

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

MADELEING TABORDA BARRAZA

**DESEMPENHO MECÂNICO DE UM COMPÓSITO DE MATRIZ
GEOPOLIMÉRICA À BASE DE METACAULIM E
NANOBASTÕES DE CARBETO DE SILÍCIO**

Florianópolis
2016

Madeleing Taborda Barraza

**DESEMPENHO MECÂNICO DE UM COMPÓSITO DE MATRIZ
GEOPOLIMÉRICA À BASE DE METACAULIM E
NANOBASTÕES DE CARBETO DE SILÍCIO**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Luís Alberto Gómez

Florianópolis
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Taborda Barraza, Madeleing
DESEMPENHO MECÂNICO DE UM COMPÓSITO DE MATRIZ
GEOPOLIMÉRICA À BASE DE METACAULIM E NANOBASTÕES DE CARBETO
DE SILÍCIO / Madeleing Taborda Barraza ; orientador, Luis
Alberto Gómez - Florianópolis, SC, 2016.
130 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil.

Inclui referências

1. Engenharia Civil. 2. Geopolímeros. 3. Metacaulim. 4.
Nanobastões de SiC. 5. Resistência mecânica. I. Gómez, Luis
Alberto . II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Madeleing Taborda Barraza

**DESEMPENHO MECÂNICO DE UM COMPÓSITO DE MATRIZ
GEOPOLIMÉRICA À BASE DE METACAULIM E
NANOBASTÕES DE CARBETO DE SILÍCIO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua formal final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil.

Florianópolis, 14 de Junho de 2016.

Prof. Glicério Trichês, Dr.

Coordenador do Curso

Prof. Luís Alberto Gómez, Dr.

Orientador

Universidade Federal de Santa Catarina

Banca Examinadora:

Prof. Philippe Jean Paul Gleize, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Fernando Pelisser, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Adriano Michael Bernardin, Dr.

Universidade do Extremo Sul Catarinense

“Ciertamente consolará Jehová a Sion; consolará todas sus soledades, y cambiará su desierto en paraíso, y su soledad en huerto de Jehová; se hallará en ella alegría y gozo, alabanza y voces de canto”

-Isaias 51:3

Para quem sempre foi parte deste projeto ainda estando muito longe das aulas e dos experimentos no laboratório, pelo apoio, pelo amor: **Ruky** (Mi esposito, My Husband, Meu Amor, Il Mio Sogno)

AGRADECIMENTOS

Agradeço incomparavelmente a Deus, pelo constante animo e paciência para acabar este projeto.

À minha família, meu marido Jose por seu continuo interesse de voltar cedo a casa para me receber de braços abertos. A minha avó pela frase mais fortalecedora dita desde uma chamada via internet.

Ao Luis Urbano pelas constantes conversas sobre o tema de estudo, perguntas abertas e sua calidez brasileira como nenhuma outra.

Ao Cristofer pelas continuas discussões e apoio para continuar esforçando-me e ainda mais quando roube de seu tempo para trabalhar confortavelmente.

Aos meus orientadores Luís Gómez e Philippe Gleize, pelas contrapartes e duvidas para ter certeza de cada resultado obtido.

Aos professores do programa da Pos-graduação e o pessoal da secretaria, sempre tão receptivos as dũvidas e respostas para abrir mais a imaginação.

À equipe de NANOTEC: Leonardo, Cezar, Nagilla, Manuela, Giovanni, Carolina, Paula e Nilton por seus pontos de vista e chamadas de atenção.

À família Gonzales Sierra pela iniciativa de ingressar na UFSC e me embarcar em um sonho que não sabia que tinha.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, À Florianópolis, Ao meu belo país Colômbia e ao sistema educativo brasileiro por abrir suas portas ao estrangeiro.

Eternamente Grata!

Gracias!

RESUMO

Com a intenção de desenvolver materiais alternativos para a engenharia foi elaborado um compósito geopolimérico à base de metacaulim e nanobastões de carbeto de silício. Com uma dosagem de base, foi analisada a resposta mecânica do compósito com adição de diferentes teores de nanobastões sobre a matriz. Foram realizadas amostras de metacaulim com solução ativadora composta de hidróxido de sódio e silicato de sódio, em uma concentração característica de 11 M de NaOH e cura térmica a 65°C por 24 horas; submetidas a ensaios de resistência à compressão, resistência à flexão e módulo de elasticidade. Foram obtidos resultados de 14,59 MPa (um incremento de 36,23%) para a resistência à compressão e 2,61 MPa (um incremento de 63,13% vezes) para resistência à flexão, quando incorporado um teor de 0,10% de nanobastões de carbeto de silício em relação à massa do material sólido no primer dia. O desenvolvimento da calorimetria da matriz de referência apresentou um incremento de 172% a mais que qualquer matriz com adição de nanobastões; atribuindo-se a estes a possibilidade de dissipar energia interna do sistema. Foi feita a dispersão dos nanobastões na matriz geopolimérica mediante sua adição na solução ativadora, que forneceu tempo suficiente para que os nanobastões fiquem emaranhados na matriz durante sua ativação térmica em estufa. A variação dos resultados nos módulos de elasticidade estático foi associada às orientações não controladas dos nanobastões dentro da matriz, sendo este de menor magnitude em relação ao módulo de elasticidade dinâmico. O módulo de elasticidade estático apresentou decréscimo quando era incorporado um teor maior de 0,10% nanobastões, porém o módulo de elasticidade dinâmico com qualquer teor de adição apresentava decréscimo.

Palavras-chaves: geopolímero, nanobastões de SiC, resistência à compressão, resistência à flexão, metacaulim.

