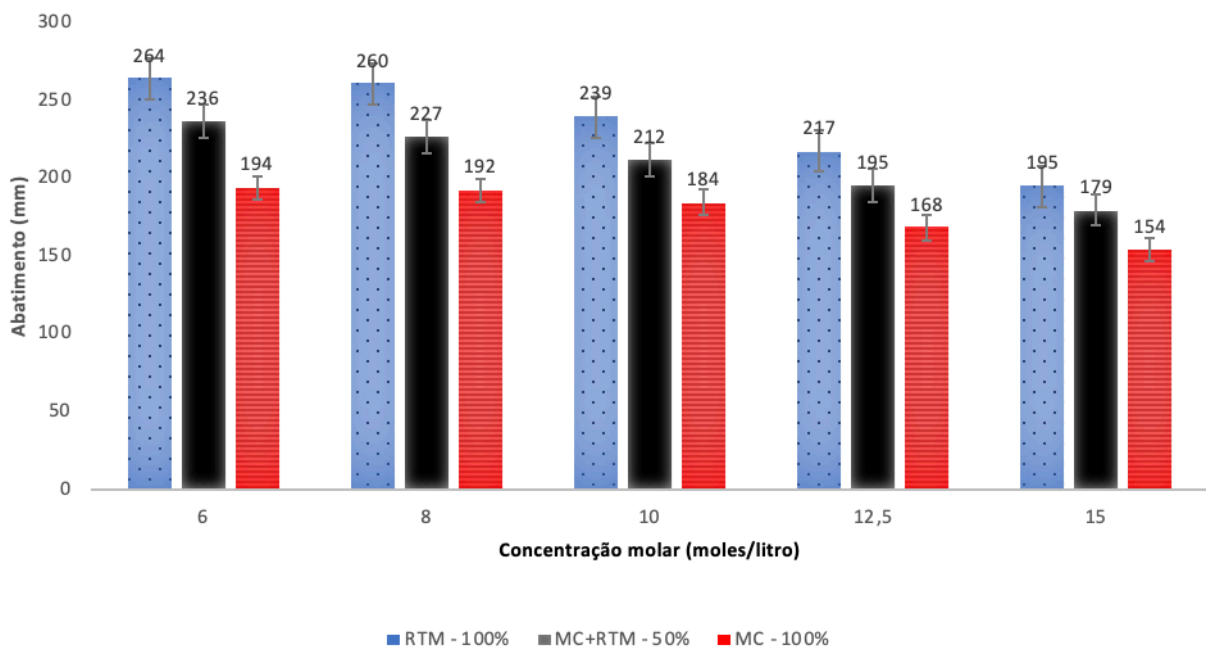


Figura 27: Abatimento do tronco de cone das argamassas no ensaio *flow table test*.

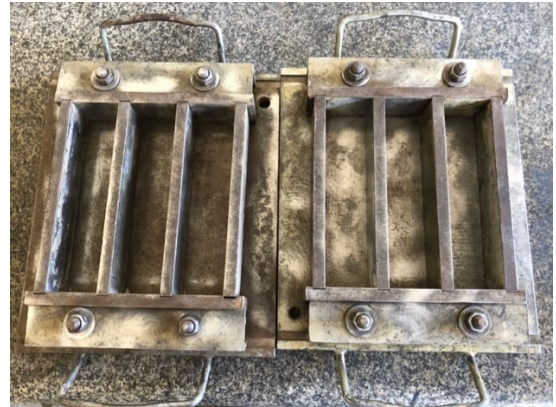
Segundo a classificação de Ghosh *et al.* (2012), o índice de consistência das argamassas de RTM-100% é de alta (acima de 250mm) a muito alta (180 - 250mm). Já as argamassas MC+RTM-50% e MC-100% são classificadas como alta (acima de 250mm) a moderada (150 – 180 mm).

#### 4.1.3. Moldagem dos corpos de prova

Constatou-se que todas as argamassas possuíam consistência viscosa, variando a intensidade dependendo do precursor e molaridade da solução ativadora alcalina. Este comportamento também descrito por Soares (2020). As argamassas com consistência moderada, segundo a classificação de Ghosh *et al.* (2012), se mostraram muito viscosas. Essa característica prejudicou a compactação, visto que apenas com golpes do soquete ainda restavam muitos vazios no interior das argamassas. Para minimizar esse problema, adicionalmente aos 30 golpes de compactação, 10 quedas com 6 cm de altura, por camada, sobre uma bancada de concreto foram efetuadas. Vale ressaltar que para padronizar o ensaio todas as argamassas foram submetidas a este processo.



(a)



(b)

Figura 28:: Fôrmas para moldagem. (a) cilindros com dimensões iguais a  $\phi$  50 mm x 100 mm; (b) prismas com dimensões iguais a 40 mm x 40 mm x 160 mm.

Antes da moldagem dos corpos de prova (Figura 29), as fôrmas foram untadas com óleo mineral de baixa viscosidade, material que serviu de desmoldante.



(a)



(b)

Figura 29: Argamassas: (a) moldes cilíndricos; (b) moldes prismáticos.

#### 4.1.4. Cura

A fim de avaliar o efeito da temperatura de cura na resistência mecânica das argamassas, foram adotadas três temperaturas: ambiente, 60 e 80°C. O procedimento de cura nas temperaturas de 60 e 80°C foram realizados em estufa tipo mufla durante 24 h  $\pm$  30 min, e posterior acondicionamento em temperatura

ambiente durante 27 dias. A temperatura ambiente foi realizada em laboratório a  $27 \pm 5^\circ\text{C}$  e umidade relativa do ar de  $65 \pm 5\%$ .

Por dia eram confeccionadas 5 dosagens, uma de cada concentração molar. Para as argamassas curadas em estufa tomou-se o cuidado para que ocupassem sempre a mesma posição no interior do equipamento, visto que, por perda de calor ou proximidade da fonte emissora, a temperatura interna do equipamento possui pequena variação de temperatura. Os corpos de prova eram sempre posicionados paralelamente à porta da estufa, sendo a parte mais distante da porta do equipamento ocupada pela dosagem de 15 mol/litro e parte mais próxima à porta pelas dosagens de 6 mol/litro (Figura 30).

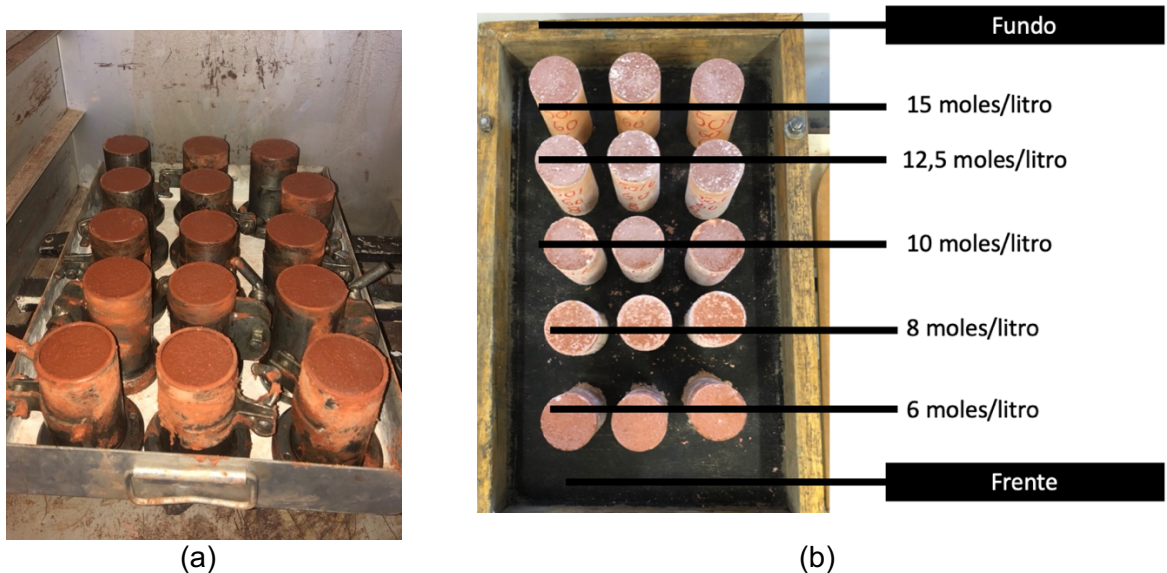


Figura 30: (a) Corpos de prova na estufa; (b) posição dos corpos de prova na estufa em função da concentração molar da dosagem.

Inicialmente foram feitas as quinze moldagens das argamassas MC-100% (cinco para cada temperatura de cura: ambiente,  $60$  e  $80^\circ\text{C}$ ), sendo todas retiradas das fôrmas após 24h, como mostra a Figura 31. Em seguida foram confeccionadas as argamassas RTM-100%, porém, foi identificado um problema nas dosagens curadas a temperatura ambiente: após 24h, as argamassas não adquiriram resistência suficiente para serem retiradas das fôrmas. Então, a cada 24 h as mesmas eram reavaliadas, sendo necessários 7 dias para a realização da desmoldagem. Todas as outras argamassas foram desmoldadas com  $24 \text{ h} \pm 30 \text{ min}$ , inclusive as RTM-100% curadas a  $60$  e  $80^\circ\text{C}$ . Em resumo, apenas as argamassas

RTM-100% curadas a temperatura ambiente tiveram uma metodologia de moldagem diferente e o procedimento não se repetiu para as demais pois as argamassas MC-100% já estavam moldadas.



Figura 31: Cura dos corpos de prova em temperatura ambiente.

Foi utilizado como desmoldante para as formas óleo mineral CI-4 15W-40 da LUBRAX Ltda. A utilização de graxas, ceras e desmoldantes comerciais para cimento Portland também é relatada em outros estudos de argamassas álcali ativadas como o de Soares (2020) e Funahashi (2018).

Na desmoldagem dos corpos de prova com RTM - 100% curados a 80°C foi observado elevado grau de dificuldade, pois as argamassas aderiram fortemente à parede dos moldes, sendo necessária, para a limpeza dos moldes, a utilização de uma escova de aço acoplada à uma furadeira.

Como Soares (2020) não relata problemas desta natureza, seria pertinente estudos sobre melhores condições de desmoldagem, além, da utilização de graxas e ceras. Este não foi o objeto deste trabalho pois boa parte dos corpos de prova não apresentaram este problema.

#### 4.2. Ensaio no estado endurecido

Para análise dos parâmetros após 28 dias de cura, os seguintes ensaios foram utilizados:

- análise visual qualitativa;
- resistência à compressão axial;

- densidade de massa no estado endurecido;
- absorção de água por capilaridade;

#### 4.2.1. Análise visual qualitativa

As Figuras 32 a 40 mostram os corpos de prova das 45 dosagens moldadas. Observando essas imagens, nota-se a presença de eflorescência em todos as dosagens.

A eflorescência é o fenômeno no qual o sódio presente na matriz é carregado para o meio externo devido à sua solubilidade em água e à presença de microfissuras no material. A densidade da matriz e a concentração desse elemento químico nas soluções ativadoras influenciam a ocorrência desse fenômeno. Dias (2019) sugere que quando os íons sofrem hidratação, várias moléculas de água são formadas por atração elétrica, e uma esfera ao redor do íon, chamada esfera de hidratação, é formada. Duxson *et al.* 2006 ponderam que a eflorescência nos geopolímeros à base de hidróxido de sódio como solução ativadora ocorrem devido à fraca ligação química do  $\text{Na}^+$  à estrutura dos geopolímeros e elevada mobilidade do cátion  $\text{Na}^+$ .

As Figuras 32 a 34 mostram a eflorescência formada nas dosagens com 100% de metacaulim quando curadas em temperatura ambiente (Figura 32), a 60°C (Figura 33) e a 80°C (Figura 34). Pode-se notar que quanto maior a temperatura de cura e menor a concentração molar do ativador alcalino, menor a quantidade de eflorescência.



Figura 32: Argamassas com 100% de metacaulim curadas em temperatura ambiente - cinco concentrações: 6, 8, 10, 12,5 e 15 mol/litro, da esquerda para a direita, respectivamente.



Figura 33: Argamassas com 100% metacaulim curadas a 60°C - cinco concentrações: 6, 8, 10, 12,5 e 15 mol/litro, da esquerda para a direita, respectivamente.



Figura 34: Argamassas com 100% de metacaulim curadas a 80°C - cinco concentrações: 6, 8, 10, 12,5 e 15 mol/litro, da esquerda para a direita, respectivamente.

As Figuras 35 a 37 mostram a eflorescência formada nas dosagens com 100% de RTM quando curadas em temperatura ambiente (Figura 35), a 60°C (Figura 36) e a 80°C (Figura 37). Nota-se que formação da eflorescência ocorre de forma mais intensa em concentrações molares e temperaturas de cura mais baixas.

As dosagens com concentrações de 12,5 e 15 mol/litro quando curadas em temperatura ambiente não adquiriram consistência sólida. Esse comportamento também foi observado na dosagem com concentração de 15 mol/litro curada a 60°C; já em 80°C foi possível desmoldar os corpos de prova. Portanto, esses dados sugerem um efeito benéfico da temperatura de cura em relação ao tempo de endurecimento.

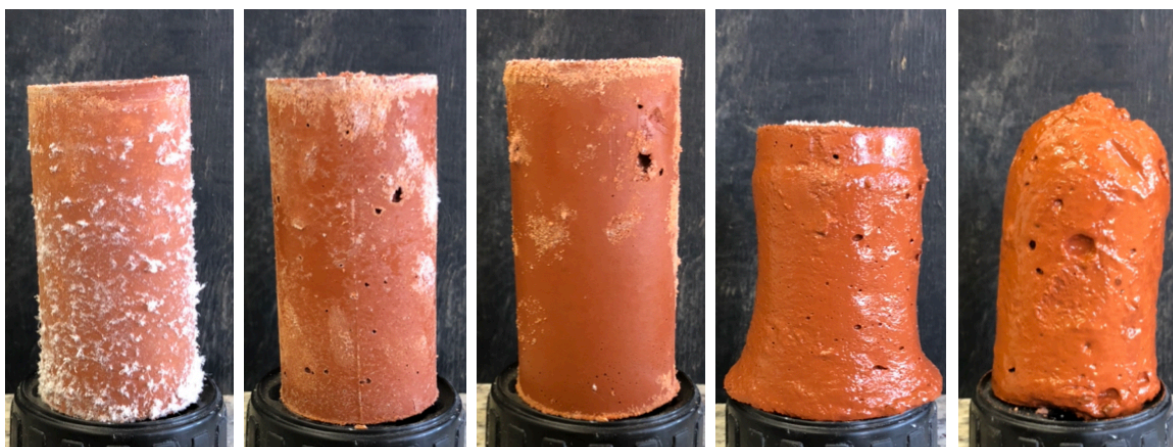


Figura 35: Argamassas com 100% de RTM curadas em temperatura ambiente - cinco concentrações: 6, 8, 10, 12,5 e 15 mol/litro, da esquerda para a direita, respectivamente.



Figura 36: Argamassas com 100% de RTM curadas a 60°C - cinco concentrações: 6, 8, 10, 12,5 e 15 mol/litro, da esquerda para a direita, respectivamente.



Figura 37: Argamassas com 100% de RTM curadas a 80°C - cinco concentrações: 6, 8, 10, 12,5 e 15 mol/litro, da esquerda para a direita, respectivamente.

Por fim, as argamassas com 50% de MC + 50% de RTM mostraram que a cura térmica também favoreceu a formação de eflorescência. Além disso, com o aumento da concentração molar do ativador alcalino, também notou-se maior formação de eflorescência.



Figura 38: Argamassas com 50% de MC + 50% de RTM curadas em temperatura ambiente - cinco concentrações: 6, 8, 10, 12,5 e 15 mol/litro, da esquerda para a direita, respectivamente.





Figura 39: Argamassas com 50% de MC + 50% de RTM curadas a 60°C - cinco concentrações: 6, 8, 10, 12,5 e 15 mol/litro, da esquerda para a direita, respectivamente.

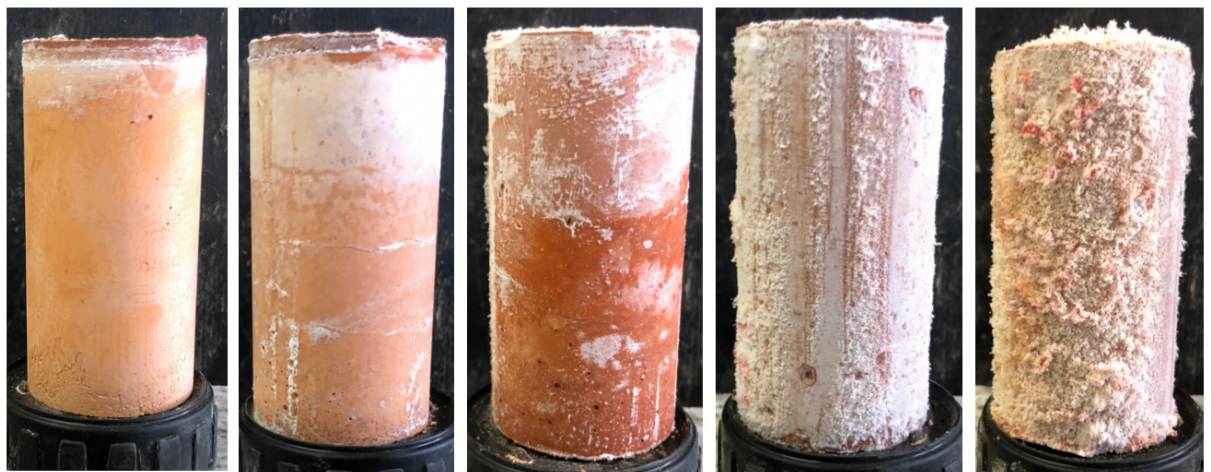
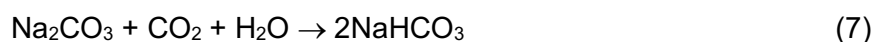


Figura 40: Argamassas com 50% de MC + 50% de RTM curadas a 80°C - cinco concentrações: 6, 8, 10, 12,5 e 15 mol/litro, da esquerda para a direita, respectivamente.

A eflorescência ocorre quando o ácido carbônico (formado devido à dissolução parcial de  $\text{CO}_2$  na água) reage com os álcalis da solução na superfície da amostra para formar sais alcalinos, tipicamente carbonatos de sódio ou potássio, que cristalizam e precipitam. A eflorescência é, portanto, dependente das características microestruturais do geopolímeros e é influenciada pela umidade e temperatura do ambiente (LONGHI *et al.*, 2019).

Dias e Silva (2019) relataram que argamassas de metacaulim álcali-ativadas com NaOH exibiram exsudação, eflorescência e carbonatação. Aqueles autores atribuíram esse comportamento ao raio atômico e à elevada solubilidade do  $\text{Na}^+$ . O principal produto encontrado na estrutura dos geopolímeros foi o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

A Equação 6 mostra a reação do hidróxido de sódio com dióxido de carbono para formar o carbonato de sódio. Embora Dias e Silva (2019) não tenham relatado a formação de bicarbonato o de sódio nas argamassas, esse produto também pode ocorrer, como mostra a Equação 7.



Longhi *et al.* (2019) também estudaram a influência da dosagem na formação de eflorescência em geopolímeros de metacaulim. A composição química do precursor e a faixa de molaridade do ativador alcalino foram diferentes das usadas no presente estudo; todavia, também foi identificada intensa formação de eflorescência nos corpos de prova. Portanto, infere-se que a formação de eflorescência parece estar mais ligada à natureza do ativador alcalino (NaOH) do que à qualidade do precursor.

#### 4.2.2. Resistência à compressão axial

O ensaio de compressão axial foi realizado no Laboratório de Engenharia Civil (LECIV) em uma prensa da marca SOLOTEST com capacidade de 1000 kN e velocidade de carregamento de 0,3 MPa/s (Figura 41a). Todos os corpos de prova foram ensaiados após 28 dias de confeccionados em ambiente a  $27 \pm 5^\circ\text{C}$  e umidade relativa do ar de  $65 \pm 5\%$ .

Foram adotados os procedimentos prescritos na NBR 7215 (ABNT, 2019), que norteiam a determinação da resistência à compressão em corpos de prova cilíndricos à base de cimento Portland. Na base e no topo dos corpos de prova foi utilizado um disco de neoprene de dureza *shore* 70 ( $\phi$  52 x 10mm), acoplado a pratos metálicos (Figura 41b). Esse sistema está de acordo com o que é descrito pela ASTM C 1231 (2000).



(a)



(b)

Figura 41: Ensaio de resistência à compressão axial: (a) Prensa SOLOTEST; (b) *setup* do ensaio com pratos metálicos nas superfícies.