ABSTRACT

With the intention to develop alternative materials for engineering has produced a metakaolin-based geopolymer and silicon carbide nanowhiskers. Taking a base dosage, was analyzed composite mechanical response with different contents of the nanowhiskers into the matrix. Specimens of metakaolin were made with activator solution composte by sodium hydroxide and water glass solution at concentration of 11 M NaOH and beyond curing at 65 ° C for 24 hours; subjected to compressive strength test, flexural strength and modulus of elasticity. Results were obtained 14,59 MPa (an increase of 36.23%) for the compressive strength and 2,61 MPa (an increase of 63.13% times) for flexural strength when incorporated in a content of 0,10 % nanowhiskers of silicon carbide in relation to mass of the solid material in the primer day. The development of the reference calorimetry showed an increase of 172% more than any matrix with addition of nanowhiskers; assigning them the possibility to dissipate internal energy of the system. The dispersion of nanowhiskers was made in geopolymer matrix by its addition in the activating solution, provided enough time for the nanowhiskers remain entangled in the matrix during thermal activation. The variation results in static modulus of elasticity was associated with uncontrolled directions of nanowhiskers within the array, which is of smaller magnitude compared to the dynamic modulus of elasticity. The static modulus of elasticity was incorporated showed a decrease when a higher content of 0,10% nanowhiskers, but the dynamic modulus of elasticity with any added content showed decrease.

Key-words: geopolymer, nanowhiskers of SiC, compressive strength, tensile strength, metakaolin

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 Estrutura proposta para um polímero Na-polissialato..... | 35 |
| Figura 2 Tipos de Polissialato | 38 |
| Figura 3 Sequenciamento da formação de um geopolímero | 41 |
| Figura 4 Razões molares entre os reagentes da mistura para geopolimerização propostos por Davidovits | 42 |
| Figura 5 Etapas ao longo do desenvolvimento calorimétrico de um sistema geopolimérico a base de metacaulim..... | 45 |
| Figura 6 Estrutura cristalina típica do SiC | 49 |
| Figura 7 Efeito da aplicação de ondas de ultrassom para a dispersão dos nanotubos de carbono a) Sem ultrassom, b) Com ultrassom..... | 51 |
| Figura 8 Modo de se deformar duas matrizes geopoliméricas durante o ensaio de resistência à compressão | 54 |
| Figura 9 Moldagem do geopolímero com NTC sem e com aditivo a base e policarboxilato de sódio | 54 |
| Figura 10 Fluxograma do protocolo de fabricação das misturas..... | 60 |
| Figura 11 Resultados de resistência à compressão ao longo do tempo para os diferentes grupos..... | 68 |
| Figura 12 Aspecto superficial dos corpos de prova A) Grupo 1, 2 e 4. B) Grupo 3..... | 70 |
| Figura 13 Aparência dos corpos de prova com maior teor de hidróxido de sódio após ruptura, junto ao seu gráfico de resistência à compressão vs. Deformação dado pelo software da prensa Instron (marcado com um retângulo vermelho) e comparado com gráficos de outros grupos..... | 70 |
| Figura 14 Nanobastões de carvão de silício misturados com 29 gr de água. A) No instante zero. B) Depois de 1 hora de repouso..... | 71 |
| Figura 15. Estados visuais da solução ativadora e os nanobastões de carvão de silício (do lado esquerdo: mistura sem água, do lado direito: mistura prévia com água). A) No tempo zero. B) Minutos após a agitação C) Três horas após agitação. D) Depois de seis horas..... | 72 |
| Figura 16. Resistência à compressão para amostra de referência e outra com adição do 0,05% de nanobastões de carvão de silício. | 73 |
| Figura 17 Fluxograma do novo protocolo de fabricação das misturas.. | 73 |
| Figura 18 Comportamento padrão do fluxo do calor obtido para os diferentes teores adicionados em temperatura de 67° C no Tam Air | 74 |
| Figura 19 Comportamento do fluxo de calor obtido nos diferentes teores adicionados..... | 75 |
| Figura 20 Comportamento do calor total para os diferentes teores de adicionados..... | 76 |

| | |
|--|----|
| Figura 21 Termopares ligados ao sistema de aquisição de dados mediante canais e que finalizam na amostra confinada no recipiente isolado..... | 77 |
| Figura 22 A) Modelo para isolamento do sistema e conexão com SAD. B) Prototipo do sistema criado no laboratório (espessura da capa de isopor 3 cm) | 77 |
| Figura 23 Evolução da temperatura dentro das amostras com diferentes teores de adição em temperatura ambiente | 78 |
| Figura 24 Transição do endurecimento da matriz geopolimérica nas duas condições de trabalho..... | 79 |
| Figura 25 Desenvolvimento da resistência à compressão para os diferentes teores adicionados. | 80 |
| Figura 26 Resistência à compressão vs. Deformação para as amostras de referência. | 82 |
| Figura 27 Resistência á compressão vs. Deformação para as amostras com teor de 0,05% | 82 |
| Figura 28 Resistência á compressão vs. Deformação para amostras com teor de 0,10% | 83 |
| Figura 29 Resistência á compressão vs. Deformação para amostras com teor de 0,20% | 83 |
| Figura 30 Resistência á compressão vs. Deformação para amostras com teor de 0,50% | 84 |
| Figura 31 Possiveis distribuições e orientações dos nanobastões dentro do corpo de prova..... | 84 |
| Figura 32 Módulo de elasticidade elástico para os diferentes teores incorporados com sua resistência média à compressão. | 85 |
| Figura 33 Desenvolvimento da resistência á flexão dos diferentes teores incorporados..... | 86 |
| Figura 34 Resistência à compressão para grupo de referencia e teor de 0.10% junto com a tentativa de redução de agua | 88 |
| Figura 35 Resistência á flexão para grupo de referencia e teor de 0.10% junto com a tentativa de redução de agua | 89 |
| Figura 36 Resistência á compressão prismatica para grupo de referencia e teor de 0.10% junto com a tentativa de redução de agua | 90 |
| Figura 37 Resistência à compressão vs. Deformação para amostras da referência refeita. | 92 |
| Figura 38 Resistência à compressão vs. Deformação para amostras com teor de 0,10% refeito..... | 92 |
| Figura 39 Resistência à compressão vs. Deformação para amostras com metade da agua da referência. | 93 |
| Figura 40 Resistência à compressão vs. Deformação para amostras com metade da agua da referência com 0,10% | 93 |

| | |
|---|-----|
| Figura 41 Módulo de elasticidade elástico para os diferentes teores incorporados e a nova eventualidade com sua resistência média à compressão..... | 94 |
| Figura 42 Equipamento marca Fundi e amostra ensaiada para a realização do ensaio de ultrassom | 96 |
| Figura 43 Aparência dos corpos de prova com idade de 28 dias e conservados em sacolas plásticas..... | 97 |
| Figura 44 Aparência de outros corpos de prova de diferentes tamanhos sem proteção..... | 97 |
| Figura 45 Montagem de extensômetro circunferencial e equipamento de leituras de deformação mediante relógios comparadores, ambos usados na prensa INSTRON modelo 5966 | 99 |
| Figura 46 MEV para amostra que contém NBSiC na solução ativadora | 102 |
| Figura 47 MEV para amostra da matriz de referência | 103 |
| Figura 48 MEV para amostra da matriz de referência com metade de H ₂ O | 104 |
| Figura 49 MEV para amostra com adição de 0,50% | 105 |
| Figura 50 MEV para amostra que contém NBSiC aglomerados em estado seco..... | 106 |
| Figura 51 MEV para amostra que apresenta fluorescência na matriz de referência..... | 107 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1 Pesquisas realizadas no Brasil em torno a geopolímeros | 34 |
| Tabela 2 Aplicação das diferentes estruturas de geopolímeros | 38 |
| Tabela 3 Razões molares entre os reagentes estabelecidos como ótimos para obter um material resistente..... | 43 |
| Tabela 4 Diferentes métodos para a síntese dos β -SiC com diferentes características. | 50 |
| Tabela 5 Resumo de pesquisas que incorporam micro-nanomateriais em matrizes geopoliméricas | 53 |
| Tabela 6 Composição química do Metacaulim utilizado | 56 |
| Tabela 7 Propriedades físicas do metacaulim | 56 |
| Tabela 8 Composição química do ativador (% em massa)..... | 57 |
| Tabela 9 Características do nanobastões de β -SiC (99+% de pureza) .. | 57 |
| Tabela 10 Proporções de materiais a utilizar durante a pesquisa. | 58 |
| Tabela 11 Análise de variância para resultados da resistência à compressão..... | 81 |
| Tabela 12 Análise de variância para os resultados de resistência à flexão. | 87 |
| Tabela 13 Análise de variância dos resultados da resistência à compressão com a nova eventualidade. | 89 |
| Tabela 14 Análise de variância dos resultados da resistência à flexão repetida e com nova eventualidade | 89 |
| Tabela 15 Análise de variância para resultados da resistência à compressão prismática e nova eventualidade..... | 91 |
| Tabela 16 Valores do módulo de elasticidade para os casos de estudo. 94 | |
| Tabela 17 Módulo de elasticidade dinâmico obtido para os grupos repetidos | 96 |
| Tabela 18 Módulo de elasticidade dinâmico obtido no grupo com nova eventualidade..... | 96 |
| Tabela 19 Resumo dos diferentes módulos obtidos | 98 |
| Tabela 20 Resultados de Poisson para um exemplar das amostras da referência..... | 100 |
| Tabela 21 Resultados de Poisson para o segundo exemplar das amostras de referência | 100 |
| Tabela 22 Quantidade em g de cada óxido..... | 125 |
| Tabela 23 Relações mássicas entre os óxidos | 125 |
| Tabela 24 Relações molares entre os óxidos..... | 125 |
| Tabela 25 Massa molar de cada composto químico empregado | 125 |
| Tabela 26 Resultados de resistência a compressão cilíndrica para 1 dia | 126 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 27 Resultados de resistência a compressão cilíndrica para 3 dia | 126 |
| Tabela 28 Resultados de resistência a compressão cilíndrica para 7 dia | 126 |
| Tabela 29 Resultados de resistência a compressão cilíndrica para 14 dia | 127 |
| Tabela 30 Resultados de resistência á flexão para 1 dia | 127 |
| Tabela 31 Resultados de resistência á flexão para 3 dia | 127 |
| Tabela 32 Resultados de resistência á flexão para 7 dia | 128 |
| Tabela 33 Resultados de resistência á flexão para 14 dia | 128 |
| Tabela 34 Valores de Módulo de elasticidade estatico obtido por método da corda nos diferentes grupos..... | 128 |
| Tabela 35 Valores de Módulo de elasticidade estatico obtido por método da corda nos diferentes grupos..... | 129 |
| Tabela 36 Novos valores de Módulo de elasticidade estatico obtido por método da corda nos diferentes grupos..... | 129 |
| Tabela 37 Novos valores de Módulo de elasticidade estatico obtido por método da corda nos diferentes grupos..... | 129 |
| Tabela 38 Estimação do módulo dos NBSiC em função do diâmetro conhecido..... | 130 |
| Tabela 39 Valores do módulo do composito segundo o teor de NBSiC incorporado | 130 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