Os resultados obtidos nesse ensaio foram plotados em 3 gráficos distintos, de acordo com o precursor utilizado. A plotagem foi feita utilizando o *software* Microsoft Excel versão 16.16.27, mas a análise de significância dos resultados, assim como análise da variância (Anexos I, II e III), foi feita no *software* Past versão 4.07b, desenvolvido por Øyvind Hammer da Universidade de Oslo. Esse procedimento foi necessário, uma vez que o Past define com mais clareza o procedimento de cálculo adotado, possibilitando a escolha dos parâmetros de entrada e saída.

A Figura 42 mostra a resistência à compressão axial das argamassas com 100% de metacaulim como precursor. À medida que a concentração molar aumenta, a resistência mecânica também aumenta, até o pico em 12,5 mol/litro. A queda de resistência evidenciada nas misturas com concentração molar de 15 mol/litro pode estar relacionada à elevada viscosidade da solução molar, descrita no item 4.2.1, e à baixa trabalhabilidade, descrita em 4.2.2. Além disso, nota-se que a cura térmica provocou aumento gradativo de resistência à compressão nas argamassas com concentrações molares de 6, 8, 10 e 12,5 mol/litro, porém de forma não significativa na maioria das argamassas.

Ao longo do presente estudo, devido ao elevado número de argamassas, foi utilizada a seguinte nomenclatura para referenciá-las: Precursor (RTM ou MC) – porcentagem do precursor na mistura (100% ou 50%) – concentração molar do

ativador, em mol/litro (6, 8, 10, 12,5 ou 15) – condição de cura (A para ambiente, 60 para 60°C e 80 para 80°C). A tabela 10 exemplifica a nomenclatura usada para as 45 argamassas.

Tabela 10: Nomenclatura usada.

Precursor (MC e/ou RTM)	Porcentagem do precursor	Molaridade do ativador alcalino	Condição de Cura	Nomenclatura final
MC	100%	6 mol/litro	Ambiente	MC-100%-6-A
MC	100%	6 mol/litro	60°C	MC-100%-6-60
MC	100%	6 mol/litro	80°C	MC-100%-6-80
(...)				
RTM	100%	15 mol/litro	Ambiente	RTM-100%-15-A
RTM	100%	15 mol/litro	60°C	RTM-100%-15-60
RTM	100%	15 mol/litro	80°C	RTM-100%-15-80
(...)				
MC+RTM	50%	8 mol/litro	Ambiente	MC+RTM-50%-8-A
MC+RTM	50%	8 mol/litro	60°C	MC+RTM-50%-8-60
MC+RTM	50%	8 mol/litro	80°C	MC+RTM-50%-8-80

A argamassa MC-100%-6-A apresentou a menor resistência à compressão, alcançando 1,2 MPa. Esse valor corresponde a 3,5% da maior resistência (34,5 MPa), obtida pela argamassa MC-100%-12,5-80.

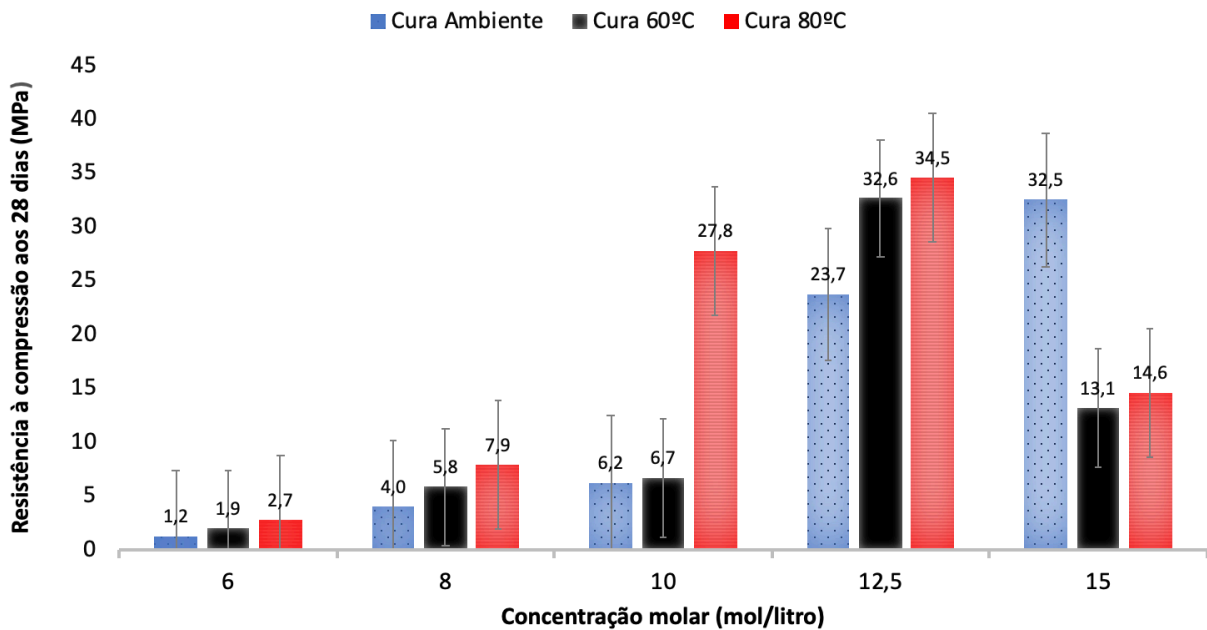


Figura 42: Resistência à compressão axial das argamassas MC-100%.

A Figura 43 mostra o resultado de compressão axial das argamassas com 50% de metacaulim e 50% de RTM como precursor. Pode-se observar que há um deslocamento da maior resistência mecânica para a argamassa com concentração molar de 8 mol/litro. Além disso, em 6 e 15 mol/litro são observadas as menores resistências, e esse comportamento está relacionado a motivos distintos. Em 6 mol/litro a baixa alcalinidade do meio não foi capaz de desestruturar o precursor. Já em 15 mol/litro a viscosidade e a trabalhabilidade podem ter prejudicado a compactação dos corpos de prova e, conseqüentemente, ter aumentado a porosidade da matriz.

O aumento da temperatura de cura teve efeito benéfico nas argamassas com concentrações molares de 6, 8 e 10 mol/litro. Porém, em 12,5 e 15 mol/litro provocou a diminuição da resistência. Possivelmente, esse comportamento está relacionado ao efeito conjunto da viscosidade da solução ativadora alcalina, que impede a alcali-ativação eficiente, e da perda de água de forma acelerada em detrimento do aumento da temperatura.

As argamassas MC+RTM-50%-6-A e a MC+RTM-50%-6-60 foram as que apresentaram a menor resistência à compressão, alcançando 2,0 MPa. Esse valor corresponde a 18,9% da maior resistência (10,6 MPa) da argamassa MC+RTM-50%-8-80.

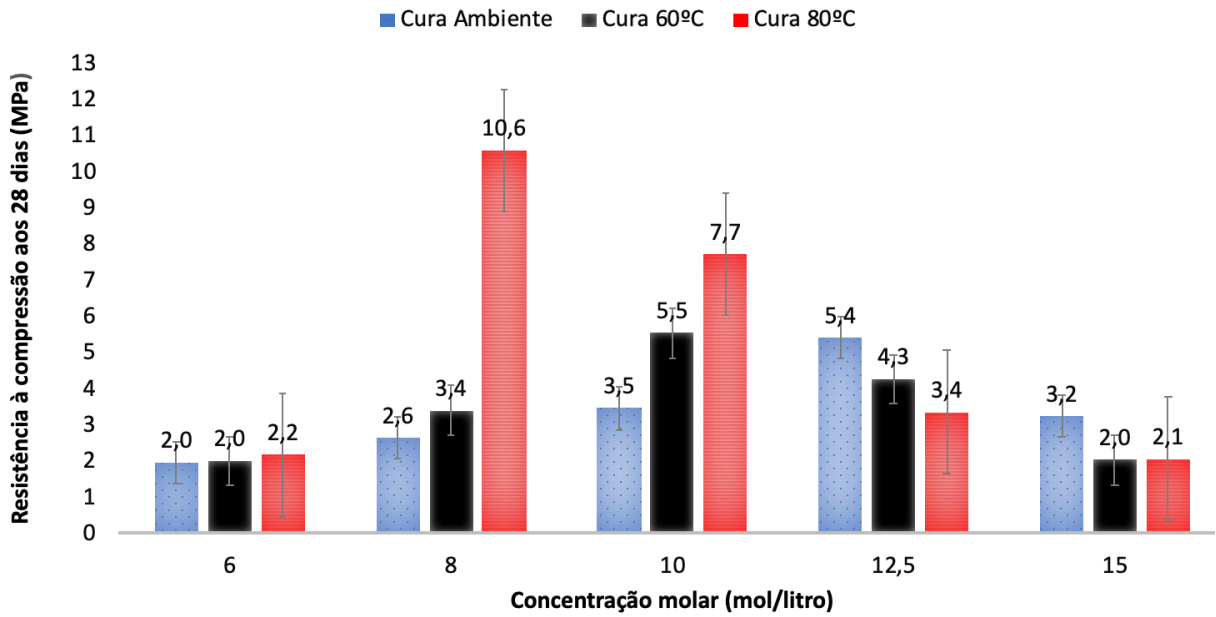


Figura 43: Resistência à compressão axial das argamassas MC+RTM-50%.

A Figura 44 mostra a resistência à compressão axial dos corpos de prova das argamassas com 100% de RTM como precursor. Seguindo a tendência de deslocamento do pico de resistência para concentrações molares menores, com a substituição de MC por RTM, o pico foi deslocado para 6 mol/litro. Observa-se ainda que em concentrações molares mais altas, a resistência dos corpos de prova caiu drasticamente, de modo que não pôde ser aferida nas dosagens RTM-100%-12,5-A, RTM-100%-15-60 e RTM-100%-15-80, pois as argamassas não endureceram (Figura 45).

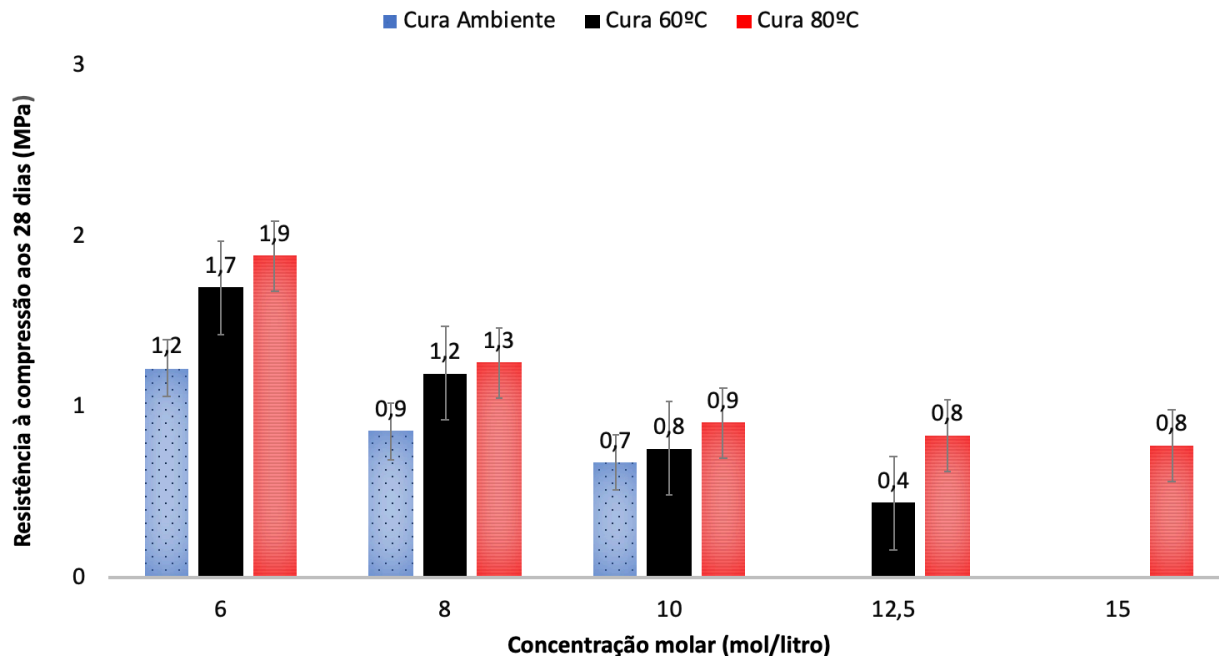


Figura 44: Resistência à compressão axial das argamassas RTM-100%.



Figura 45: Estado plástico dos corpos de prova RTM-100%-12,5-A.

O aumento de temperatura influenciou positivamente a resistência mecânica das argamassas, permitindo, inclusive, a ruptura daquelas com maiores concentrações molares de ativador alcalino que não puderam ser desmoldadas quando curadas em temperatura ambiente.

A argamassa mais resistente foi a MC-100%-12,5-80, a qual atingiu 34,5 MPa. Esse valor representa 86,5 vezes a menor resistência (0,4 MPa), que foi identificada na argamassa RTM-100%-12,5-60. Além disso, vale ressaltar que a

solução ativadora alcalina em ambas argamassas foi de 12,5 mol/litro de NaOH. Segundo Alvarez-Ayuso *et al.* (2008), isto ocorreu pois a dissolução de sílica e alumina em solução de NaOH altamente concentrada resulta em melhor geopolimerização. Todavia até um limite, visto que a solução de 15 mol/litro teve um decréscimo da resistência.

O teste de Tukey (Anexos I, II e III) foi o método estatístico utilizado para comparar os resultados obtidos e identificar as diferenças significativas, contribuindo para análise e interpretação dos dados. Assim, foi possível concluir que nas dosagens com MC-100% (Anexo III) não há diferença significativa entre as argamassas ativadas com 6 mol/litro (cura ambiente, 60 e 80°C) e com 8 mol/litro (cura ambiente). Ademais, também ficou evidente que a argamassa MC-100%-15-A não difere da MC-100%-12,5-60 e da MC-100%-12,5-80. A partir desses resultados, optou-se por conduzir os estudos subsequentes com as dosagens de MC-100% ativadas com concentrações molares de 8, 10 e 12,5 mol/litro.

Com relação às argamassas com RTM-100%, a resistência à compressão não apresentou diferença significativa entre RTM-100%-10-80, RTM-100%-12,5-80 e RTM-100%-15-80. Assim, a primeira argamassa foi escolhida para realização dos ensaios subsequentes. Além disso, também optou-se por avaliar a argamassa com 6 mol/litro, uma vez que apresentou as maiores diferenças significativas com relação às demais.

Apenar do teste de Tukey ter sido empregado nos resultados da resistência a compressão axial das argamassas MC+RTM-50%, conforme pode ser visto no Anexo II, suas conclusões não serão discutidas, pois conforme já mencionado, a regra das misturas pode ser verificada e os valores sempre serão intermediários aos MC-100% e RTM-100%.

É fundamental ressaltar então que os ensaios discutidos daqui para frente neste trabalho contemplarão apenas os resultados de MC-100% e RTM-100% com diferença significativa. Esta metodologia foi aplicada visando diminuir a quantidade de dados e técnicas empregadas para obter conclusões pertinentes.

A análise comparativa dos resultados da presente pesquisa com a bibliografia requer algumas ponderações. Inicialmente, sobre a concentração molar e estrutural do ativador, Longhi *et al.* (2019) utilizaram metacaulim com baixíssimo teor de



$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , o que altera drasticamente a proporção  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Segundo Davidovits (1991), alterações nessa proporção geram produtos diferentes.

Soares (2020) também utilizou metacaulim como precursor, porém a ativação alcalina foi feita com combinações de silicato de sódio alcalino ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), silicato de potássio ( $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$ ). Além disso, a relação precursor:agregado miúdo foi de 1:1. Aos 28 dias, os geopolímeros ativados com silicato de potássio e hidróxido de sódio obtiveram  $f_{ck}$  de 85,8 MPa, valor 2,5 vezes maior do que o obtido nesta pesquisa. Essa diferença na resistência à compressão axial indica que a natureza do ativador alcalino tem forte influência nesta propriedade, além da menor relação precursor:agregado miúdo, que corrobora com a obtenção de maiores resistências mecânicas.

Murta (2008) utilizou RTM proveniente da mesma região e beneficiado pelo mesmo processo, porém com ativadores alcalinos diferentes: cales virgem e hidratada. Foi utilizada relação precursor:agregado miúdo de 1:3 nas dosagens. Os produtos estáveis formados são estruturalmente diferentes, pois conforme descrito no item 2.6.1, em sistemas *high calcium* tem-se C-A-S-H, podendo ser  $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ,  $\text{CASH}_8$ ,  $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$  e/ou  $\text{C}_8\text{AC}_2\text{H}_{24}$ . O C-A-S-H é semelhante ao silicato de cálcio hidratado, sendo a água pertencente à constituição estrutural das fases formadas. Todas as argamassas daquele autor obtiveram melhor desempenho quando comparadas as da presente pesquisa, sendo a de maior resistência à compressão axial 3,7 vezes mais resistente do que a argamassa álcali ativada com RTM neste estudo. Isso indica que a presença de cálcio no sistema foi mais relevante do que a concentração molar do ativador alcalino no que tange à resistência à compressão axial.

#### 4.2.3. Densidade de massa no estado endurecido

Para a determinação da densidade de massa no estado endurecido foi utilizada a NBR 13280 (ABNT, 2005). Devido à baixa disponibilidade de matéria-prima para a pesquisa, foi necessário adotar um modelo de corpo de prova com dimensões reduzidas. Portanto, foram utilizados cubos com 40 mm de aresta ao invés de prismas com 40 mm x 40 mm x 160 mm.

Para segmentar o prisma em 3 cubos idênticos, foi usado uma serra circular elétrica da marca Cortag (Figura 46a), modelo ZAPP 200 do Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV). Cada cubo foi lixado, limpo e identificado. Para aferir as dimensões de cada cubo, utilizou-se um paquímetro (Figura 46b), e para pesá-los uma balança com precisão de 0,01 g.

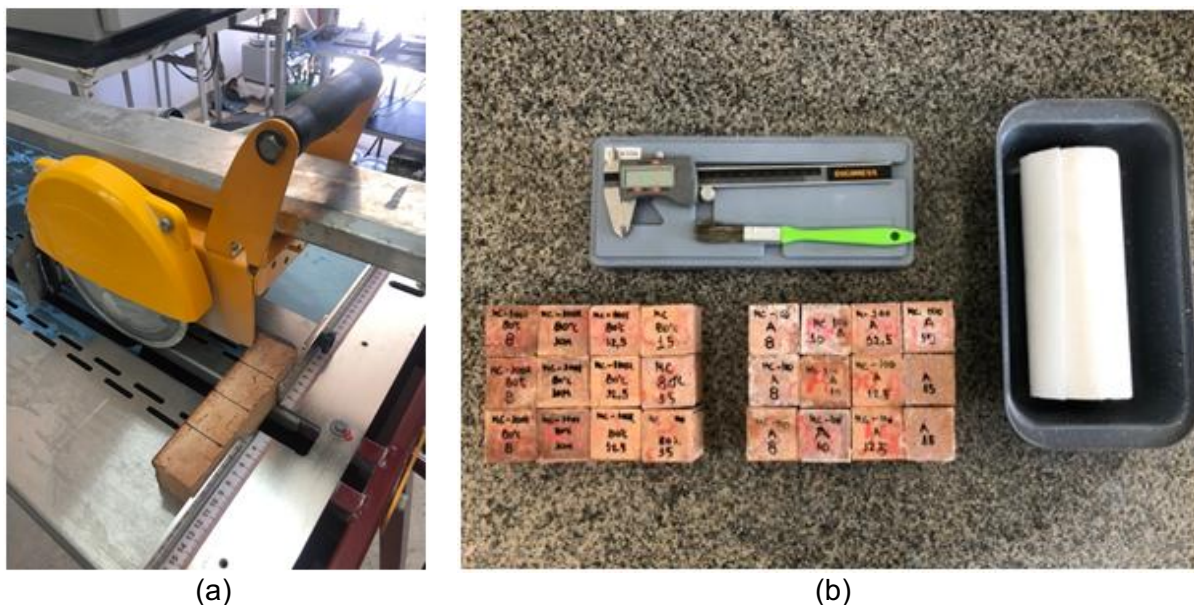


Figura 46: Corte e preparação dos cubos para o ensaio de densidade de massa no estado endurecido: (a) corte com serra circular elétrica; (b) preparação para o ensaio.

As Figuras 47 e 48 mostram os resultados de densidade de massa no estado endurecido para os cubos com MC e RTM, respectivamente. Na Figura 47 nota-se que não há diferença significativa entre os valores para concentração molar idêntica, ainda que com curas diferentes. Além disso, comparando-se todos os valores, observa-se que há uma diferença de 22% entre o maior e o menor valor obtido.