Al_2O_3 : Óxido de alumínio, alumina

C-S-H: Silicato de Cálcio Hidratado

C-A-S-H: Aluminossilicato de Cálcio Hidratado

CERMAT: Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos

cps: Corpos de Prova

DRX: Difração de Raios X

GPEND: Grupo de Pesquisa em Ensaio Não-Destrutivo

LCME: Laboratório Central de Microscopia Eletrônica

M: Molaridade

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura

NANOTEC: Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em
Construção Civil

N-A-S-H: Aluminossilicato de Sódio Hidratado

NBSiC: Nanobastões de Carvão de Silício

NTC: Nanotubos de Carbono

PS: Polissialato

PSS: Polissialato-siloxo

PSDS: Polissialato-disiloxo

RNM: Ressonância Magnética Nuclear

SiO_2 : Dióxido de silício, sílica

UFSC: Universidade Federal de Santa Catarina

SUMÁRIO

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 27 |
| 1.1 | OBJETIVOS | 29 |
| 1.1.1 | Objetivo principal | 29 |
| 1.1.2 | Objetivos específicos | 29 |
| 1.2 | ESTRUTURA DO TRABALHO | 29 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 31 |
| 2.1 | GEOPOLÍMEROS: DEFINIÇÃO | 31 |
| 2.1.1 | Caracterização dos geopolímeros | 35 |
| 2.1.2 | Tipos de geopolímeros | 37 |
| 2.1.3 | Materiais constituintes | 39 |
| 2.1.4 | Mecanismos de ativação | 40 |
| 2.1.5 | Fator de dosagem | 42 |
| 2.1.6 | Condições de cura | 43 |
| 2.1.7 | Microestrutura dos geopolímeros | 46 |
| 2.2 | MICRO E NANOMATERIAIS | 47 |
| 2.2.1 | Materiais de carbetos de silício | 48 |
| 2.2.2 | Métodos de dispersão dos nanomateriais | 51 |
| 2.2.3 | Compósitos com matriz geopolimérica: inserção de nano-micromateriais | 52 |
| 2.3 | SINTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 55 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 55 |
| 3.1 | MATERIAIS | 56 |
| 3.1.1 | Metacaulim | 56 |
| 3.1.2 | Solução alcalina ativadora | 56 |
| 3.1.3 | Nanobastões de carbetos de silício | 57 |
| 3.1.4 | Água | 57 |
| 3.1.5 | Proporcionamento das misturas | 58 |
| 3.2 | PROGRAMA PRELIMINAR E PROGRAMA DEFINITIVO | 59 |
| 3.3 | MÉTODO DE FABRICAÇÃO DAS MISTURAS | 59 |
| 3.4 | ENSAIOS NO ESTADO FRESCO | 60 |
| 3.4.1 | Calorimetria por condução | 60 |
| 3.4.2 | Registro de variação da temperatura de reação | 60 |
| 3.4.3 | Tempo de pega inicial | 61 |
| 3.5 | ENSAIOS NO ESTADO ENDURECIDO | 61 |
| 3.5.1 | Resistência à compressão | 61 |
| 3.5.2 | Módulo de elasticidade (Estático) | 61 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.5.3 | Resistência à flexão | 62 |
| 3.5.4 | Módulo de elasticidade (Dinâmico)..... | 62 |
| 3.5.5 | Determinação do coeficiente de Poisson | 64 |
| 3.5.6 | Microscopia Eletronica de Varredura (MEV)..... | 65 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 67 |
| 4.1 | RESULTADOS DO PROGRAMA EXPERIMENTAL PRELIMINAR | 67 |
| 4.1.1 | A solução ativadora e material sólido..... | 67 |
| 4.1.2 | A água..... | 71 |
| 4.1.3 | Os nanobastões de carбето de silicio | 72 |
| 4.1.4 | Resumo de ensaios preliminares..... | 73 |
| 4.2 | RESULTADOS DO PROGRAMA EXPERIMENTAL DEFINITIVO..... | 74 |
| 4.2.1 | Resultados de ensaios no estado fresco | 74 |
| 4.2.2 | Resultados de ensaios no estado endurecido | 80 |
| 5 | CONCLUSÕES | 109 |
| 5.1 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 110 |
| 6 | REFERÊNCIAS | 111 |
| 7 | APÊNDICE 125 | |
| 7.1 | CÁLCULO DE RELAÇÕES MOLARES | 125 |
| 7.2 | RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO CILÍNDRICA POR IDADES..... | 126 |
| 7.3 | RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO POR IDADES..... | 127 |
| 7.4 | RESULTADOS DE MÓDULO DE ELASTICIDADE ESTATICO | 128 |
| 7.5 | CALCULOS PARA ESTIMAÇÃO DO MÓDULO DO COMPÓSITO | 130 |

1 INTRODUÇÃO

Nas obras civis o material mais utilizado é o concreto a base de Cimento Portland (WBSCD, 2007). Nas últimas décadas foram desenvolvidas pesquisas para substituí-lo parcialmente, seja com adições ou com novos materiais alternativos; e assim ampliar a variedade de materiais para a construção. Estas pesquisas buscam melhorias técnicas, novas formas de obtenção de material ou mudanças nas condições de tratamento dos mesmos.

Uma das respostas destas pesquisas são os geopolímeros, que são polímeros inorgânicos que podem ser usados como aglomerantes na fabricação de elementos estruturais ou não estruturais das edificações. Estes oferecem vantagens e desvantagens. Entre as vantagens que os geopolímeros apresentam tem-se: diminuição da emissão de dióxido de carbono nas reações associadas a sua fabricação comparado com o cimento Portland (NASVI *et al.*, 2013), as melhorias nas propriedades mecânicas como resistência e durabilidade (PROVIS *et al.*, 2005; RODRIGUEZ *et al.*, 2009; PACHEGO-TORGAL; JALALI, 2009) e o re-aproveitamento de materiais que são subprodutos da indústria (BUCHWALD; DOMBROWSKY; WEIL, 2005). Porém, as desvantagens mais relevantes dos geopolímeros é a eflorescência (OSORIO, 2006), a trabalhabilidade durante a preparação das misturas e os custos de implementação em comparação com o Cimento Portland (PACHECO-TORGAL *et al.*, 2013).

As pesquisas em torno aos geopolímeros tomaram força nos últimos 30 anos (década de 80) e ganham interesse devido às suas aplicações. Para obter geopolímeros se requer materiais com alto conteúdo de aluminossilicatos em um ambiente fortemente alcalino, baseado praticamente em uma ativação alcalina que atinge um grau de polimerização (DAVIDOVITS, 2015), e assim no tempo ira se formar uma rocha artificial. Estes requisitos permitem que a fabricação do produto possa ter diferentes fontes de matérias-primas.