Mesmo para concentrações molares diferentes pode-se notar ainda que não há diferença significativa entre as argamassas curadas em condições iguais de temperatura. Entretanto, para as argamassas curadas em temperatura ambiente e a 80°C há diferença.

Observa-se que a densidade de massa aparente no estado endurecido aumenta com a molaridade da solução ativadora alcalina. Esse fenômeno pode estar associado à viscosidade da solução ativadora e à imobilização da água no interior do corpo de prova, impedindo, em parte, durante a secagem. Esse

comportamento pode ser corroborado pelas superfícies com aspecto úmido das argamassas, conforme item 4.2.1.

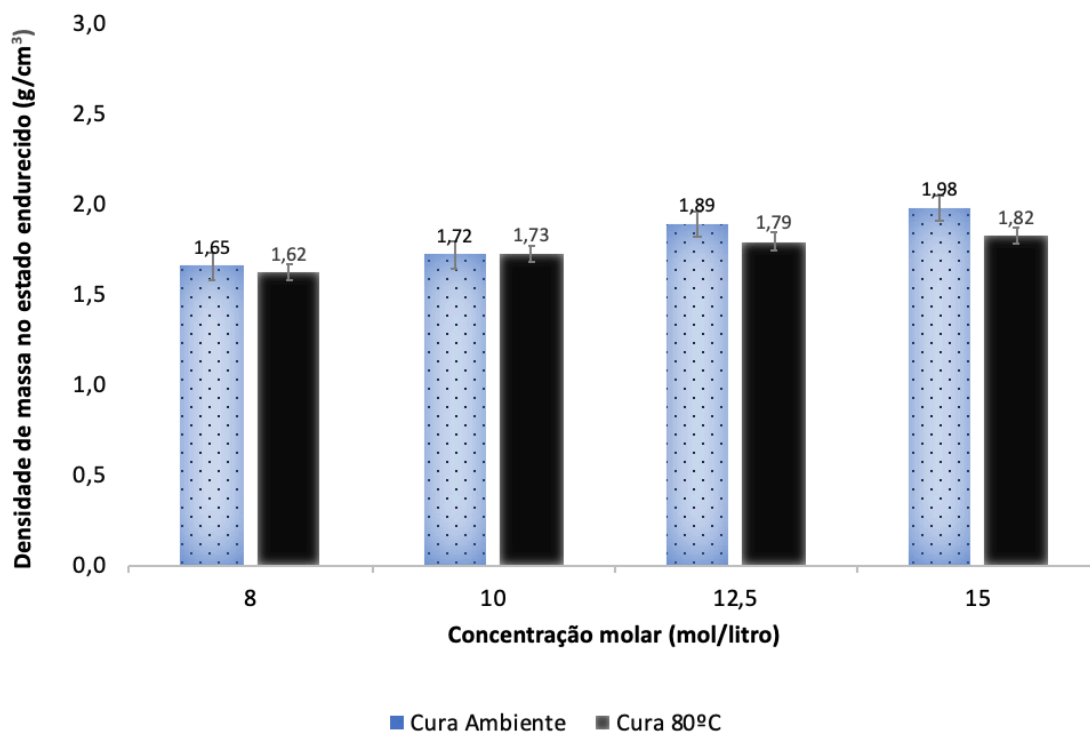


Figura 47: Densidade de massa no estado endurecido dos cubos com MC-100%.

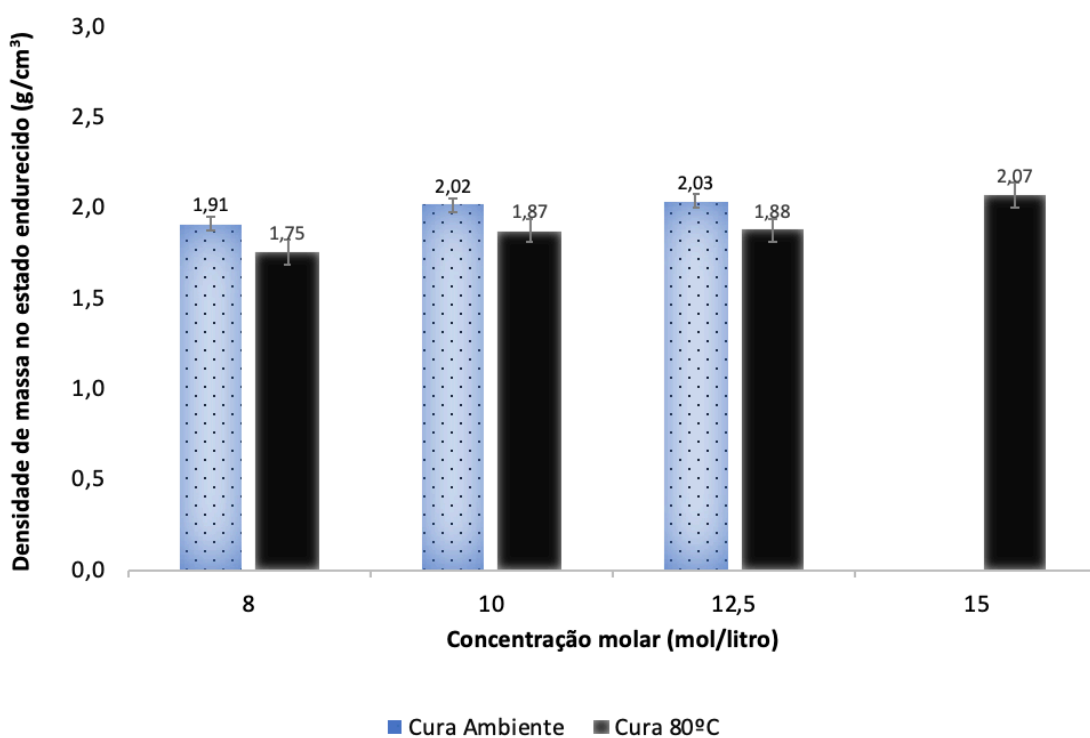


Figura 48: Densidade de massa no estado endurecido dos cubos com RTM-100%.

As Figuras 35 a 37 mostram que as argamassas ativadas por concentrações molares mais elevadas têm aspecto úmido. A diferença de densidade aparente no estado endurecido entre as argamassas curadas em temperatura ambiente e a 80°C pode ser explicada pela perda de água durante a secagem. Ressalta-se que esse fenômeno é acelerado em temperaturas mais altas. Além disso, a reação de alcali-ativação usa a água apenas como meio, não como reagente, de forma que água ou fica aprisionada na matriz ou é perdida por secagem. É importante ressaltar que diferenças elevadas entre as densidades nos estados endurecido e fresco indicariam maiores perdas de água no processo de secagem durante a cura e, conseqüentemente, levariam a maior retração por secagem, abertura de fissuras e maior quantidade de poros. Estes fatores podem interferir diretamente nos mecanismos relacionados aos ganhos de resistência mecânica (SOARES, 2021).

A Tabela 10 mostra as faixas de classificação de densidade de massa aparente propostas pela ABNT NBR 13281 (2005).

Tabela 11: Densidade de massa aparente no estado endurecido (ABNT NBR 13281, 2005).

<b>Classe</b>	<b><math>\rho_{ap}</math> (kg/m<sup>3</sup>) ABNT NBR 13281 (2005)</b>
M1	≤ 1200
M2	1000 a 1400
M3	1200 a 1600
M4	1400 a 1800
M5	1600 a 2000
M6	> 1800

Já Tabela 11 classifica as argamassas de acordo com sua respectiva densidade de massa aparente no estado endurecido. Pode-se observar que as argamassas foram classificadas como M4, M5 ou M6. As argamassas contendo metacaulim como precursor apresentaram gradual aumento na densidade de massa no estado endurecido à medida que a molaridade da solução ativadora aumentou. Dessa forma, o resultado corresponde ao esperado, uma vez que a densidade da solução ativadora alcalina aumenta com a molaridade.

Já nas argamassas de RTM, outros efeitos devem ser considerados: a baixa resistência da matriz, a matriz menos compacta e a quantidade de produtos que não

reagiram entre si devido à elevada cristalinidade do precursor. As argamassas submetidas à cura a 80°C perderam mais água por evaporação devido à ausência de obstáculos para impedi-la de sair para o meio externo.

Tabela 12: Classificação das argamassas conforme ABNT NBR 13281 (2005).

<b>Classe</b>	<b><math>\rho_{ap}</math> (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Classificação</b>
MC-100%-8-A	1,65	M4
MC-100%-8-80	1,62	M4
MC-100%-10-A	1,72	M4
MC-100%-10-80	1,73	M4
MC-100%-12,5-A	1,89	M5
MC-100%-12,5-80	1,79	M4
MC-100%-15-A	1,98	M6
MC-100%-15-80	1,82	M5
RTM-100%-8-A	1,91	M6
RTM-100%-8-80	1,75	M5
RTM-100%-10-A	2,02	M6
RTM-100%-10-80	1,87	M5
RTM-100%-12,5-A	2,03	M6
RTM-100%-12,5-80	1,88	M5
RTM-100%-12,5-80	2,07	M6

Segundo Pandini (2019) e Gonçalves (2021), essas diferenças são explicadas, principalmente, pela perda de água por secagem. Dessa forma, em se tratando das condições de cura, as argamassas curadas a 80°C tendem a sofrer mais com esse efeito.

Azevedo *et al.* (2018) relataram aumento acentuado na porosidade com a adição de cerâmica vermelha em geopolímeros à base de metacaulim. Também descreveram que as argamassas com cerâmica vermelha apresentam menor densidade de massa no estado endurecido, além de variações físicas significativas. Tal fato poderia estar relacionado com a menor durabilidade das matrizes, uma vez que possuem permeabilidade e porosidade maiores.

#### 4.2.4. Absorção de água por capilaridade

Para a determinação do coeficiente de capilaridade e da absorção de água por capilaridade foram utilizadas duas normas: a NBR 15259 (ABNT, 2005) e a ASTM C1403 (2015). Os corpos de prova cúbicos utilizados na determinação da densidade de massa no estado endurecido foram aproveitados nestes ensaios.

Embora a norma brasileira recomende a pesagem dos corpos de prova em somente 2 instantes (10 e 90 minutos), foram realizadas 9 pesagens, com o intuito de obter uma análise mais detalhada da absorção de água. Dessa forma, o ensaio durou 1080 minutos, ao invés de 90 minutos.

Os cubos foram lixados com lixa de parede nº 100, limpos com um pincel e identificados. Em seguida, foram submersos num recipiente com nível de água constante (Figura 49a) e pesados individualmente em tempos pré-determinados (Figura 49b).



(a)



(b)

Figura 49: Ensaio de absorção de água por capilaridade: (a) corpos de prova; (b) pesagem do corpo de prova.

A Figura 50 mostra a curva de absorção de água por capilaridade das argamassas com MC curadas em temperatura ambiente. Observa-se que a saturação das argamassas ativadas com menor concentração molar (8 e 10 mol/litro) ocorreu em 60 minutos. Vale ressaltar que se fossem realizadas apenas duas pesagens, conforme o procedimento adotado pela NBR 15259 (ABNT, 2005), essa informação não seria obtida.

Ademais, nota-se que a massa de água absorvida por capilaridade em argamassas de MC diminui com o aumento da molaridade da solução ativadora alcalina. Esse resultado pode estar associado ao aumento da densidade relatada no item 4.2.3.

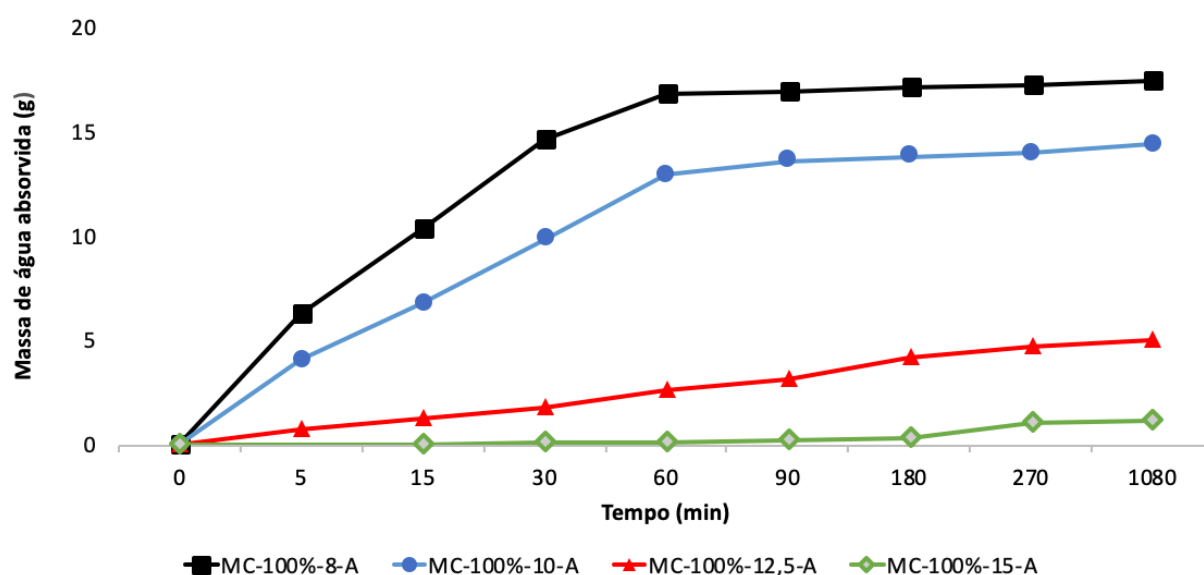


Figura 50: Curvas de absorção de água por capilaridade das argamassas com MC-100% curadas em temperatura ambiente em função das concentrações molares.

A Figura 51, que mostra as curvas de absorção de água por capilaridade das argamassas com MC-100% curadas a 80°C, evidencia comportamento análogo ao identificado quando o material foi curado em temperatura ambiente. Salienta-se que houve redução no ponto de saturação das argamassas com menor concentração molar, que se deslocou de 60 para 30 minutos, aproximadamente.

Além disso, a absorção de água por capilaridade das dosagens com concentrações molares de 12,5 e 15 mol/litro ficaram muito próximas e sem um patamar de saturação bem definido.

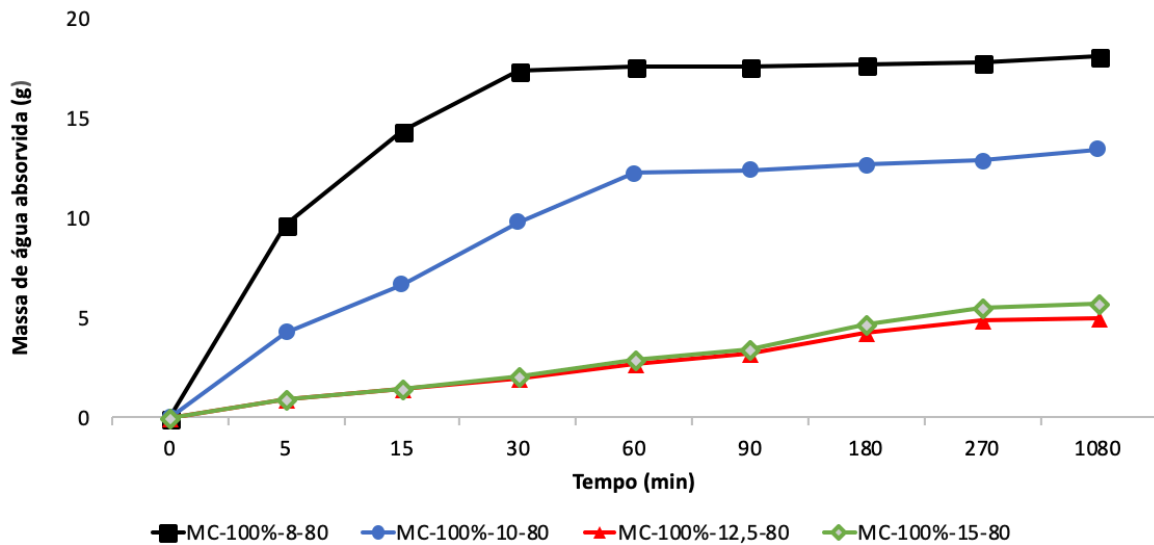


Figura 51: : Curvas de absorção de água por capilaridade das argamassas com MC-100% curadas a 80°C em função das concentrações molares.

A Tabela 12 mostra a absorção de água por capilaridade em 10 ( $A_{10}$ ) e em 90 minutos ( $A_{90}$ ), além do coeficiente de capilaridade ( $C$ ) das argamassas com 100% de MC.

Tabela 13: Resultados do ensaio de absorção de água por capilaridade conforme NBR 15259 (ABNT, 2005).

Precursor	Cura	Molaridade (mol/litro)	$A_{10}$ (g/cm <sup>2</sup> )	$A_{90}$ (g/cm <sup>2</sup> )	$C$ (d/dm <sup>2</sup> ) <sup>1/2</sup>
MC-100%	Ambiente	8,0	0,52	1,05	16,88
		10,0	0,34	0,85	13,58
		12,5	0,06	0,20	3,17
		15,0	0,00	0,01	0,20
	80°C	8,0	0,75	1,10	17,59
		10,0	0,34	0,78	12,43
		12,5	0,07	0,20	3,19
		15,0	0,07	0,22	0,47

Da Tabela 12 pode-se notar, para o mesmo tipo de cura, que tanto a absorção de água por capilaridade quanto o coeficiente de capilaridade diminuem com o aumento da molaridade da solução ativadora. Os dois ambientes de cura



proporcionaram resultados relativamente semelhantes, com exceção do MC-100%-15-80, que possui valores muito próximos aos da argamassa com concentração molar igual a 12,5 mol/litro.

Longhi (2020) atingiu a saturação em geopolímeros de metacaulim ativados com NaOH e KOH quando curados a 50°C entre 60 e 90 minutos. A absorção por capilaridade ficou em torno de 2,5 g/cm<sup>3</sup> e não diferiu significativamente. Já no presente estudo, aos 60 minutos de ensaio, as argamassas MC-100%-8-A, MC-100%-8-80, MC-100%-10-A, MC-100%-10-80 atingiram a saturação. As argamassas com maior concentração molar de ativador alcalino (Figuras 50 e 51) alcançaram a saturação por volta de 270 minutos. Vale ressaltar que as argamassas ativadas com 12,5 e 15 mol/litro absorveram por capilaridade, aos 90 minutos, cerca de 19% da água em relação às argamassas que foram ativadas com 8 e 10 moles.

A Tabela 13 mostra as faixas de classificação de coeficiente de capilaridade propostas pela ABNT NBR 13281 (2005).

Tabela 14: Coeficiente de capilaridade (ABNT NBR 13281, 2005).

Classe	C (g/dm <sup>2</sup> ·min <sup>1/2</sup> )
	ABNT NBR 13281 (2005)
<b>C1</b>	≤ 1,5
<b>C2</b>	1,0 a 2,5
<b>C3</b>	2,0 a 4,0
<b>C4</b>	3,0 a 7,0
<b>C5</b>	5,0 a 12,0
<b>C6</b>	> 10

De acordo com a Tabela 14, as argamassas foram classificadas como C6, C4 ou C1. Vale ressaltar que o modelo de ensaio foi adaptado, não seguindo todas as prescrições da ABNT NBR 15259 (2005). Todavia, uma aproximação satisfatória pôde ser feita, devido às semelhanças entre os métodos utilizados, quer seja pela dosagem, quer seja pelo método de ensaio, sendo, portanto, inconsistente a comparação dos resultados obtidos no presente estudo com os da literatura.

Tabela 15: Classificação das argamassas conforme ABNT NBR 13281 (2005).

<b>Argamassa</b>	<b>C (g/dm<sup>2</sup>·min<sup>1/2</sup>)</b>	<b>Classificação</b>
MC-100%-8-A	16,88	C6
MC-100%-8-80	17,59	C6
MC-100%-10-A	13,58	C6
MC-100%-10-80	12,43	C6
MC-100%-12,5-A	3,17	C4
MC-100%-12,5-80	3,19	C4
MC-100%-15-A	0,20	C1
MC-100%-15-80	0,47	C1

Segundo Gonçalves (2021), argamassas classificadas como C6 indicam elevada permeabilidade. Essa característica não é adequada para argamassas de revestimento, pois a permeabilidade está relacionada à suscetibilidade dos materiais à degradação. Um material permeável é mais poroso, mas vale ressaltar que para o material ser permeável é necessário que haja interconexão entre os poros.

Pandini (2017) e Marvila *et al.* (2017) ressaltam que a absorção por capilaridade é um dos principais mecanismos de transporte e entrada de agentes agressivos nos poros das argamassas e, por isso, apresenta grande importância para a durabilidade das mesmas. Assim, a absorção de água por capilaridade também está relacionada à formação de eflorescência, de forma que ambos parâmetros devem ser analisados conjuntamente. Ciclos de molhagem e secagem tendem a carrear de forma mais intensa o NaOH, que é solúvel em água, para fora da matriz. Esse mecanismo pode trazer danos e colocar em risco a integridade do material a longo prazo.