Duas aplicações dos geopolímeros foram materializadas na construção de grandes obras: o corpo estrutural da University of Queensland Global Change Institute, na Austrália, onde os 3 (três) andares foram construídos usando painéis de seção composta à base de concreto geopolimérico, em 2013. A segunda aplicação foi no aeroporto West Brisbane Wellcamp, também na Austrália, com lançamento de

concreto geopolimérico na pista de aterrissagem de 2,87 km de extensão, e junto a ela a construção do terminal aéreo com 8.000 m² de área, em 2014. Estas aplicações foram realizadas com o mesmo tipo do concreto geopolimérico, à base de escória-cinza volante, produzido pela empresa Wagners Concrete (GEOPOLYMER INSTITUTE, 2014).

Para obter materiais ainda mais eficientes o ligante geopolimérico pode tornar-se uma matriz para adição de outros materiais, em forma de partículas ou fibras, para a engenharia em geral. Estas adições existem em tamanho micro e nano e têm a capacidade de mudar as propriedades usuais da matriz onde são incorporados, procurando atribuir suas características de origem. Neville (1997) nomeia alguns exemplos de micromateriais, como as pozolanas: cinza volante, fumo de sílica, metacaulim, todas elas utilizadas em matrizes cimentícias. Paramés e Brito (2010) enumeram os nanomateriais mais empregados, como a nanosílica, nanofibras poliméricas e os nanotubos de carbono (NTC). Outro nanomaterial empregado são os nanobastões de carbeto de silício (NBSiC), dos quais se conhecem pesquisas por Mishra *et al.*, (2009) algumas propriedades de alta dureza, estabilidade térmica, entre outras, que dão lugar a seu protagonismo nesta pesquisa.

Alguns dos materiais de natureza micro-nanométrica têm comercialmente elevado custo e sua produção está concentrada em países mais industrializados como EUA ou Japão. Todavia, os melhores comportamentos mecânicos foram obtidos com baixos teores de nanomateriais, inferiores a 5% em massa relativa ao material aglomerante (BATISTON, 2007), o que viabiliza economicamente a sua utilização.

De fato, o trabalho anterior de realizado por Goldoni (2014) confirma que a incorporação de Nanotubos de Carbono (NTC) em uma matriz geopolimérica promove o incremento da resistência à compressão e à flexão, em aproximadamente 23% e 65%, respectivamente, para um teor de 0,20 % de adição de NTC. Contudo, este resultado também dependeu do teor de aditivo à base de policarboxilato de sódio adicionado.

Considerando-se como referência a proporção de materiais de Goldoni (2014) para a fabricação do geopolímero e suas observações, pretende-se reforçar a matriz geopolimérica mediante a incorporação de nanobastões de carbeto de silício, a fim de obter melhorias técnicas na fabricação e na resistência mecânica e no módulo de elasticidade.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo principal

Desenvolver um compósito de matriz geopolimérica à base de metacaulim reforçado com nanobastões de carbeto de silício (NBSiC).

1.1.2 Objetivos específicos

- Preparar uma matriz geopolimérica capaz de aceitar os NBSiC e ser ensaiada em diferentes condições;
- Estabelecer um teor ótimo de NBSiC para a matriz geopolimérica com base nas propriedades de resistência a compressão, resistência a flexão e módulos de elasticidade;
- Caracterizar a curva de evolução de temperatura e o fluxo de calor das misturas para associar com o enrijecimento do material;
- Calcular o coeficiente de Poisson da matriz de referência.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Esta dissertação tem cinco capítulos estruturados da seguinte forma:

O primeiro capítulo apresenta uma breve introdução do surgimento dos geopolímeros, o que são, que oferecem e a contextualização da pesquisa, a importância da mesma e as aplicações recentes. Os objetivos são especificados e dão uma ideia da metodologia de desenvolvimento.

O segundo capítulo registra a revisão bibliográfica, especificando os conceitos principais, pesquisas sobre as condições dos materiais precursores, acontecimentos importantes que aportam ao tema; além da terminologia necessária para compreender o funcionamento do geopolímero e a escolha do material selecionado que reforça a matriz, como também a indicação de fatores de dosagem e cura.

No terceiro capítulo descrevem-se os materiais e os métodos que foram aplicados para o cumprimento dos objetivos. Esta seção é diferenciada em duas partes: Preliminar e Definitiva. Na seção preliminar são apresentados os ensaios realizados com os teores dos materiais que constituem a mistura de base (sem adição dos nanomateriais) assim identificando a influência de cada componente. Na seção definitiva são

expostos os métodos oficiais de preparo e caracterização da matriz geopolimérica com os diferentes teores de nanomateriais, ao longo do tempo.

O capítulo quarto apresenta os resultados de todos os testes, bem como a análise estatística dos valores obtidos em cada caso; discutidos segundo sua natureza e a associação deles com os conceitos teóricos e a justificação científica e técnicas deles.

No capítulo quinto são apresentadas as conclusões e sua correspondência com os objetivos específicos definidos inicialmente e enumeram-se sugestões para trabalhos futuros.

Por último, apresentam-se os apêndices com toda a informação detalhada dos corpos de prova moldados e os resultados estatísticos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A durabilidade de certas estruturas antigas, como o Coliseu Romano, sugere que a composição química dos materiais cimentícios daquela época difere do Cimento Portland atual. Depois de anos em pesquisas e aplicações do cimento Portland, frente ao impacto sob o meio ambiente, suas propriedades mecânicas e as avaliações de durabilidade, é necessário procurar outros materiais cuja fabricação seja menos impactante e com durabilidade estendida. Segundo Glukhovsky¹ (1994) *apud* PINTO (2006) é errado pensar que a durabilidade daquelas estruturas antigas deve-se à formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) observado nos elementos estruturais atuais, ainda que seja modificado com adições ou reforçado com outros materiais.