As argamassas com RTM-100%, tanto em cura ambiente quanto a 80°C, apresentaram perda de massa quando imersas em água (Figura 52). Essa perda de massa foi causada pela desagregação da argamassa no meio líquido. Esse comportamento, mostrado nas Figuras 53 e 54, provocou imprecisão nos valores de coeficiente de capilaridade e de absorção de água por capilaridade. Vale destacar que as maiores perdas de massa foram observadas nas argamassas com menores resistências à compressão axial, conforme item 4.2.2.

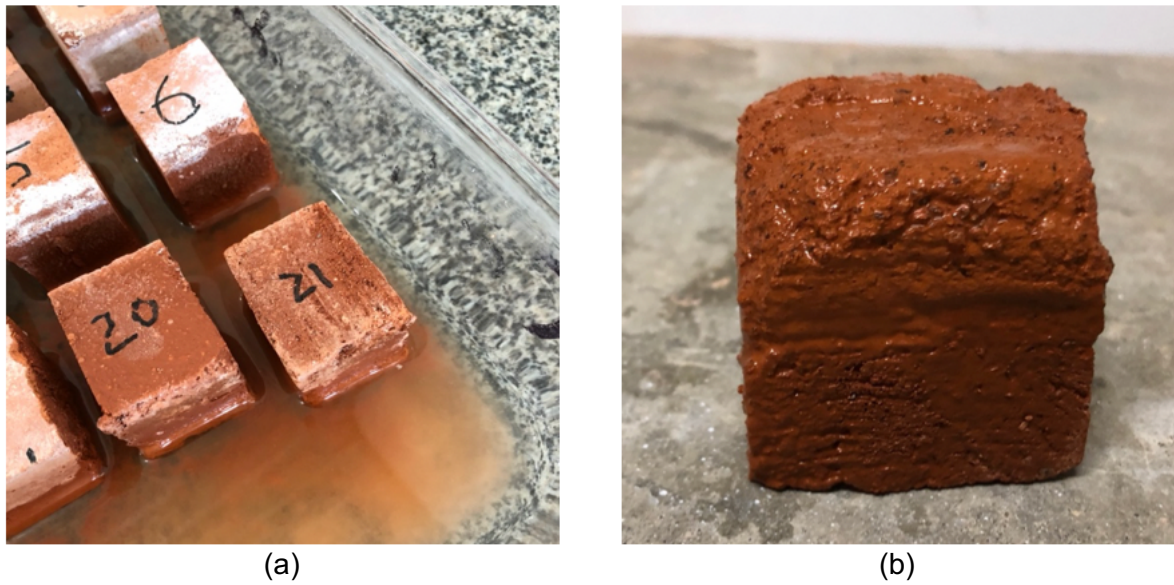


Figura 52: Perda de massa das argamassas com RTM-100% quando imersas em água: (a) durante o ensaio; (b) no fim do ensaio.

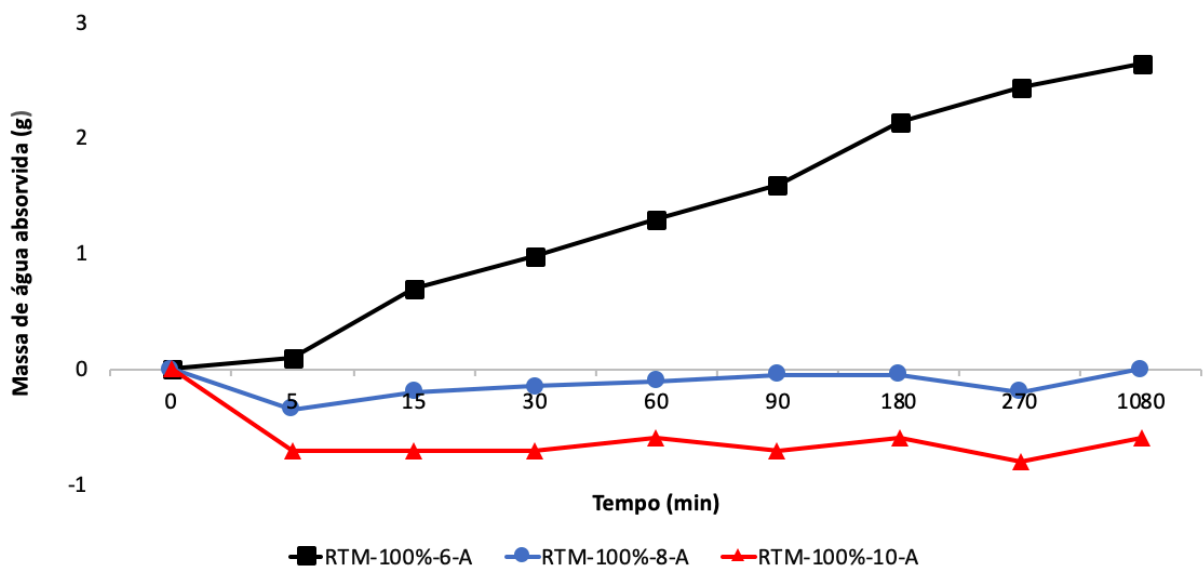


Figura 53: Curvas de absorção de água por capilaridade das argamassas com RTM-100% curadas em temperatura ambiente em função das concentrações molares.

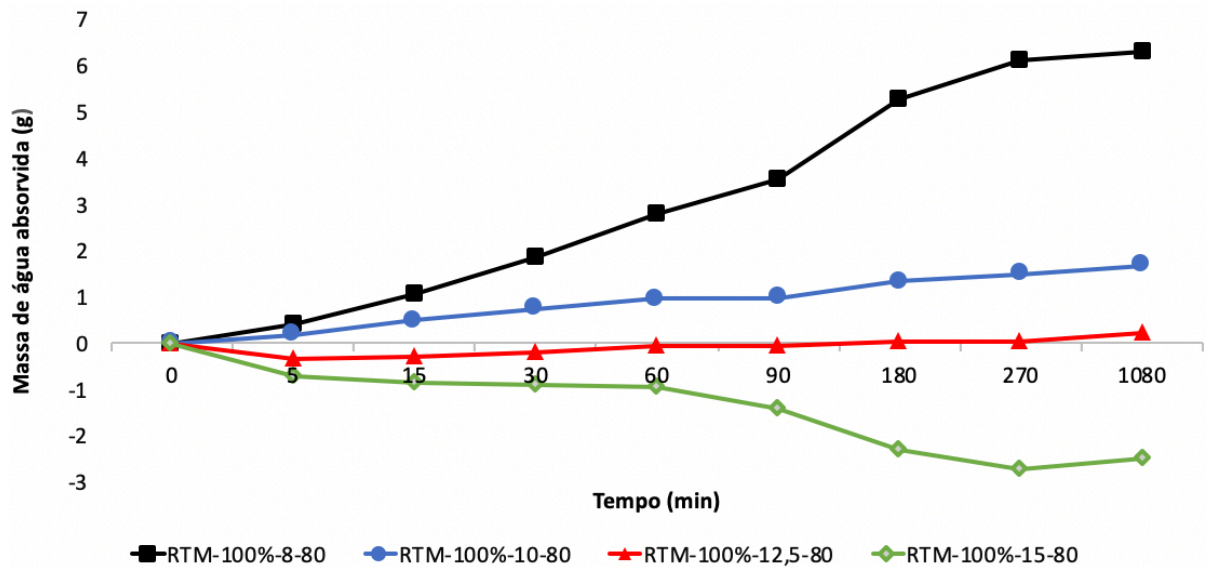


Figura 54: Curvas de absorção de água por capilaridade das argamassas com RTM-100% curadas a 80°C em função das concentrações molares.

Em razão desse comportamento, os ensaios de absorção de água por capilaridade das argamassas com RTM-100% foi considerado fracassado. Assim, os valores de  $C$ ,  $A_{10}$  e  $A_{90}$  não puderam ser obtidos.

A formação de eflorescência na superfície dos corpos de prova ocorreu de maneira muito rápida (Figura 55), sendo observada ainda durante o ensaio (Figura 55a) nas argamassas com MC-100% curadas em temperatura ambiente.

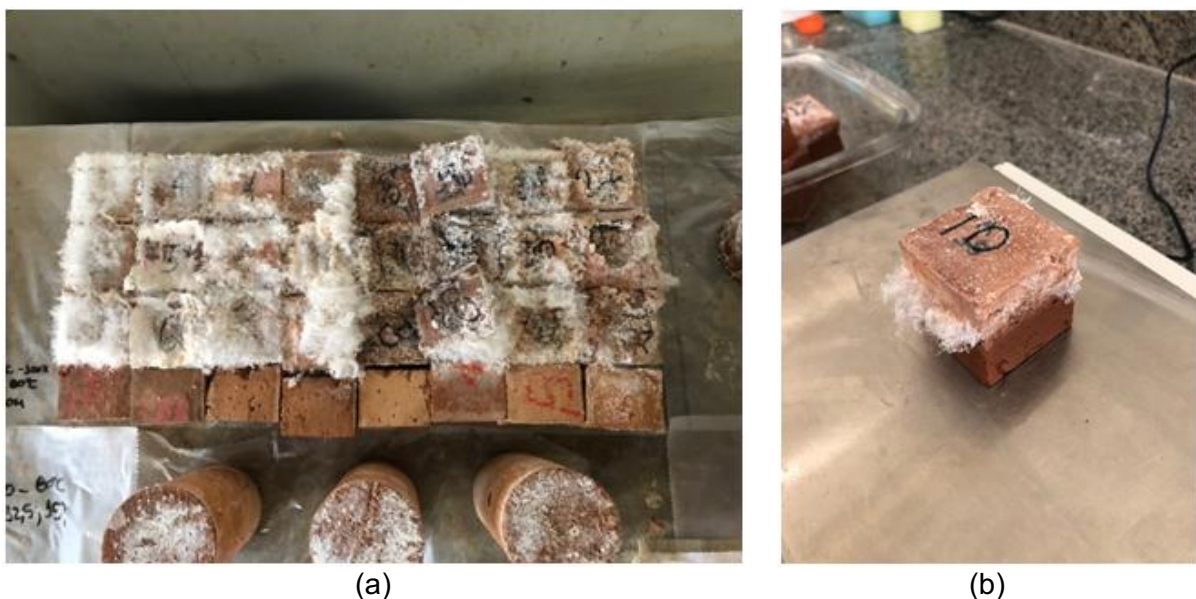


Figura 55: Eflorescência: (a) durante o ensaio; (b) 24h após o término do ensaio.

### 4.3. Técnicas analíticas

Foram empregadas as seguintes técnicas analíticas, a fim de fundamentar as diferenças físicas e mecânicas obtidas no item 4.2:

- estudo calorimétrico;
- termogravimetria (TG);
- microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- difração de raios X (DRX).

#### 4.3.1. Estudo calorimétrico

Neste método, o calor de reação é determinado por meio de calorimetria isotérmica, adotando-se, como referência, uma temperatura constante durante a realização do ensaio. Por meio deste método é possível determinar a velocidade de reação e o grau de reação em condições de ensaio previamente definidas. Como este método é definido para uma única temperatura de ensaio, a avaliação da velocidade das reações de reação é realizada sem considerar o incremento de temperatura (FUNAHASHI, 2018).

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia Civil (LECIV-UENF), em um calorímetro isotérmico da marca Calmetrix, modelo I-CAL 2000 HPC, com 2 canais de aquisição de dados (Figura 56).

Foram ensaiadas 4 pastas álcali-ativadas: MC-100%-8, MC-100%-12,5, RTM-100%-6 e RTM-100%-10. O tempo de ensaio das amostras com MC-100% foi diferente das amostras com RTM-100%. Essa diferença foi necessária, pois, conforme relatado no item 4.1.4, o tempo de desmoldagem aumentou de 2 para 7 dias nas argamassas com RTM-100%.

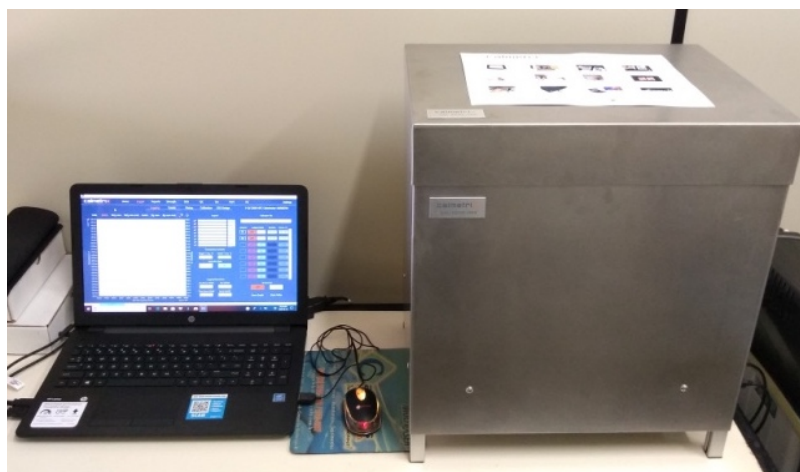


Figura 56: Calorímetro de condução isotérmica.

A Figura 57 exibe o fluxo de calor das pastas MC-100%-8 e MC-100%-12,5 em um ambiente controlado a 23°C durante 48 horas. Nota-se que há um aumento da energia térmica liberada com o aumento da concentração da solução ativadora.

Conforme discutido no Capítulo 2, o ganho de resistência mecânica em pastas e argamassas álcali-ativadas se dá por reações de geopolimerização. Nas primeiras horas as ligações de siloxano (Si–O–Si) são quebradas em silanol (–Si–OH) e/ou sialato (–Si–O–) e são catalisadas pelas hidroxilas  $\text{OH}^-$  do ativador alcalino. Num primeiro momento há intensa reação exotérmica, observada no pico em 12 minutos após a mistura dos produtos (Figura 57). À medida que a molaridade do ativador alcalino aumenta, maior é a quantidade de hidroxilas  $\text{OH}^-$  disponíveis, desestabilizando as ligações de siloxano e aumentando a energia liberada. Esse comportamento explica a expressiva diferença entre os valores de energia térmica da pasta MC-100%-12,5 (24 mW/g) e MC-100%-8 (18 mW/g), ambos para um tempo de 12 minutos. Isso também foi observado por Cui *et al.* (2019), visto que geopolímeros com relação  $n(\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}})$  igual a 17 liberaram mais energia térmica do que com  $n(\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}})$  igual a 13.

Os aglomerados de monômeros e dímeros formados na polimerização crescem e se expandem, formando tetraedros de  $(\text{HO-})_3\text{Si-OH}$  que crescem, se expandem e geram coloides. O alumínio também é responsável por parcela da energia liberada, pois as ligações Al–O–Si são quebradas e ele se liga às hidroxilas, formando  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

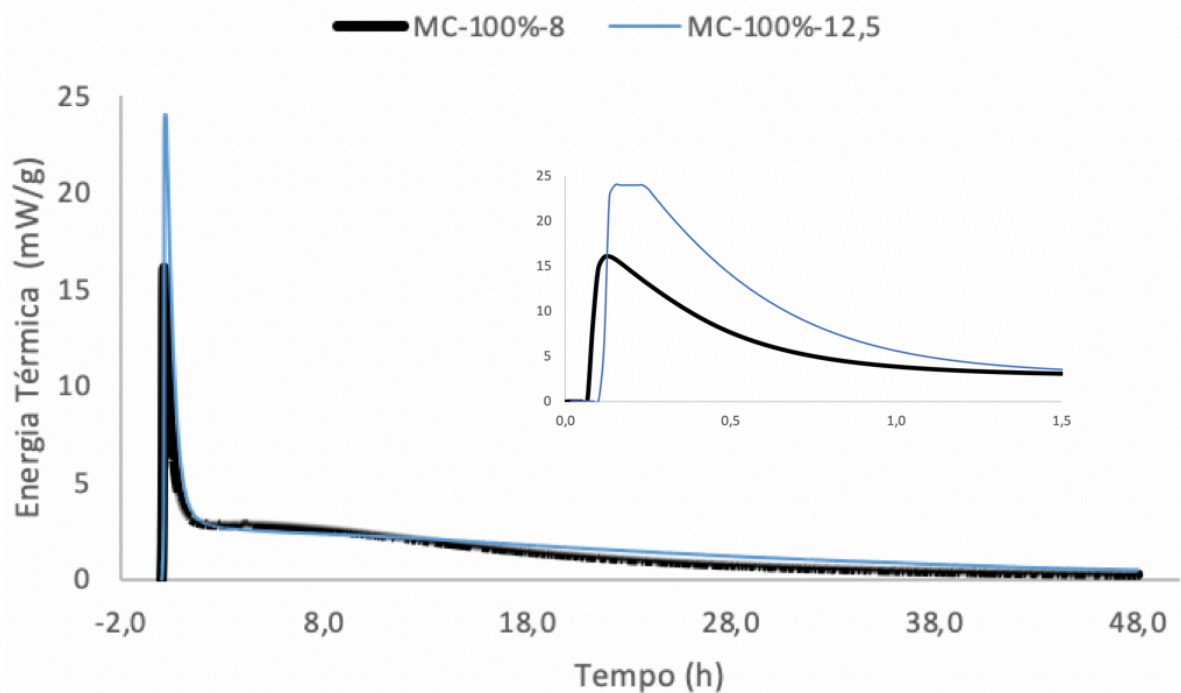


Figura 57: Fluxo de calor das pastas MC-100%-8 e MC-100%-12,5.

Nas pastas à base de RTM (Figura 58) observa-se que as curvas são semelhantes, quase que sobrepondo-se. O pico de energia térmica liberada em ambas amostras foi de 8 mW/g aproximadamente para um tempo igual a 6 minutos após a mistura. Além disso, nota-se que a pasta com menor concentração molar de ativador alcalino liberou um pouco mais de energia. Esse resultado está associado à maior formação de produtos estáveis, visto que as pastas com esta concentração molar também atingiram maior resistência à compressão axial em relação à argamassa com 10 mol/litro.

Com o aumento da formação de produtos estáveis, a mobilidade iônica diminui, pois a água é perdida por secagem ou fica imobilizada no interior da matriz. A diminuição da energia térmica liberada, observada nas Figuras 57 e 58, corrobora essas afirmações, visto que após 24 horas os valores são substancialmente menores. O desenvolvimento da resistência logo nas primeiras idades está de acordo com os trabalhos de Macioski (2017), Soares (2020), Li *et al.* (2017) e Riahi *et al.* (2020).

Analisando as maiores resistências à compressão axial para baixas molaridades da solução ativadora nas pastas com RTM (Figura 44), a pequena banda amorfa vista no DRX do RTM (Figura 17) e a baixa taxa de liberação de energia térmica (Figura 58) pode-se concluir que esse precursor tem características

crystalinas e que a molaridade do ativador alcalino não é suficiente para quebrar as fortes ligações dos constituintes do precursor. Assim, grande parte do precursor se mantém inerte, contribuindo para a acentuada lixiviação observada no ensaio de absorção de água por capilaridade (Figura 54).

O aspecto úmido constatado na análise visual qualitativa (item 4.2.1) está de acordo com esses resultados, uma vez que o ativador alcalino não encontra produtos para reagir. Além disso, a viscosidade do ativador alcalino, já discutida anteriormente, dificulta a perda da água para o ambiente, tornando o processo mais lento. Tal comportamento pode ser observado mesmo após 28 dias em cura ambiente.