Os materiais atuais mais próximos em atingir a composição química dos cimentos de alta durabilidade são conhecidos como geopolímeros. Apresentam a característica daquelas estruturas duráveis: baixa relação entre o Ca (Cálcio) e o Si (Silício) na sua estrutura cristalina, além de, resistência ao desgaste e inércia química (PINTO, 2006).

2.1 GEOPOLÍMEROS: DEFINIÇÃO

São polímeros inorgânicos com comportamento de ligante, obtidos da combinação de um material aluminossilicato e uma solução alcalina, pelo qual são caracterizados como materiais ativados alcalinamente (PACHECO-TORGAL *et al.*, 2015). Contudo, a consolidação destes materiais acontece graças à geopolimerização, um sequenciamento químico que permite mudanças dos materiais constituintes. Dado o seu comportamento mecânico, os geopolímeros oferecem uma função estrutural, o que beneficia a engenharia civil. Além disso, têm a possibilidade de encapsular produtos tóxicos ou resíduos de construção que pretendam ser reutilizados (PINTO, 2006), contribuindo à engenharia ambiental.

A construção do conceito do geopolímero e suas implicações tiveram alguns marcos históricos. Em 1940, Purdon foi o pioneiro em realizar combinações entre álcalis e escórias com sucesso, descobrindo

¹ GLUKHOVSKY, V. D. **Ancient, Modern and Future Cements**. First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev State Technical University, p. 1-8, 1994.

que o endurecimento da mistura de argamassa (escória ativada alcalinamente e areia) era mais rápido que do Cimento Portland. Purdon também enumera certas condições importantes no uso da mistura, problemas ou inquietudes na fabricação da mesma. Resume um processo de formação para o material ativado alcalinamente, à base de hidróxido de sódio, em duas etapas: separação das redes de sílica, alumina e cal pela solução de hidróxido de sódio, e a formação de silicato e aluminato de cálcio hidratados junto com o qual é regenerada a solução de hidróxido de sódio (MALONE; RANDALL, 1985).

Na década de 50, Glukhovsky - depois de realizar pesquisas com os cimentos antigos - propõe uma nova geração de ligantes, que com denominação de “solocimento” se assemelhavam às rochas, as zeolitas (PACHECO; CASTRO; JALALI, 2007). Estas rochas são aluminossilicatos hidratados altamente cristalinos, originalmente de formação natural, microporosas e com estrutura cristalina construída a partir de ligações dos tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ e $[AlO_4]^{5-}$ unidos por átomos de oxigênio (LUZ, 1995). Porém, podem ser obtidas mediante síntese em certas condições de temperatura e umidade (GRANIZO, 1998) e finalmente aproveitar sua propriedade de troca catiônica, função da relação Si e Al. A partir disso, estabelece-se um mecanismo para ativação alcalina para materiais primeiramente compostos de sílica e alumina reativa, resumido em três etapas: *a) Destruição – Coagulação*: acontece a separação de ligações de Si e O, pela adição do grupo hidroxilo e posterior reorganização que permite a incorporação de um cátion alcalino que neutraliza a carga; *b) Coagulação – Condensação*: tem lugar a acumulação dos íons da mesma espécie, favorecendo a condensação dos monômeros responsáveis pelo crescimento do polímero; *c) Condensação – Cristalização*: constituição da rede cristalina.

Este sequenciamento de ativação alcalina tem outras denominações estabelecidas por outros pesquisadores como Duxson *et al.* (2007), mas o conjunto implica o mesmo desenvolvimento.

Besson, Caillère e Hénin, em 1970, obtiveram um tipo de zeólitas a partir de várias fontes de silicatos como a montmorilonita e a caulinita em meio fortemente alcalino e com registro de temperatura de cura entre 60°C e 105°C (PINTO, 2006).

De 1980, Davidovits, pesquisou sobre materiais resistentes ao fogo. Descobriu que as argilas em um meio alcalino se constituíam um

material sólido que atingiam essa propriedade. Depois de estudar a reatividade de minerais a baixas temperaturas, experimentar com misturas de caulinita e soda cáustica a 150 °C e trabalhar na indústria das cerâmicas, denominou de geopolímeros aqueles materiais, que consolidavam-se como a sodalita hidratada (estrutura cristalina simétrica com encontros de Si e Al (Alumínio) com pontes de O (oxigênio) nos extremos). Portanto, especificava a naturalidade da ocorrência de aluminossilicatos, que transformados tornavam-se em curto tempo em uma espécie de material cimentício.

A metodologia de formulação química destes geopolímeros era similar ao desenvolvimento da policondensação de resinas orgânicas (DAVIDOVITS, 2002) e a formação das rochas zeolitas. Porém, eles podiam ser criados de várias fontes, como a partir de escória de alto forno, onde também apresentou incrementos significativo na resistência à compressão e flexão. Registrou-se resistente ao ataque por ácidos, com boa inércia química, ou seja com propriedades zeolíticas, e podendo ser criados artificialmente a partir da dissolução de aluminossilicatos (GHOBARKAR *et al.*, 2003). Esse mesmo fato levou-lhe a revelar a possível natureza sintética de um material natural, em termos arqueológicos, como as pedras que constituem as Pirâmides de Egito. (DAVIDOVITS, 2008).

Com pesquisas realizadas pela equipe de Duxson *et al.*, (2007) foram caracterizados este tipo de materiais como materiais ativados alcalinamente. Foram estudados, a modo exploratório, os geopolímeros à base de metacaulim ou cinza volante mediante técnicas experimentais de caracterização (DRX, MEV, RMN), determinando com profundidade seu comportamento frente à variação de temperatura de cura, concentração de solução alcalina ou tipo de materiais precursores.