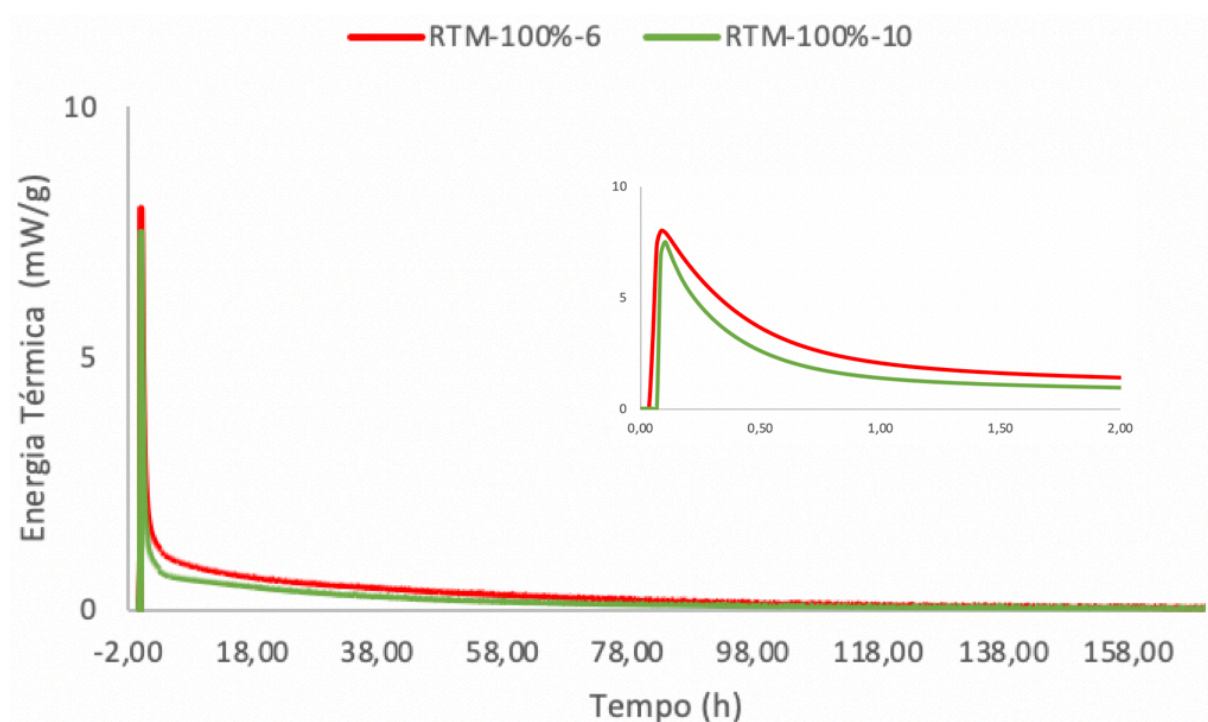


Figura 58: Fluxo de calor das pastas RTM-100%-6 e RTM-100%-10.

Na Figura 59 são exibidas as curvas de calor de reação das pastas MC-100%-8, MC-100%-12,5, RTM-100%-6 e RTM-100%-10, obtidas por integração dos dados no programa Calmetrix CalCommander v.2.19, conforme ASTM C1702 (2017).

Conforme já discutido, as pastas com RTM não sofreram pega e, mesmo após 180 horas de ensaio, ainda se encontravam em estado pastoso. Analisando a resistência à compressão axial (Figura 44), nota-se que a temperatura de cura teve



efeito benéfico em todas as argamassas estudadas. O ensaio no calorímetro isotérmico influenciou significativamente as pastas, pois a 23°C a reação de policondensação não ocorreu. Os efeitos da temperatura de cura durante o processo de desenvolvimento de resistência à compressão nas idades iniciais também foram relatados por Bakhavrev (2006) e Pinheiro (2017).

Quando se comparam as pastas com diferentes precursores (MC e RTM), observa-se diferença significativa no calor de reação em valores absolutos. Analisando o calor de reação ao final de cada um dos ensaios, a pasta RTM-100%-6 libera 32% menos calor de reação do que a MC-100%-12,5. Já quando analisado estas mesmas amostras em um tempo igual a 48h podemos notar que a pasta de RTM-100%-6 libera 72% menos calor que a MC-100%-12,5. Esses valores estão de acordo com as proposições feitas anteriormente.

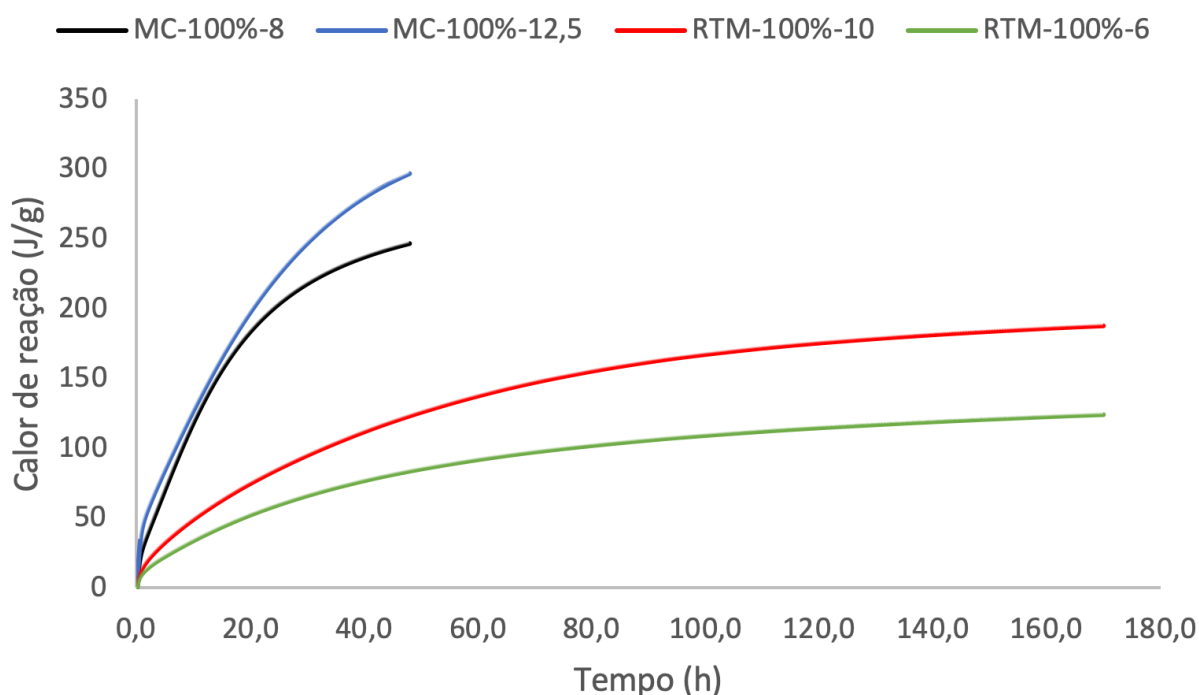


Figura 59: Calor de reação das pastas MC-100%-8, MC-100%-12,5, RTM-100%-6 e RTM-100%-10.

#### 4.3.2. Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada em dez amostras de argamassas álcali-ativadas (Figura 60), e duas amostras de eflorescência: MC-100%-12,5-A e

RTM-100%-6-A (argamassas com maior taxa de formação por análise visual). Essas duas argamassas foram as que apresentaram quantitativamente maior presença dessa patologia. Após a análise estatística, as argamassas escolhidas foram:

- MC-100%-8-A, MC-100%-8-80, MC-100%-10-A, MC-100%-10-80, MC-100%-12,5-A, MC-100%-12,5-80;
- RTM-100%-6-A, RTM-100%-6-80, RTM-100%-10-A, RTM-100%-10-80.

O procedimento utilizado para obtenção das curvas foi análogo ao descrito no item 3.1.



Figura 60: Amostras para TG: (a) argamassas MC-100% e RTM-100%; (b) eflorescência.

As Figura 61 a 66 mostram as curvas de TG e DTG das amostras MC-100%-8-A, MC-100%-8-80, MC-100%-10-A, MC-100%-10-80, MC-100%-12,5-A e MC-100%-12,5-80.

Khan *et al.* (2015) descrevem que abaixo de 100°C ocorre a secagem e/ou desidratação da água livre ou capilar e até 200°C ocorre a perda da água quimicamente ligada. A perda de massa notada foi de 4 a 8%, estando em conformidade com o obtido por Rocha *et al.* (2018). Khan *et al.* (2015) descreve que água quimicamente ligada é liberada da molécula Si-O-H na faixa de 300 a 400°C.

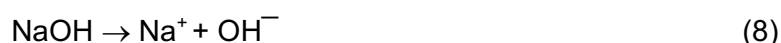
Segundo Harima (1997), a sílica pode sofrer diversas modificações estruturais, com sucessivas diminuições de densidade, de 2,65 até 2,21 g/cm<sup>3</sup>. Em 573°C ocorre a transformação polimórfica da sílica - SiO<sub>2</sub> (quartzo α → quartzo β). O pequeno pico encontrado nas argamassas MC-100%-8-A, MC-100%-10-A e MC-100%-10-80 corresponde à essa reação.

Como a taxa de aquecimento do ensaio foi 15°C/min, é possível que a leitura do equipamento não tenha sensibilidade suficiente para identificar todas as modificações de fases. Para uma identificação mais precisa, uma taxa de aquecimento menor seria mais adequada, porém demandaria maior tempo de duração para cada análise.

Segundo Khan *et al.* (2015) e Soares (2020), o pico localizado entre 600 e 700°C pode ser atribuído à reação do álcali com a sílica amorfa e é responsável pela perda de massa de 1 a 2%. A partir de 700°C tem-se fenômenos associados a recristalização das pseudo zeólitas e/ou geopolímeros conforme descrito por Sore *et al.* (2020).

A maior perda de massa registrada foi na argamassa MC-100%-12,5-A, 20,3%, o que corresponde a um valor 53% maior do que o encontrado na argamassa MC-100%-10-A. Isso ocorreu pois a densidade da solução ativadora alcalina aumentou juntamente com a molaridade. Assim, como as dosagens foram calculadas em volume, a quantidade de água na mistura também aumentou com a molaridade.

Tal comportamento está de acordo com as conclusões de Park e Pour-Ghaz (2018), que atribuem à água o papel de veículo para a dissociação dos álcalis e o meio para que as reações de polimerização ocorram. A Equação 8 mostra, de forma simplificada, os produtos da dissociação do hidróxido de sódio em água.



Conforme discutido no item 2.6, as cadeias de geometria molecular Q<sup>n</sup>(mAl) não tem água na sua constituição. Portanto, diferentemente do C-S-H, a água não faz parte das redes pseudozeolíticas, conforme descrito na Tabela 2 (hidrosodalita, zeólita P, Na-chabazita, zeólita Y, faujasita, dentre outras fases). Esse comportamento está diretamente relacionado à resistência dos cimentos alcali-ativados a altas temperaturas. Com a transição para o estado sólido, a diminuição da mobilidade no interior da matriz favorece o aprisionamento de da água.

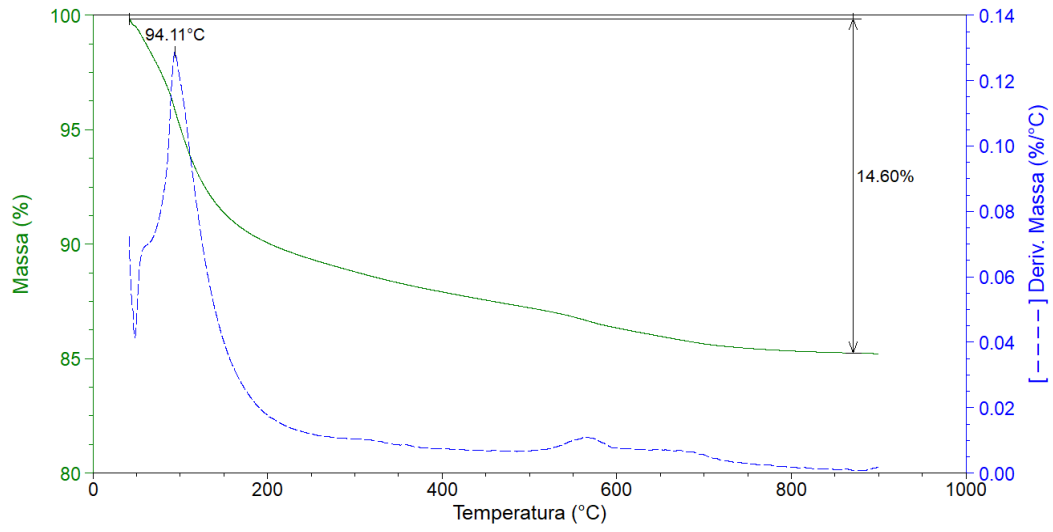


Figura 61: Curvas TG e DTG da argamassa MC-100%-8-A.

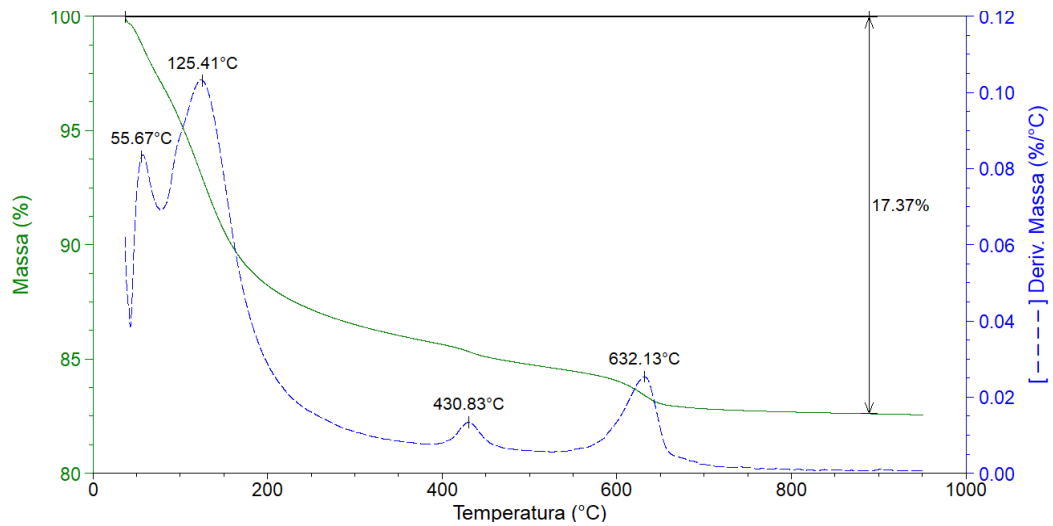


Figura 62: Curvas TG e DTG da argamassa MC-100%-8-80.

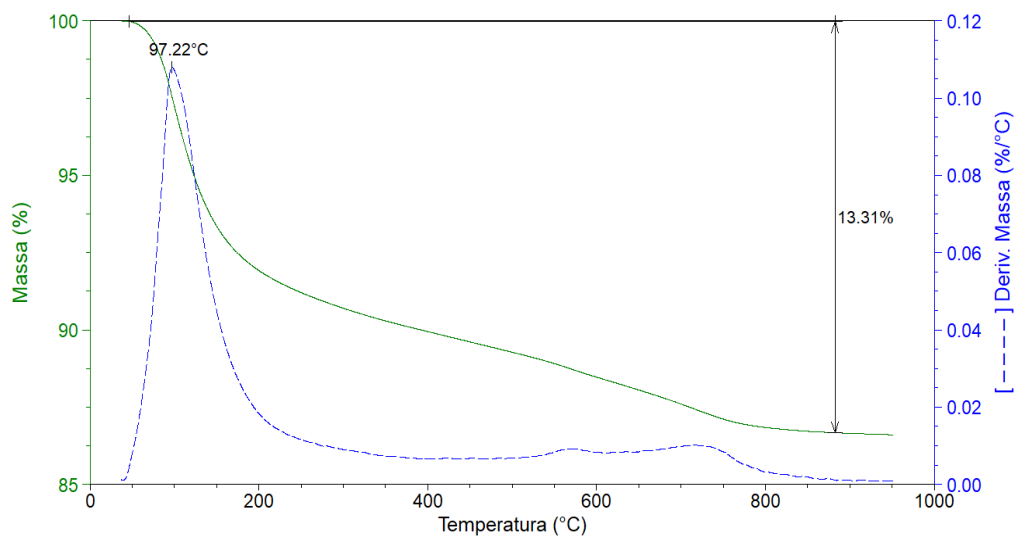


Figura 63: Curvas TG e DTG da argamassa MC-100%-10-A.

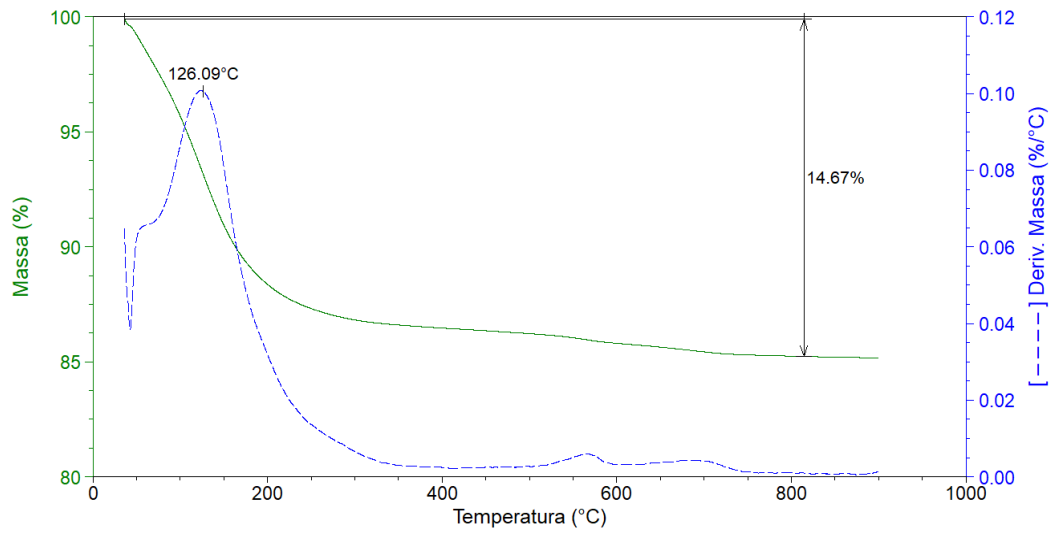


Figura 64: Curvas TG e DTG da argamassa MC-100%-10-80.

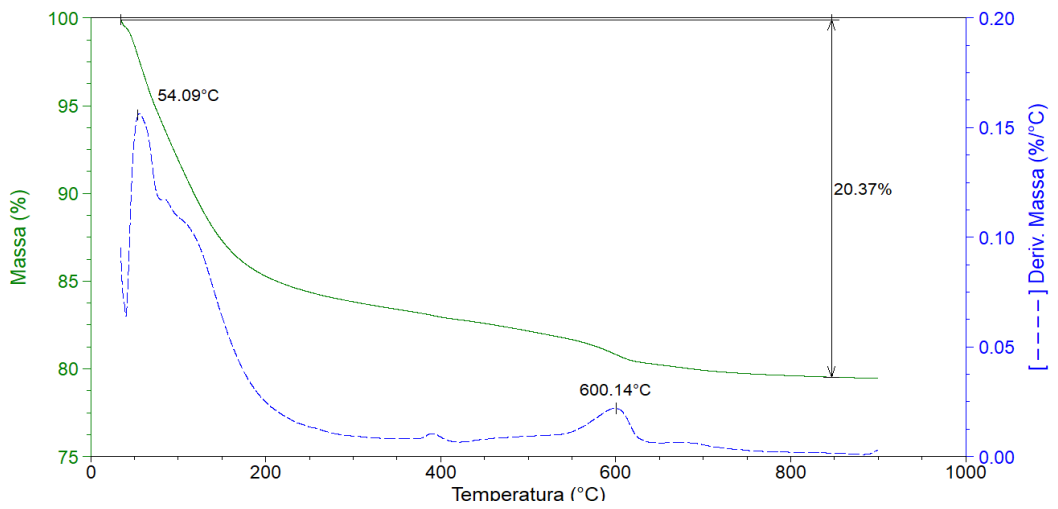


Figura 65: Curva de TG e DTG da argamassa MC-100%-12,5-A.

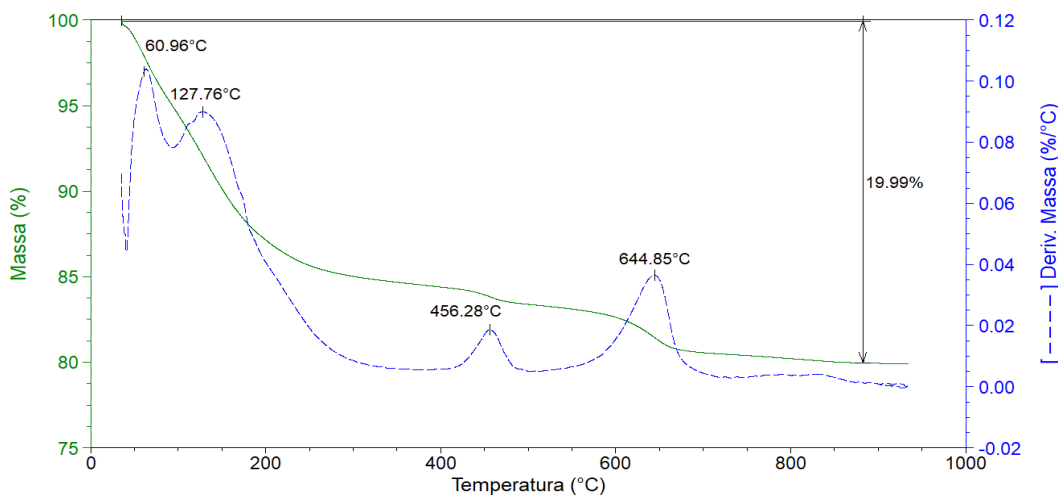


Figura 66: Curvas TG e DTG da argamassa MC-100%-12,5-80.

As análises termogravimétricas das argamassas contendo RTM como precursor podem ser vistas nas Figuras 67 a 70 e representam as amostras RTM-100%-6-A, RTM-100%-6-80, RTM-100%-10-A e RTM-100%-10-80, respectivamente.

Os primeiros picos observados estão abaixo de 87°C, indicando desidratação e/ou secagem. A ausência de pico entre 100 e 126°C pode indicar pouca água quimicamente ligada. Isso está de acordo com os resultados de DRX, calorimetria por condução isotérmica e resistência à compressão axial, que mostram elevada cristalinidade do RTM e baixa taxa de formação de produtos estáveis resistentes. Dessa forma, a água se mantém livre, sendo facilmente perdida. Aproximadamente 60% da água é livre, ocupando predominantemente os poros do geopolímero, ou seja, os espaços intersticiais entre as partículas de gel. Há também a água intersticial, responsável por 35%, que está associada aos cátions ativos, como Si e Al. A água restante, que representa 5% do total, está sob forma de grupos de hidroxila em geopolímeros e possui uma densidade relativamente baixa. Esses grupos de hidroxila são responsáveis pela ligação química e permanecem nos geopolímeros no interior de pequenas estruturas de poros (KHAN *et al.*, 2015).

A argamassa com maior perda de massa foi a RTM-100%-6-80, com 29,3%, o que representa 2,13 vezes a perda de massa da argamassa RTM-100%-6-A. Essa diferença tão significativa está relacionada aos picos em 861,3°C e à parte ascendente da curva em um ponto desconhecido e acima de 950°C (temperatura final do ensaio). Esse ponto pode estar relacionado à decomposição da muscovita, que ocorre entre 850 e 950°C.

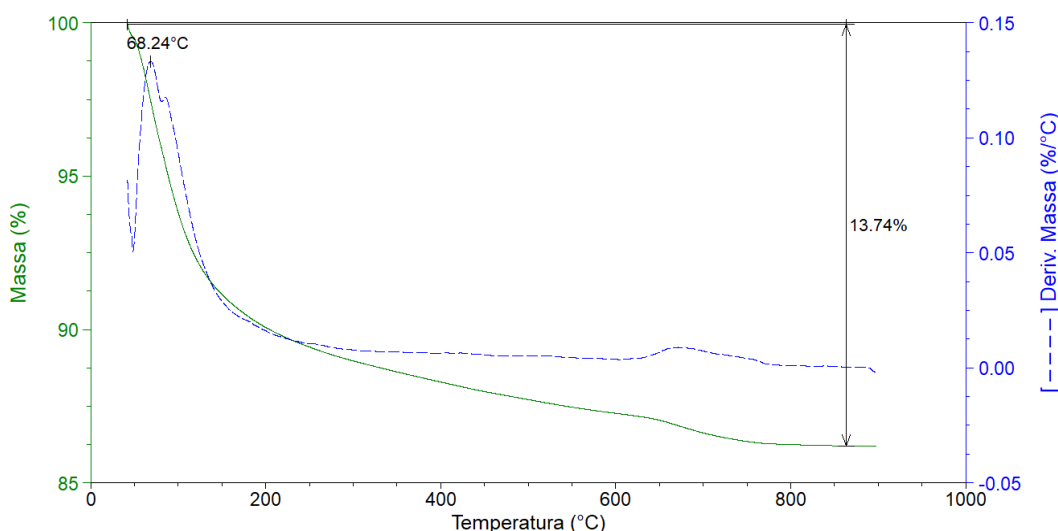


Figura 67: Curvas TG e DTG da argamassa RTM-100%-6-A.

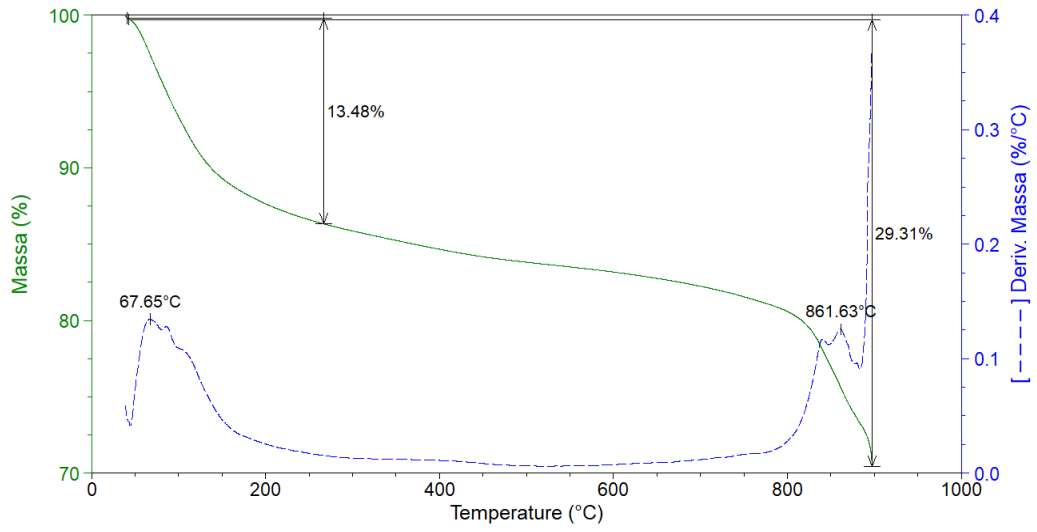


Figura 68: Curvas TG e DTG da argamassa RTM-100%-6-80.

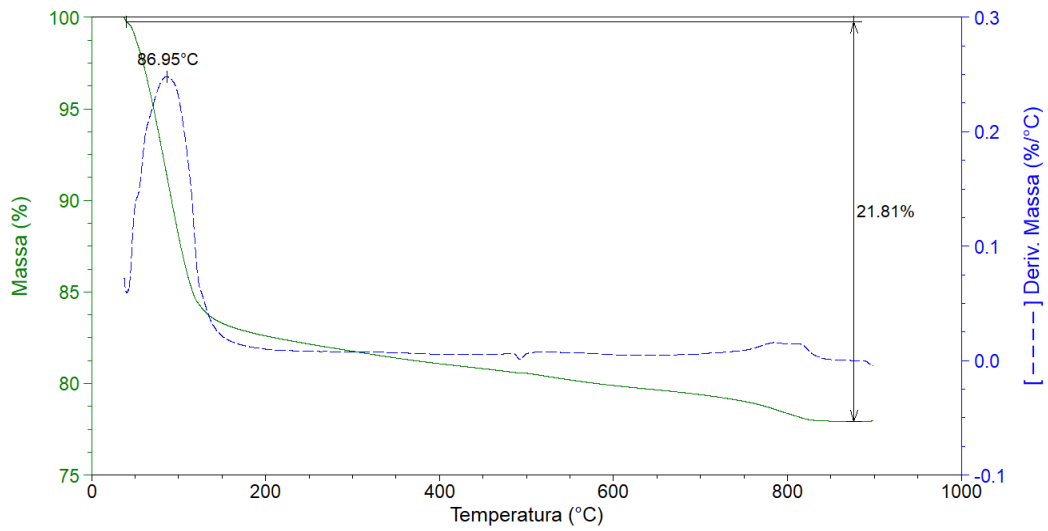


Figura 69: Curvas TG e DTG da argamassa RTM-100%-10-A.

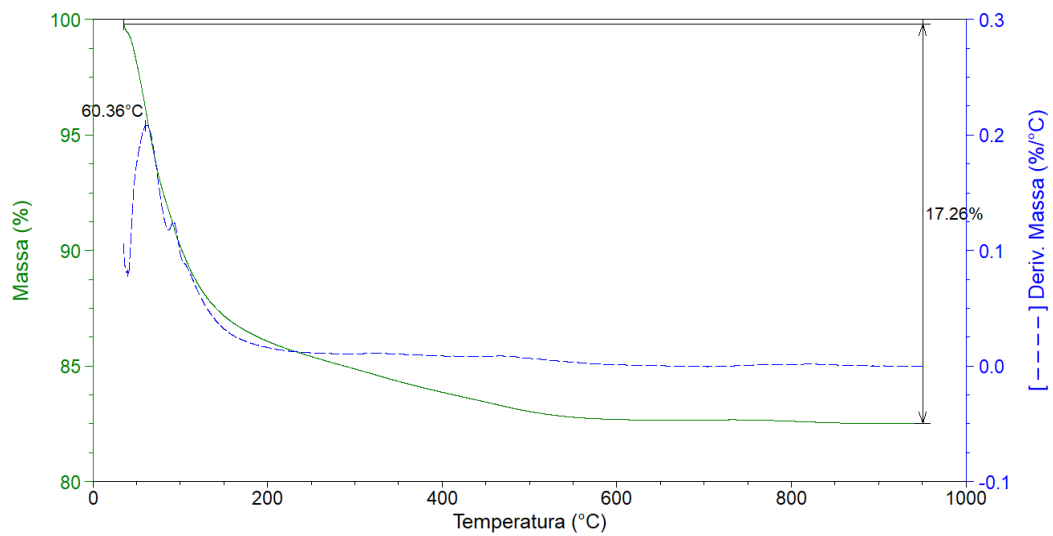


Figura 70: Curvas TG e DTG da argamassa RTM-100%-10-80.

Da análise das curvas termogravimétricas do MC e do RTM (Figuras 61 a 70), nota-se que as argamassas com metacaulim como precursor são mais estáveis termicamente do que as de resíduo de tijolo moído.

Nas análises de TG das argamassas com RTM nota-se a ausência de fases de decomposição por pirólise abaixo de 861,3°C, além das já discutidas anteriormente. A decomposição da muscovita nessa temperatura demonstra a desestabilização de uma fase cristalina cuja molaridade do ativador alcalino não conseguiu alterar durante a mistura no estado fresco. Analisando a ausência de fases no TG e a DRX do RTM em pó (Figura 17) sem uma banda de halo amorfo bem definido, bem como o resultado da resistência à compressão axial (Figura 44), que são muito baixas, conclui-se que o processo de beneficiamento do RTB em RTM não foi suficiente para formar um precursor com características mínimas de desempenho; isto é, durante o ensaio de TG há um produto muito cristalino que só se decompõe a altas temperaturas e que não forma matriz tipo N-A-S-H, corroborando para as baixas resistências à compressão axial.

Vale ressaltar que alguns parâmetros físicos tiveram resultados interessantes: a trabalhabilidade no ensaio de abatimento *flow table test* melhorou; a densidade de massa no estado endurecido (Tabela 11) atingiu classificação M5 e M6, segundo a ABNT NBR 13281 (2005).

Para a realização do ensaio termogravimétrico da eflorescência presente na superfície de alguns corpos de prova, teve-se o auxílio de uma espátula em forma de canaleta, a qual serviu para raspagem e coleta.

Foram identificados dois picos (Figura 71): o primeiro a aproximadamente 98,8°C correspondente à evaporação de água. Lv *et al.* (2020) relataram que a formação de eflorescência de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  é a mais comum em ambientes com baixa concentração atmosférica de  $\text{CO}_2$  (0,03 a 0,04%). Dessa forma, esse composto perde sete moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  na temperatura de ebulição da água, ou seja, em torno de 100°C, o que explica a presença do pico 1. O segundo pico, com perda de massa de 10,9%, foi identificado em 852°C (ponto 2). Esse ponto está associado à decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em  $\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$ , assim como identificado por Prasetyo *et al.* (2019).



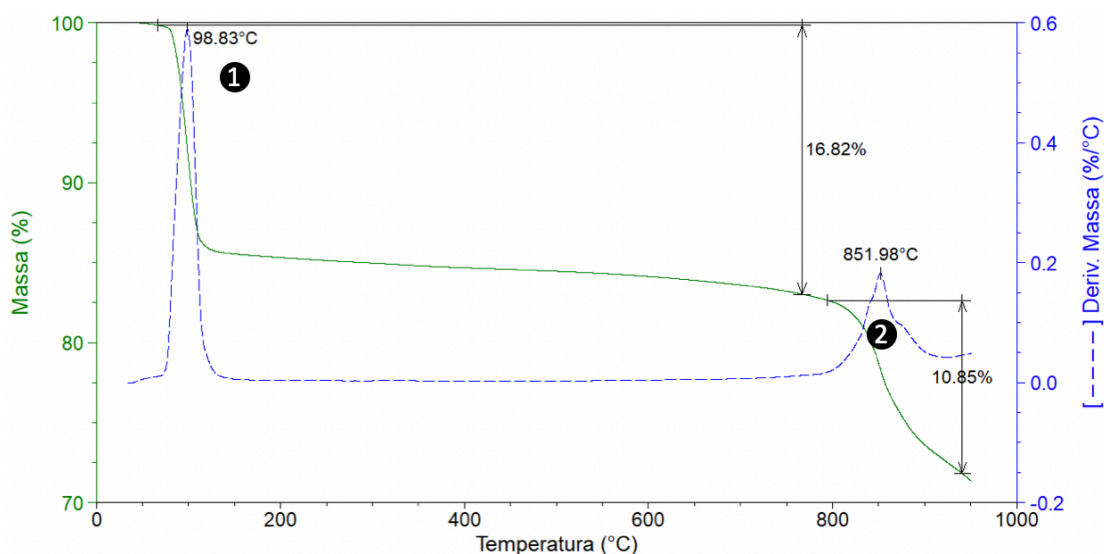


Figura 71: Curvas TG e DTG da eflorescência presente na argamassa MC-100%-12,5-A.

#### 4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Laboratório de Materiais Avançados da UENF (LAMAV-UENF), em um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo Superscan SSX550. Esta técnica analítica possibilita a identificação das características morfológicas de materiais sólidos (GONÇALVES, 2021).

O processo de preparação das amostras consistiu na limpeza da superfície do porta amostras de aço com baixo teor de carbono banhado por cobre, colocação de fita dupla face de carbono e metalização com ouro (Figura 72). As amostras foram retiradas da parte interna dos corpos de prova, na região central, tanto da altura quando do diâmetro. Vale ressaltar que as amostras não eram da região de fratura dos corpos-de-prova.



Figura 72: Preparação das amostras para MEV.

Diferentes microestruturas puderam ser observadas em imagens obtidas com diferentes aumentos (500x e 5.000x).

Na Figura 73 são exibidas as micrografias das argamassas MC-100%-8-A e RTM-100%-6-80 com aumento de 500x. Observa-se que há a deposição de uma camada sobre a superfície da amostra, possivelmente eflorescência. Conforme já discutido anteriormente, as argamassas álcali-ativadas com hidróxido de sódio costumam apresentar essa patologia.

Em aumento semelhante, Soares (2020), Duxson (2006) e Sore *et al.* (2016) relataram a presença de uma matriz homogênea, poros, fissuras e interface matriz-agregado miúdo bem definida. No entanto, devido à presença de elevada quantidade de eflorescência, este trabalho não apresentou essas características. Diferentemente de Soares (2020) e Duxson (2006), o único ativador alcalino utilizado no presente estudo foi o NaOH, enquanto aqueles utilizaram silicato de sódio ou combinações deste com hidróxido de sódio. Logo, o tipo de ativador alcalino é de extrema importância para a formação ou não de eflorescência.

Pode-se destacar que o tempo entre a preparação da amostra e a realização do ensaio por ter tido efeito dominante sobre os achados das imagens, sobretudo a eflorescência. Neste trabalho, devido a problemas logísticos o tempo foi longo, favorecendo a migração do íons  $\text{Na}^+$ .

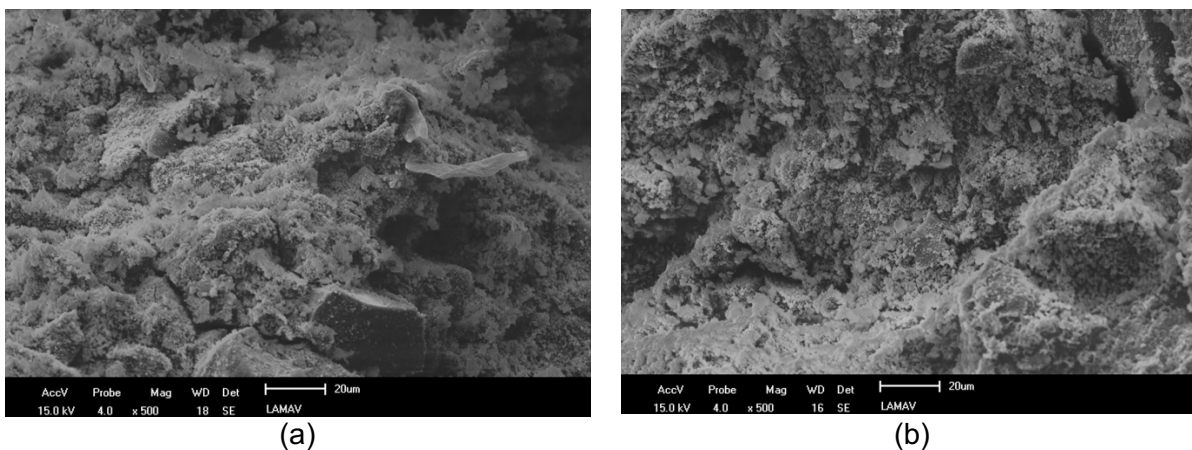


Figura 73: (a) Argamassa MC-100%-8-A; (b) argamassa RTM-100%-6-80 (aumento de 500x).

Para aumento de 2.000x, pôde ser visualizada, na amostra MC-100%-12,5-A (Figura 76), estruturas alongadas no formato de agulhas (morfologia acicular) criando novelos, possivelmente eflorescência. Estruturas assim também foram observadas por Lv *et al.* (2020); no entanto, apenas de maneira localizada. A Figura 74a mostra uma porção de agregado miúdo. Além disso, notam-se também lamelas de matriz compacta (Figura 74b), como descrito por Rocha *et al.* (2018).

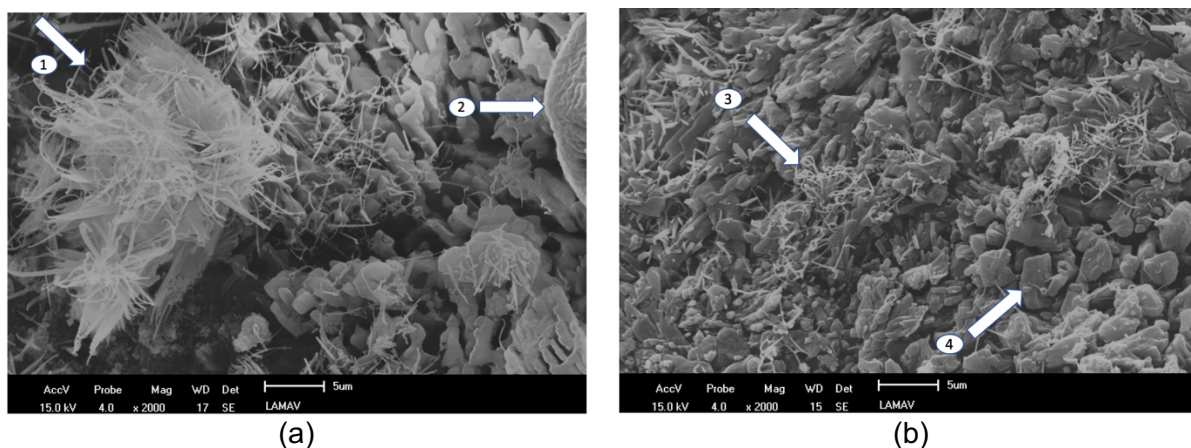


Figura 74: (a) Argamassa MC-100%-12,5-A; (b) argamassa RTM-100%-6-A (aumento de 2.000x).

A matriz compacta de N-A-S-H (Figura 74) é a fase responsável pela resistência da argamassa álcali-ativada. Conforme discutido no item 2.6.2, o N-A-S-H forma grandes redes densas e resistentes e está relacionado à quebra da estrutura molecular do precursor pela ação do ativador alcalino.

A reorganização molecular envolve a capacidade do ativador alcalino de desestabilizar o precursor. Nas microscopias das argamassas com 100% de RTM foram identificados diversos grãos não reagidos (Pontos 2 e 4) e elevada taxa de formação de eflorescência (Pontos 1 e 3). Esse comportamento revela a incapacidade do precursor de decompor a estrutura alcalina do RTM para formar novas fases. Dessa forma, além do NaOH ficar livre, a resistência à compressão é baixa quando comparada às argamassas de metacaulim (Figura 42 e 44).

As microscopias corroboram os resultados obtidos nos ensaios de calorimetria, curvas de calor de reação presentes na Figura 59, pois as argamassas com maior quantidade de grãos não reagidos, no caso com RTM, têm menor amplitude de calor de reação. Como a reação para formação de N-A-S-H é exotérmica, menos grãos reagidos levam à menor liberação de calor.