Adicionalmente a equipe de Palomo *et al.*, (2014) tem um grande referencial das diferentes formas de se apresentar, a ativação alcalina com materiais sólidos (de alto ou baixo conteúdo de Ca, ou híbridos), identificando a sequência das reações e modificando os modelos em função dos parâmetros e materiais precursores.

Atualmente tem crescido as pesquisas em torno aos geopolímeros no Brasil, como se observa na Tabela 1, tem como objetivo a aplicação do conceito, análise das condições de fabricação, inicialmente a escala de laboratório.

Tabela 1 Pesquisas realizadas no Brasil em torno a geopolímeros

| AUTOR | TÍTULO | DETALHE |
|-----------------------|--|----------------|
| Barbosa (1999) | Síntese e caracterização de polissialato | T.D, IME |
| Silva (2000) | Reforço e fratura em compósitos de matriz álcali-ativada | T.D, IME |
| Thomaz (2000) | Concreto geopolimérico | D.M, IME |
| Dias (2001) | Cimentos geopoliméricos: Estudo de agentes químicos agressivos, aderência e tenacidade à fratura | T.D, IME |
| Cuibano (2002) | Comportamento térmico de cimento geopolimérico | D.M, IME |
| Marinho (2004) | Desenvolvimento de pastas geopoliméricas para cimentação de poços de petróleo | T.D, UFRN |
| Souza (2005) | Geopolímeros à base de resíduos industriais | T.D, IME |
| Vargas (2006) | Cinza volante álcali-ativadas para obtenção de aglomerantes especiais | T.D, UFRGS |
| Pinto (2009) | Aditivação de pastas geopoliméricas com tetraborato de sódio e poliuretana não iônica para cimentação de poços de petróleo | T.D, UM |
| Correia (2011) | Compósitos de matriz geopolimérica reforçados com fibras vegetais de abacaxi e de sisal | T.D, UFPB |
| Melo (2011) | Síntese e caracterização de geopolímeros contento fílitos | D.M, IME |
| Santa (2012) | Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima de carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel | D.M, UFSC |
| Livi (2013) | Desenvolvimento de pasta de geopolímeros a base de cinza volante e hidróxido de sódio | D.M, UFSC |
| Goldoni (2014) | Resistência à flexão e compressão em geopolímero com incorporação de nanotubos de carbono | D.M, UFSC |
| Cesari (2015) | Influencia do uso de aditivos dispersantes em pastas de geopolímero produzido com cinza volante e hidróxido de sódio | D.M, UFSC |
| Longhi (2015) | Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionales e silicato de sódio alternativo | D.M, UFRGS |

Fonte: Adaptado de Livi (2013)

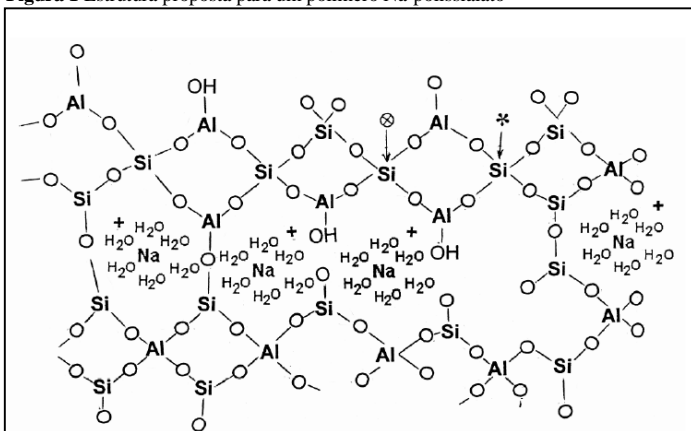
Legenda: T.D (Tese de Doutorado); D.M (Dissertação de Mestrado)

2.1.1 Caracterização dos geopolímeros

Da combinação de um material sólido rico em aluminossilicato (SiO_2 (Sílica) e Al_2O_3 (Alumina)) com uma solução alcalina; que pode ser tipo hidróxido, sais de ácidos fracos, sais de ácidos fortes com íon alcalino principal do tipo Na (Sódio), K (potássio), Li (Litio) (PUERTAS, 1995); se tem a formação de um gel de tipo aluminossilicato de sódio hidratado (N-A-S-H), que é a natureza de um geopolímero. Durante essa formação é liberado calor e água (PALOMO *et al.*, 2014) e este material é considerado como um precursor das zeolitas (DAVIDOVITS, 1981; PALOMO *et al.*, 1999; PROVIS; VAN DEVENTER, 2009).

Há vários esquemas de representação da estrutura geopolimérica, de maneira bidimensional na Figura 1 – representação amplamente difundida - apresenta com mais clareza a estrutura do geopolímero, podendo ser observada as configurações dos elementos.

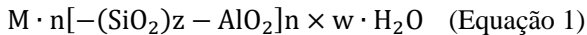
Figura 1 Estrutura proposta para um polímero Na-polissialato



Fonte: ROWLES (2004) baseado em BARBOSA (2000)

Nos materiais zeolíticos apresenta-se resistência mecânica, estabilidade dimensional e inércia química. Para atingir essas mesmas propriedades deve-se procurar a reprodução das condições termodinâmicas para o ligante geopolimérico. Assim, a rede cristalina típica dos zeolitas vira uma rede amorfa tridimensional no geopolímero, que é caracterizada pelas fortes ligações de aluminato e silicato (BUCHWALD; DOMBROWSKY; WEIL, 2005).

A configuração que apresenta a rede é tetraédrica, com carga negativa para o Al e estabelecimento de quatro pontes de O. O sistema fica equilibrado com o metal alcalino fornecido pela solução de ativação (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009). Esta estrutura adquire o nome de polissialato, como abreviação de silício-oxo-aluminato e com formulação empírica química segundo Equação 1 (DAVIDOVITS, 1991):



Onde:

M= é o cátion do metal alcalino (Na^+ , K^+ , ou Li^+);

n=é o grau de policondensação;

z= é 1, 2 ou 3;

w= é o grau de hidratação.