#### 4.3.4. Difração de raios X (DRX)

Visando identificar fases cristalinas nas argamassas, foram utilizados os mesmos equipamentos e procedimentos descritos no item 3.1.1 nas análises por difração de raios X.

As principais fases cristalinas encontradas foram quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), muscovita [ $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_4$ ] e anatásio ( $\text{TiO}_2$ ), como mostra a Figura 75.

No que tange às bandas de halos amorfos, fez-se inicialmente a análise de amostras submetidas a um mesmo tipo de cura. Observa-se que na amostra com menor concentração molar de solução ativadora (MC-100%-8-A), o halo está entre 16 e 38°. Esse ângulo cresce gradativamente com o aumento da molaridade da solução ativadora (até 15 mol/litro).

Nas amostras curadas a 80°C, a intensidade do halo amorfo é maior, quando comparada às argamassas submetidas à cura ambiente. Além disso, percebe-se também nesse grupo que a porção final desse halo ocorre a aproximadamente 44°. Esse deslocamento da banda amorfa também foi identificado por Soares (2020) e Duxson *et al.* (2006), que o atribuíram à formação do gel aluminossilicato hidratado (N,K)-A-S-H com ordenamento atômico aleatório, de curto alcance, rígido e de

elevada resistência mecânica, formado após o contato do metacaulim com a solução ativadora alcalina.

Esses resultados estão de acordo com a resistência à compressão axial (Figura 42), pois maiores valores de resistência mecânica foram encontrados para as argamassas com concentrações molares mais elevadas, indicando, portanto, maior quantidade de N-A-S-H formado, visto que o ativador alcalino utilizado no presente estudo era monocomponente (NaOH).

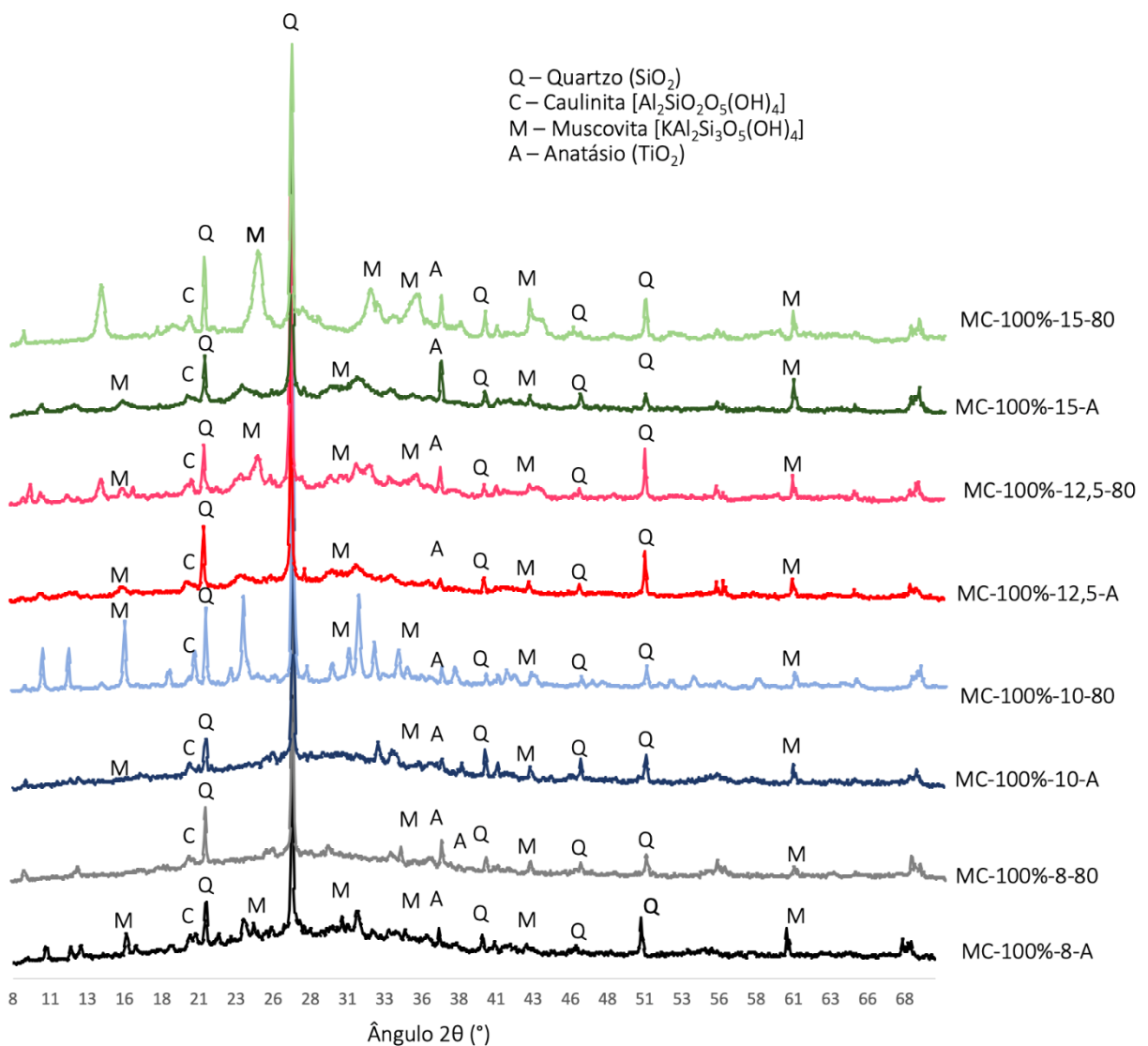


Figura 75: DRX das argamassas à base de metacaulim.

A Figura 76 mostra as análises de DRX das argamassas com RTM como precursor. Nota-se que a quantidade de amostras ensaiadas não foi a mesma das demais técnicas analíticas, pois este ensaio exige que a amostra seja destorroada e

colocada em um porta-amostra metálico na forma de pó seco. Entretanto, as amostras com concentrações molares mais elevadas se comportaram de forma plástica, não possibilitando a preparação. A alternativa seria secar em estufa, mas pela natureza termoativa desses materiais álcali-ativados, os resultados poderiam não representar a realidade. Sendo assim, apenas as amostras RTM-100%-6-80, RTM-100%-8-80 e RTM-100%-10-80 foram ensaiadas.

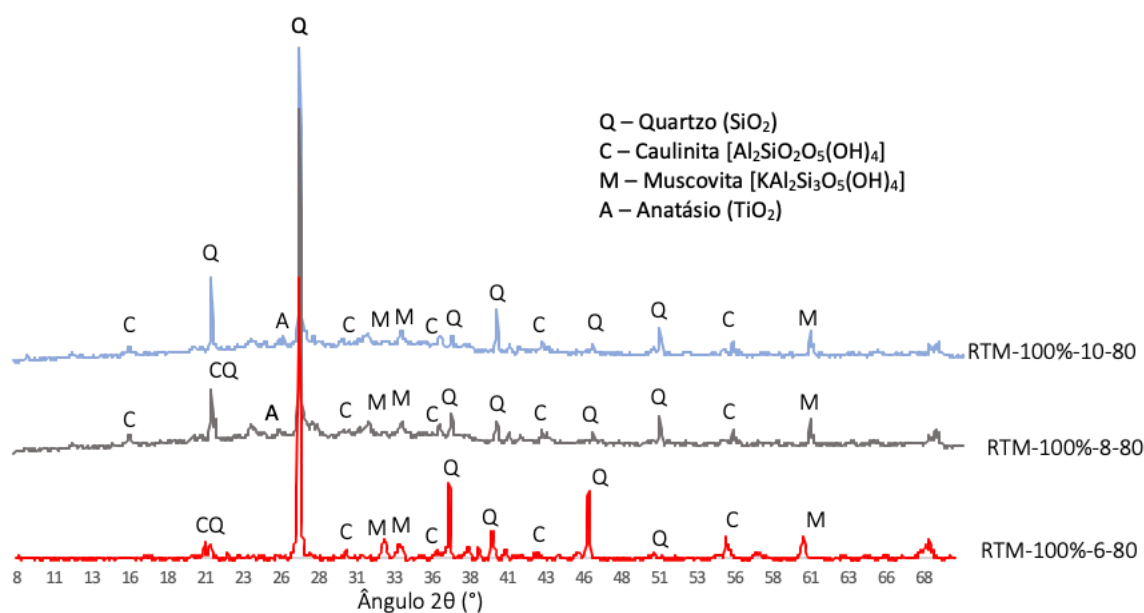


Figura 76: DRX das argamassas à base de RTM.

Conforme descrito anteriormente, o RTM tem natureza cristalina e o processo de beneficiamento não foi suficiente para criar uma matéria-prima com boa reatividade. Sendo assim, somente pequena porção de material amorfo reagiu com a solução alcalina ativadora, de forma que a maioria dos picos encontrados na análise do RTM *in natura* (Figura 17) também pode ser observada nos produtos finais. De fato, houve a formação de matriz do tipo N-A-S-H, visto que há características de um corpo sólido com resistência mecânica (Figura 44).

Sabe-se que o precursor não foi dissolvido totalmente devido à baixa resistência à compressão apresentada e à lixiviação constatada no ensaio de absorção por capilaridade (Figura 54).

Pode-se notar, da análise da Figura 76, que a intensidade dos picos, na maioria dos ângulos, diminui para molaridades menores. Ressalta-se que foi na menor molaridade (6 mol/litro) que a maior resistência foi atingida. Sendo assim, o

aumento da resistência à compressão axial tem relação direta com a intensidade dos picos cristalinos e, conseqüentemente, com a formação de N-A-S-H.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 5.1 Conclusões

Foram produzidas 45 argamassas, variando-se o precursor (MC-100%, RTM-100% e MC+RTM-50%), a temperatura de cura (ambiente, 60 e 80°C) e a molaridade dos ativadores alcalinos (6, 8, 10, 12,5 e 15 mol/litro). Da análise dos resultados físicos, químicos e mecânicos foi possível concluir:

- nas argamassas MC-100% submetidas à cura ambiente a trabalhabilidade diminuiu com o aumento da molaridade do ativador alcalino, não estando ligada diretamente à resistência mecânica. Ressalta-se que a resistência à compressão axial apresentou um ponto ótimo; no entanto, a alcalinidade do meio não é o parâmetro dominante, e os fenômenos físicos da reação de polimerização (como a molhabilidade dos grãos e a viscosidade) parecem ter forte influência. Intensa formação de eflorescência pôde ser notada em todas as argamassas, sendo um fator preocupante para aplicações práticas;
- a massa de água absorvida por capilaridade diminuiu com o aumento da resistência e densificação da matriz, indicando maior dificuldade da água em penetrar na argamassa, condizente com as características da matriz densa de N-A-S-H. A intensidade da reação, vista pela taxa de liberação de calor, aumentou para molaridades mais altas, devido à elevada reatividade das frações amorfas do precursor com o ativador alcalino, que geram as reações exotérmicas. A presença de grãos de MC não reagidos e a formação de eflorescência indicam uma característica relevante em que os materiais não atingiriam seu propósito na integralidade, pois não houve a formação de N-A-S-H e perdeu-se  $\text{Na}^+$  para o meio externo;
- as argamassas MC-100% submetidas à cura térmica de 60 e 80°C apresentaram ganhos de resistência mecânica em relação à cura ambiente. A formação de eflorescência foi menor em molaridades mais baixas do ativador alcalino. O coeficiente de capilaridade das argamassas curadas à temperatura ambiente e a 80°C não diferiu significativamente, mostrando a ineficiência da cura térmica para diminuir a absorção por capilaridade, sendo recomendado, portanto, o aumento da molaridade. De forma geral, a intensidade dos picos



identificados no TG aumentou em relação às argamassas curadas à temperatura ambiente, indicando maior taxa de formação de fases estáveis;

- as argamassas constituídas por MC-50%+RTM-50% apresentaram valores intermediários quando comparadas às argamassas constituídas somente por MC ou RTM, obedecendo à regra das misturas, já que as propriedades dependem das frações volumétricas dos materiais constituintes; pôde-se constatar que tanto a resistência à compressão axial quanto o abatimento de tronco no ensaio *flow table test* seguiram perfeitamente a regra das misturas;
- nas argamassas com precursor RTM-100% curadas à temperatura ambiente, foram encontradas as menores resistências à compressão axial, além de um aspecto úmido, indicando falta de reatividade do precursor para ser ativado pelo NaOH. Já a trabalhabilidade melhorou significativamente em relação às outras concentrações molares, indicando que não há interferência da viscosidade da solução do ativador alcalino no ensaio de espalhamento. Além disso, constatou-se a impossibilidade de desmoldar os corpos de prova com elevada molaridade, devido ao comportamento semissólido, levando à baixa resistência mecânica e, conseqüentemente, à lixiviação, observada na análise visual dos corpos de prova submetidos ao ensaio de absorção por capilaridade. Vale destacar ainda a lenta taxa de liberação de calor no ensaio calorimétrico, mostrando baixa taxa de formação de N-A-S-H e, conseqüentemente, baixa resistência mecânica;
- Com relação a aplicabilidade, a argamassa mais viável foi a MC-100%-12,5-60, pois não apresentou diferença significativa da MC-100%-12,5-80, porém com menor gasto energético para sua confecção. Vale ressaltar que mudando a molaridade da soluções ativadora alcalina tem-se ganhos expressivos na resistência a compressão axial sem a cura térmica. Como exemplo o ganho de 17,5 MPa da argamassa MC-100%-10-A para a MC-100%-12,5-A. No que tange a absorção por capilaridade, a mais viável foi a MC-100%-15-A, que não diferiu significativamente da MC-100%-15-80, porém com economia de energia.
- Por fim, nas argamassas com precursor RTM-100% submetidas à cura térmica de 60 e 80°C observou-se melhora nas propriedades mecânicas em relação à cura ambiente; todavia de forma não significativa, evidenciando a baixa reatividade do RTM. A elevada cristalinidade do material *in natura* também pôde

ser vista quando da análise das argamassas. A intensa taxa de formação de eflorescência mostra que pouco álcali participou das reações de polimerização.

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Baseando-se nos resultados obtidos nesta pesquisa e no potencial de utilização dos cimentos álcali-ativados, são sugeridas as seguintes pesquisas:

- estudar diferentes proporções precursor:agregado;
- analisar concentrações molares dos ativadores alcalinos inferiores a 6 mol/litro para as argamassas de RTM, visto que, diferentemente das argamassas de MC, o ponto ótimo não ficou evidente;
- procurar formas de beneficiamento do RTM mais eficientes, visando diminuir a cristalinidade do material, mas atentando para o consumo energético do processo;
- realizar ensaios de degradação nas argamassas, como ensaio de lixiviação e solubilização, ataque por ácidos e sulfatos, ciclos de molhagem e secagem, dentre outros;
- empregar técnicas analíticas que possam identificar a geometria molecular dos produtos formados, como espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (*FTIR*) e ressonância magnética nuclear com rotação de ângulo mágico (*NMR-MAS*);
- utilizar temperaturas de cura diferentes das aqui estudadas, assim como em ambiente saturado de CO<sub>2</sub>, a fim de verificar a carbonatação das argamassas.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdollahnejad, Z., Kheradmand, M., Pacheco-Torgal F. (2017) Short-term compressive strength of fly ash and waste glass alkali-activated cement-based binder mortars with two biopolymers, *Journal of Materials in Civil Engineering*. 29:7-15
- Aitcin, P.C. (2016) Supplementary cementitious materials and blended cements. In: P. C. Aitcin, R. J. Flatt, *Science and Technology of Concrete Admixtures*. 1. ed. London: Woodhead Publishing, 53-73.
- Alvarez-Ayuso, E., Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., Moreno, N., Izquierdo, M. (2008) Environmental, physical and structural characterisation of geopolymer matrixes synthesised from coal (co-combustion) fly ashes. *J Hazard Mater* 2008;154:175–83.
- American Concrete Institute (2006) Guide for the use of silica fume in concrete: ACI 234R. Michigan, EUA.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (1996) Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. NBR 7215. Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (2014) Materiais pozolânicos - Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias: NBR 5752. Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (2005) Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado: NBR 13278. Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (2005) Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa aparente no estado endurecido: NBR 13280. Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (2005) Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Requisitos: NBR 13281. Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (2005) Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da absorção de água por capilaridade e do coeficiente de capilaridade: NBR 15259. Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (2016) Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo da mistura e determinação do índice de consistência: NBR 13276. Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (2015) Areia normal para ensaio de cimento - Especificação: NBR 7214. Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (2018) Concreto - Ensaio de

compressão de corpos-de-prova cilíndricos: NBR 5739. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (2014) Materiais pozolânicos - Requisitos: NBR 12653. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (2015) Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias: NBR 5751. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (2018) Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos: NBR 5739 . Rio de Janeiro.

Brandon, C.J., Hohlfelder, R.L., Jackson, M.D., Oleson J.P. (2014) Building for Eternity: The History and Technology of Roman Concrete Engineering in the Sea. 1. ed. Oxford: Oxbow Books, p. 4-95.

Brasil, Governo Federal. Lista de produtos químicos controlados. Disponível em: <https://www.gov.br/pf/pt-br/assuntos/produtos-quimicos/legislacao/listas.pdf>. Acesso em 10 de janeiro de 2022.

Bakharev, T. (2006) Thermal behavior of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research*. 26:1134-1147.

Cui, Y., Wang, D., Wang Y., Sun, R., Rui, Y. (2019) Effects of the n(H<sub>2</sub>O: Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>) ratio on the geopolymerization process and T microstructures of fly ash-based geopolymers. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 511:19-28.

Davidovits, J. (1988) Geopolymer Chemistry and Properties. *Anais da 1ª Conferência Internacional sobre Geopolímero*, Compiègne, v. 1, p. 25-48.

Davidovits, J. (1991) Geopolymers - Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis* 37(8): 1633-1656.

Davidovits, J. (1994) Properties of Geopolymeric Cements. *Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*. Kiev, Ukraine, v. 1, p. 131-149.

Dias, D.P. (2001) *Cimentos geopoliméricos: estudo de agentes químicos agressivos, aderência e tenacidade à fratura*. Tese (Doutorado em Engenharia) - Rio de Janeiro – RJ, Instituto Militar de Engenharia - IME, 216 p.

Dias, D.P., Thaumaturgo, C. (2005) Fracture toughness of geopolymeric concretes reinforced with basalt fibers. *Cement and Concrete Composites*, 27:49-54.

Dias, D.P., Silva, F.A. (2019) Effect of Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> and K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> mass ratios on the compressive strength of non-silicate metakaolin geopolymeric mortars. *Materials Research Express*. MRX-113803.R1.

Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A., Van

- Deventer, J.S.J. (2007) Geopolymer technology: The current state of the art. *J. Mater. Sci*, 42:2917–2933.
- Duxson P., Provis, J.L., Lukey G.C., Van Deventer J.S.J. (2006)  $^{39}\text{K}$  NMR of free potassium in geopolymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45: 9208-9210.
- Duxson, P. (2006) The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers. Tese (PhD em Engenharia) – Melbourne, Austrália, Universidade de Melbourne, 390p.
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. (2008) New Cementitious Materials Based on Alkali-Activated Fly Ash: Performance at High Temperatures. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91:3308-3314.
- Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., Sanz, L. (2003) Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. *J. Am. Ceram. Soc.*, 86:1389-94.
- Funahashi, E.I. (2018) *Influência do tipo de cimento Portland no desempenho de pastas e argamassas a partir de medidas calorimétricas: uma contribuição ao estudo de desempenho do concreto*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – São Paulo, SP - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 213p.
- Gonçalves, H.S. (2021) *Argamassa de cinza volante álcali-ativada com resíduo da indústria de papel e celulose (Dregs, Grits e Lama de Cal)*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Campos dos Goytacazes, RJ – Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), 105p.
- Ghosh S. (2012) Effect of synthesizing parameters on workability and compressive strength of Fly ash based Geopolymer mortar. *International Journal of Civil & Structural*, vol. 3, n. 1.
- Harima E. (1997) *Estabilidade da fase beta e obtenção da fase alfa da cristobalita a partir do resíduo da casca do arroz queimada*. Dissertação (Mestrado em Química) – São Carlos, SP - Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), 113p.
- Hongqiang, M., Hongyu, C., Jinliang, H., Jieya, G., Wri, L. (2020) Cite space-based visualization analysis on mappings of alkali-activated cementitious materials in the field of engineering research. *Case Studies in Construction Materials*, 12:321-332
- Khan, M.I., Siddique, R. (2011) - Utilization of silica fume in concrete: review of durability properties. *Resour. Conserv. Recycl.*, 57:30-35.
- Krivenko, P.V., Kovalchuk, G.Y. (2007) Directed synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix. *J. Mater. Sci.*, 42:2944-2952.

- Li, W., Lemouagna P.N., Wang, K., He, Y., Tong, Z., Cui, X. (2017) Effect of vacuum dehydration on gel structure and properties of metakaolin-based geopolymers. *Ceramics International*. 43: 14360-14-246,.
- Longhi M.A., Rodríguez E. D., Walkley B., Zhang Z., Kirchheim A. P. (2020) Metakaolin-based geopolymers: Relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation. *Composites Part B: Engineering*. 182: 107671.
- Longhi M.A., Walkley B., Rodríguez E. D., Kirchheim A. P., Zhang Z., Wang Hao (2019) New selective dissolution process to quantify reaction extent and product stability in metakaolin-based geopolymers. *Composites Part B: Engineering*. 176: 107172.
- Luukkonen, T., Abdollahnejad, Z., Yliniemi, J., Kinnunen, P., Illikainen, M. (2018) One-part alkali-activated materials: A review. *Cement and Concrete Research*, 103:21-34.
- Lv, X., Qin, Y., Lin Z. , Tian T., Cui X. (2020) Inhibition of Efflorescence in Na-Based Geopolymer Inorganic Coating. *ACS Omega*. 5(24):14822-14830.
- Macioski, G. (2017) Estudo da Álcali-ativação de Pó de Blocos Cerâmicos com Cal Hidratada. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Curitiba, PR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), 173p.
- Marvila, M.; Alexandre, J.; Rangel, A. A. G.; Zanelato, E.; Monteiro, S. N.; Delaqua, G.; Amaral, L. (2017) Estudo da Capilaridade para Argamassas de Múltiplo uso. *Anais do Congresso Anual da ABM*, v. 72, n. 1.
- Mattila, H., Zevenhoven, R. (2014) *Advances in Inorganic Chemistry*. 1. ed. Cambridge, London: Woodhead Publishing, 496p.
- Mehta, A., Ashish, D. (2019) Silica fume and waste glass in cement concrete production: A review. *Journal of Building Engineering*, 29:100888
- Murta, F.L., (2008) *Produção de argamassas a partir da ativação alcalina de metacaulim e de resíduo de tijolo moído por cales virgem e hidratada*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Campos dos Goytacazes, RJ - Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), 105p.
- Nascimento, J.D. (2019) *Carbonatação de pastas cimentícias petrolíferas modificadas com polímero estireno butadieno, sílica cristalina e sílica ativa*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Rio de Janeiro, RJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).
- Organização das Nações Unidas (2018) *Unlocking the inclusive growth story in the 21st century: Accelerating climate action in urgent times*. 1 ed. Nova Iorque – EUA.

- Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J., Leonelli, C., Palomo, A. (2014) *Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes*. 1. ed. Cambridge, London: Woodhead Publishing, 830p.
- Pandini, N.T. (2019) *Influência da Relação Mássica CaO/SiO<sub>2</sub> nas Propriedades Tecnológicas de Argamassas à base de Cinza Volante Alkali-ativada com Cal Virgem*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Campos dos Goytacazes, RJ – Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), 96p.
- Palomo, A., Monteiro, P., Martauz, P., Bilek, V., Fernández-Jiménez, A. (2019) Hybrid binders: A journey from the past to a sustainable future (opus caementicium futurum). *Cement and Concrete Research*, 124:105829
- Palomo, A., Krivenko, P., Garcia-Lodeiro, I., Kavalerova, E., Maltseva, O., Fernández-Jiménez, A. (2014) A review on alkaline activation: new analytical perspectives. *Materiales de Construcción*, 64:315.
- Panesar, K.D. (2019) *Developments in the Formulation and Reinforcement of Concrete*. 1. ed. Cambridge, London: Woodhead Publishing, p. 55-85.
- Park, S., Pour-Ghaz, M. (2018) What is the role of water in the geopolymerization of metakaolin? *Construction and Building Materials*. 182: 360-370.
- Prasetyo A.B., Maksum A., Soedarsono J.W., Firdiyono F. (2019) Thermal characteristics of ferronickel slag on roasting process with addition of sodium carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). *Materials Science and Engineering*, 541:012037.
- Pinheiro, B.F.S. (2017) *Influência da temperatura de cura na resistência à compressão dos geopolímeros* - Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Coimbra, Portugal – Universidade de Coimbra, 80p.
- Provis, J. L., Van Deventer, J. (2009) *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*. 1. ed. Cambridge, London: Woodhead Publishing, 464p.
- Provis, J.L. (2018) Alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*, 114:40-48.
- Riahi S., Nemati A., Khodabandeh A.R., Baghshahi S. (2020) The effect of mixing molar ratios and sand particles on microstructure and mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Materials Chemistry and Physics*. 240:122223 (2020)
- Rocha, T.S., Dias, D.P., França, F.C.C., Guerra, R.R.S., Marques, L.R.C.O. (2018) Metakaolin-based geopolymer mortars with different alkaline activators (Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>). *Construction and Building Materials*, 1784:53–461.
- Scrivener, K.L., John, V.M., Gartner, E.M. (2018) Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry.

*Cement and Concrete Research*, 144:2-26.

- Soares, J.C. (2020) *Avaliação das propriedades físicas, mecânicas e características microestruturais de resinas geopoliméricas para recuperação de estruturas de concreto*. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Campos dos Goytacazes, RJ – Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), 243p.
- Shi, C., Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A. (2011) New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 41:750-763.
- Sabir, B., Wild, S., Bai, J. (2001) Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review, *Cem. Concr. Compos.* 23.
- Song, M., Jiaping, L., Wei, L., Yaocheng, W., Jianzhong, L., Liang, S., Qian, J. (2017) Property and microstructure of aluminosilicate inorganic coating for concrete: Role of water to solid ratio. *Construction and Building Materials*, 148:846-856.
- Sore, S.O., Messan, A., Prud'homme, E., Escadeillas, G., Tsobnang, F. (2016) Synthesis and characterization of geopolymer binders based on local materials from Burkina Faso – Metakaolin and rice husk ash. *Construction and Building Materials* 124 (2016) 301–311.
- Swaddle, T.W. (2001) Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems. *Coordination Chemistry Reviews*, 221:665-686.
- Taylor, H.F.W. (1998) *Cement chemistry*. 2 ed. London: Thomas Telford LTDA, 480p.
- Tukey, J.W. (1949) Comparing Individual Means in the Analysis of Variance. *Biometrics*, 5:99-114.
- U.S. National Library of Medicine – PubChem Sodium hydroxide (Compound) Disponível em <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-hydroxide#section=Spectral-Information>> em 18/07/2020.
- Vargel, C. (2004) *Corrosion of Aluminum*. 2 ed. Cambridge, London: Elsevier Science, 859p.



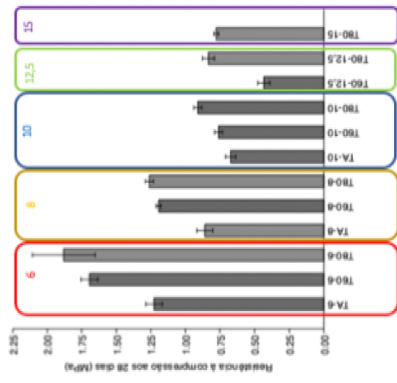
# ANEXO I

ANOVA - RTM - 100%

	TA-6	T60-6	TA-8	T60-8	TA-10	T60-10	TA-12,5	T60-12,5	TA-15	T60-15	TA-15	T60-15	TA-15	T60-15	TA-15	T60-15
N. Repetições	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Méd.	1,11	1,61	0,76	1,21	0,6	0,71	0,86	0,35	0,76	0,86	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76
Med.	1,31	1,81	0,96	1,21	0,71	0,81	0,96	0,5	0,91	0,96	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91
Soma	3,33	5,08	2,58	3,58	2,02	2,28	2,73	1,3	2,73	2,73	2,73	2,73	2,73	2,73	2,73	2,73
Méd.ª	1,22667	1,69333	0,86	1,19333	0,67	0,77333	0,76	0,43333	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76
Erro Padrão	0,06009252	0,2274496	0,05773503	0,02886751	0,03666667	0,02886751	0,02886751	0,04409586	0,04333333	0,04409586	0,04333333	0,04409586	0,04333333	0,04409586	0,04333333	0,04409586
Variação	0,01083333	0,01083333	0,01083333	0,0025	0,00403333	0,0025	0,00583333	0,00583333	0,00583333	0,00583333	0,00583333	0,00583333	0,00583333	0,00583333	0,00583333	0,00583333
Desvio Padrão	0,1040833	0,1040833	0,1040833	0,052	0,06350853	0,052	0,07637626	0,07637626	0,07637626	0,07637626	0,07637626	0,07637626	0,07637626	0,07637626	0,07637626	0,07637626
Médiana	1,26	1,66	0,86	1,21	0,71	0,76	0,91	0,45	0,83	0,86	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83
25 percentil	1,11	1,61	0,76	1,16	0,6	0,71	0,86	0,35	0,76	0,86	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76
75 percentil	1,21	1,81	0,96	1,21	0,71	0,81	0,96	0,5	0,91	0,96	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91
Assimetria	-1,293343	1,293343	1,293343	0	-1,732051	-2,00E-14	-9,99E-15	-0,9352195	-0,1994578	-0,1994578	-0,1994578	-0,1994578	-0,1994578	-0,1994578	-0,1994578	-0,1994578
Curvose	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333
Média Geométrica	1,225644	1,691236	0,85371	1,193098	0,6712578	0,7589019	0,9090833	0,4286309	0,8310829	0,8310829	0,8310829	0,8310829	0,8310829	0,8310829	0,8310829	0,8310829
Coef. Var.	8,485052	6,146652	20,95502	11,62791	24,19065	3,968234	6,578947	5,494505	17,62529	9,006664	17,62529	9,006664	17,62529	9,006664	17,62529	9,006664

TESTE DE TUKEY

	TA-6	T60-6	TA-8	T60-8	TA-10	T60-10	TA-12,5	T60-12,5	TA-15	T60-15	TA-15	T60-15	TA-15	T60-15	TA-15	T60-15
TA-6	6,088	0,01029	0,08004	1	0,001657	0,08004	1	0,001527	0,01029	0,1949	8,14E-06	0,0472	0,0472	0,0472	0,0472	0,0472
T60-6	8,523	2,435	3,554E-06	0,004977	0,002096	9,249E-08	4,808E-07	1,004E-05	1,437E-09	2,064E-06	6,662E-07	2,064E-06	6,662E-07	2,064E-06	6,662E-07	2,064E-06
TA-8	4,783	10,87	9,249E-08	7,977E-05	0,0003464	3,453E-09	1,521E-08	2,371E-07	8,034E-11	5,659E-08	2,04E-08	2,04E-08	2,04E-08	2,04E-08	2,04E-08	2,04E-08
T60-8	0,4349	6,523	8,958	4,349	13,31	13,31	0,147	0,04185	0,8414	0,9981	1	0,0241	1	0,9996	0,9996	0,9996
TA-10	7,219	13,31	15,74	2,435	15,74	15,74	0,8697	0,0007269	0,004977	0,1092	4,076E-06	0,0241	0,007169	0,9975	0,9975	0,9975
T60-10	6,088	12,18	14,61	1,305	8,088	8,088	6,784	7,653	6,523	6,523	6,523	6,523	6,523	6,523	6,523	6,523
TA-12,5	10,35	16,44	18,87	5,566	18,87	18,87	9,915	10,78	4,262	6,218	4,262	6,218	4,262	6,218	4,262	6,218
T60-12,5	5,131	11,22	13,65	0,3479	13,65	13,65	4,696	5,968	2,087	0,9567	1	5,218	1	5,218	1	5,218
TA-15	5,87	11,96	14,39	1,087	14,39	14,39	5,436	6,305	1,348	1,739	1,739	1,739	1,739	1,739	1,739	1,739
T60-15	1,196	14,39	1,087	5,436	14,39	14,39	6,305	1,348	1,739	1,739	1,739	1,739	1,739	1,739	1,739	1,739



# ANEXO II

**ANOVA - MC+RTM - 50%**

	TA-6	TA-8	TA-10	TA-12,5	TA-15	TA-17,5	TA-20	TA-22,5	TA-25	TA-27,5	TA-30	TA-32,5	TA-35	TA-37,5	TA-40	TA-42,5	TA-45	TA-47,5	TA-50	
DOSAGEM	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
CPI (MPa)	1,96	1,91	1,96	2,47	3,22	4,89	6,75	9,72	11,74	14,89	18,24	21,89	25,84	30,09	34,64	39,49	44,64	50,09	55,84	61,89
CP2 (MPa)	1,97	2,12	2,27	2,62	3,37	4,18	5,04	6,04	7,29	8,79	10,54	12,54	14,89	17,59	20,64	24,04	27,79	31,89	36,34	41,14
CP3 (MPa)	1,96	2,01	2,27	2,82	3,63	4,63	5,89	7,49	9,44	11,74	14,39	17,39	20,74	24,44	28,49	32,89	37,64	42,74	48,19	53,99
N. Repetições	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Mín	1,96	1,91	1,96	2,47	3,22	4,89	6,75	9,72	11,74	14,89	18,24	21,89	25,84	30,09	34,64	39,49	44,64	50,09	55,84	61,89
Máx	1,97	2,12	2,27	2,82	3,63	4,63	5,89	7,49	9,44	11,74	14,39	17,39	20,74	24,44	28,49	32,89	37,64	42,74	48,19	53,99
Soma	5,89	6,04	6,5	7,91	10,22	13,79	18,54	24,64	32,24	41,44	52,24	64,64	78,84	94,84	112,64	132,24	153,64	176,84	201,84	228,64
Média	1,9633333	2,0133333	2,1666667	2,6366667	3,4066667	4,5966667	6,1266667	8,1266667	10,5966667	13,8166667	17,8166667	22,8166667	28,8166667	35,8166667	43,8166667	52,8166667	62,8166667	73,8166667	85,8166667	98,8166667
Erro Padrão	0,003333333	0,006666667	0,010333333	0,013333333	0,019666667	0,026666667	0,036666667	0,050666667	0,067666667	0,088666667	0,113666667	0,142666667	0,175666667	0,212666667	0,253666667	0,298666667	0,348666667	0,403666667	0,463666667	0,528666667
Variância	3,33E-05	0,011033333	0,020666667	0,033333333	0,050666667	0,070666667	0,103333333	0,150666667	0,216666667	0,306666667	0,416666667	0,556666667	0,736666667	0,966666667	0,126666667	0,176666667	0,246666667	0,336666667	0,446666667	0,586666667
Desvio Padrão	0,0057735	0,1050397	0,1437186	0,1827186	0,2257186	0,2666667	0,3206667	0,3906667	0,4706667	0,5606667	0,6606667	0,7706667	0,8606667	0,9806667	1,1006667	1,2306667	1,3706667	1,5206667	1,6806667	1,8506667
Médiana	1,96	2,01	2,27	2,62	3,37	4,18	5,04	6,04	7,29	8,79	10,54	12,54	14,89	17,59	20,64	24,04	27,79	31,89	36,34	41,14
25 Percentil	1,96	1,91	1,96	2,47	3,22	4,89	6,75	9,72	11,74	14,89	18,24	21,89	25,84	30,09	34,64	39,49	44,64	50,09	55,84	61,89
75 Percentil	1,97	2,12	2,27	2,82	3,63	4,63	5,89	7,49	9,44	11,74	14,39	17,39	20,74	24,44	28,49	32,89	37,64	42,74	48,19	53,99
Assimetria	1,732051	0,1426594	-1,732051	0,422732	0,7705428	1,081499	1,422732	1,732051	2,081499	2,333333	2,633333	2,881499	3,1732051	3,454281	3,72051	3,9732051	4,21499	4,44281	4,654281	4,851499
Currose	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333
Média Geométr	1,963328	2,011508	2,16157	2,632787	3,402495	4,593333	6,124478	8,126667	10,596667	13,816667	17,816667	22,816667	28,816667	35,816667	43,816667	52,816667	62,816667	73,816667	85,816667	98,816667
Coef. Var	0,2940664	5,217202	8,26055	6,659705	6,089377	9,777285	18,25165	10,64064	12,6897	2,327323	2,023424	3,888137	8,198678	8,991845						

**TESTE DE TUKEY**

Parameter	6	8	10	12.5	15
TA-6	1,96	2,01	2,27	2,62	3,37
TA-8	1,96	2,01	2,27	2,62	3,37
TA-10	2,47	3,22	4,89	6,75	9,72
TA-12,5	2,47	3,22	4,89	6,75	9,72
TA-15	2,47	3,22	4,89	6,75	9,72
T80-6	1,96	1,91	1,96	2,47	3,22
T80-8	1,96	1,91	1,96	2,47	3,22
T80-10	2,47	3,22	4,89	6,75	9,72
T80-12,5	2,47	3,22	4,89	6,75	9,72
T80-15	2,47	3,22	4,89	6,75	9,72

# ANEXO III

ANOVA - MC - 100%

	TA-6	T60-6	TA-8	T60-8	T80-8	TA-10	T60-10	T80-10	TA-12,5	T60-12,5	T80-12,5	TA-15	T60-15	T80-15
DOSAGEM	TA-6	T60-6	TA-8	T60-8	T80-8	TA-10	T60-10	T80-10	TA-12,5	T60-12,5	T80-12,5	TA-15	T60-15	T80-15
CFI (MPS)	1,11	1,91	2,67	3,78	5,79	7,71	6,80	27,75	23,57	29,06	33,6	31,08	12,89	13,65
CFE (MPS)	1,26	1,96	2,87	4,28	5,89	8,01	6,70	27,80	23,57	29,06	33,6	31,08	12,89	13,65
CFZ (MPS)	1,26	1,96	2,87	4,28	5,89	8,01	6,70	27,80	23,57	29,06	33,6	31,08	12,89	13,65
Media	1,243333	1,926667	2,72	3,996667	5,823333	7,86	6,243333	27,77667	23,57	29,06	33,6	31,08	12,89	13,65
Erro Padrao	0,07264832	0,122876	0,181166	0,2565801	0,373503	0,527	0,74655	1,09067164	1,52286	2,12286	2,906	4,031	5,5445	7,71
Variancia	0,005278333	0,01503333	0,03283333	0,106666667	0,13913333	0,27213333	0,556666667	1,19753333	2,31833333	4,50333333	8,41333333	16,21333333	30,66666667	59,75333333
Desvio Padrao	0,02283333	0,122876	0,373503	0,527	0,74655	1,09067164	1,52286	2,12286	2,906	4,031	5,5445	7,71	10,2286	14,2286
Mediana	1,26	1,91	2,67	3,78	5,79	7,71	6,80	27,75	23,57	29,06	33,6	31,08	12,89	13,65
25 percentil	1,11	1,96	2,87	4,28	5,89	8,01	6,70	27,80	23,57	29,06	33,6	31,08	12,89	13,65
75 percentil	1,36	2,06	3,06	4,57	6,89	9,01	7,70	27,79	23,57	29,06	33,6	31,08	12,89	13,65
Assimetria	-0,585827	1,72051	1,457663	1,090291	1,72051	1,648487	-0,932195	-0,585827	0	-1,424137	1,63196	0,7068414	1,701081	1,486314
Curvose	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333	-2,333333
Medida Geometrica	1,239018	1,926523	2,717888	3,991254	5,823143	7,859046	6,196207	27,766666	23,24655	29,06	33,6	31,08	12,89	13,65
Coef. Var	10,12042	1,498314	4,865313	6,419852	1,908397	13,45413	2,291288	0,09067164	0,7278947	9,692806	3,887856	4,771294	3,015021	8,627072

TESTE DE TUKEY

Parameter	TA-6	T60-6	TA-8	T60-8	TA-10	T60-10	TA-12,5	T60-12,5	TA-15	T60-15
TA-6	1,11	1,91	2,67	3,78	5,79	7,71	6,80	27,75	23,57	29,06
T60-6	1,91	2,67	3,78	5,79	7,71	6,80	27,75	23,57	29,06	33,6
TA-8	3,78	5,79	7,71	6,80	27,75	23,57	29,06	33,6	31,08	12,89
T60-8	5,79	7,71	6,80	27,75	23,57	29,06	33,6	31,08	12,89	13,65
TA-10	7,71	6,80	27,75	23,57	29,06	33,6	31,08	12,89	13,65	16,02
T60-10	6,80	27,75	23,57	29,06	33,6	31,08	12,89	13,65	16,02	14,59
TA-12,5	27,75	23,57	29,06	33,6	31,08	12,89	13,65	16,02	14,59	18,41
T60-12,5	23,57	29,06	33,6	31,08	12,89	13,65	16,02	14,59	18,41	21,89
TA-15	29,06	33,6	31,08	12,89	13,65	16,02	14,59	18,41	21,89	25,07
T60-15	33,6	31,08	12,89	13,65	16,02	14,59	18,41	21,89	25,07	29,31