É precisamente esta cadeia de monômeros que faz do geopolímero um material tão diverso e complexo, cujas propriedades lhe permitem ter nível de competição como material alternativo, tais características de forma breve são:

- Menor emissão de CO_2 durante sua fabricação

A indústria cimentícia chega a contribuir torno de 5% dos gases do efeito estufa (BARCELO; KLINE, 2012 *apud* CABALLERO *et al.*, 2013; ALLEN; IANO, 2013). Durante a calcinação das matérias primas e queima de combustível para o cimento se registra uma proporção, 1:1, ou seja, para produzir uma tonelada de cimento libera-se uma tonelada de CO_2 (dióxido de carbono) (DAVIDOVITS, 1991; PACHECO-TORGAL *et al.*, 2009). No caso dos geopolímeros é possível emitir menos CO_2 , cerca de 80% a menos na sua fabricação (DAVIDOVITS, 1991).

- Imobilização resíduos tóxicos

Os geopolímeros têm um comportamento parecido às zeolitas, podendo envolver em sua matriz materiais considerados perigosos, tornando-o um adesivo e imobilizando o resíduo tóxico. Isso devido à baixa permeabilidade do geopolímero (DAVIDOVITS, 1991), esta propriedade é influenciada pela relação água/aglomerante e o tamanho dos agregados ou adições (SANCHEZ, 2001).

- Resistência mecânica

O processo de geopolimerização é rápido, após ser realizada a misturas dos materiais precursores, em poucos segundos inicia-se a dissolução das partículas, reorganização e gelificação (DUXSON, 2007). A diferença do Cimento Portland, que apresenta um ambiente levemente alcalino ao final da formação do gel C-S-H, o ambiente alcalino já é criado pela solução ativadora, o que acelera a formação do gel N-A-S-H. A cura e o ganho de resistência poderá ser acelerado com o aumento da temperatura, alcançando-se facilmente resistências superiores a 40 MPa ao fim de 1 dia em 85 °C (HARDJITO; RANGAN, 2005; CORREIA, 2011).

- Resistência ao fogo

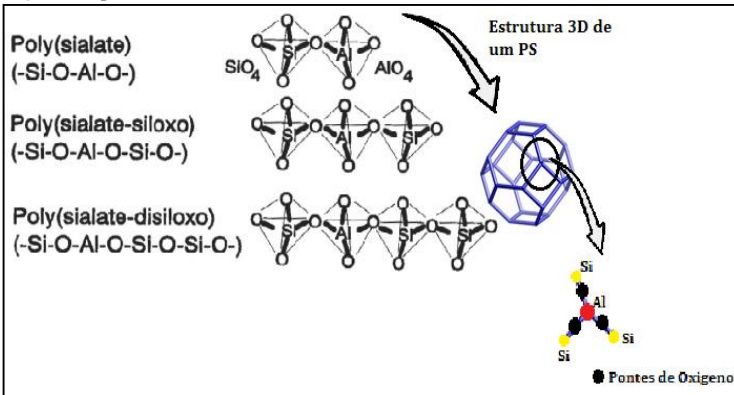
Ao apresentar alta resistência mecânica, baixo conteúdo de água na estrutura química e uma baixa porosidade a exposição ao fogo que o material pode receber entre 1000 °C e 1200 °C, conservando sua integridade (OSORIO, 2006; FERNANDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2008).

- Durabilidade

Não é conhecida a formação de expansão por causa de agentes internos ou externos. Ademais, esta propriedade está associada com a inercia química e a estabilidade dimensional similar aos zeolitas (PINTO, 2004). Geralmente, a durabilidade, em termos de minerais é referenciada com materiais solúveis e alta porosidade, dois aspectos que não se apresentam na matriz geopolimérica (VASCONCELOS, 2010; PACHECO-TORGAL, 2010)

2.1.2 Tipos de geopolímeros

Da Equação 1, anteriormente citada, tem-se três possibilidades de polissialato (PS; Si:Al=1), Polissialato-siloxo, (PSS, Si:Al=2), polissialato-disiloxo (PSDS; Si:Al=3) como ilustra a Figura 2, nas quais o valor mínimo para a relação Si-Al é 1, porque valores menores implicariam na colocação de dois tetraedros de alumínio vizinhos, o que não é possível pela repulsão eletroestática (SANTA, 2012).

Figura 2 Tipos de Polissialato

Fonte: Davidovits (1994) adaptado de Braga e Mogon, 2000

Com base nestes tipos de geopolímeros se pode obter diferentes aplicações, mostradas na Tabela 2:

Tabela 2 Aplicação das diferentes estruturas de geopolímeros

| TIPO DE GEOPOLÍMERO | APLICAÇÃO |
|---------------------|---|
| PS → Si:Al =1:1 | Isolamento térmico, resistência ao fogo. |
| PSS → Si:Al =2:1 | Refratários para produção do Al, Cimento de alto desempenho, encapsulamento de resíduos tóxicos, componentes resistentes ao fogo. |
| PSDS → Si:Al =3:1 | Componentes resistentes ao fogo, material de ferramentas para o uso na faixa de temperatura de 600-1000° C. |

Fonte: Davidovits (1991)

Por outro lado, o teor de água e concentração de álcalis têm influência direta sobre a estrutura amorfa, portanto sobre as propriedades físico-químicas dos geopolímeros (RAHIER *et al.*, 1996). Também vão ter efeito sobre o desempenho mecânico do geopolímero, ainda que a água na mistura não tenha nenhuma função na reação química, sendo só para efeitos de trabalhabilidade (WALLAH; MELE; WASTIELS, 2006; OLIVIA; SARKER; NIKRAZ, 2008), sua incidência vai influenciar sobre a densidade e porosidade após a cura (LIZCANO *et al.*, 2012).

2.1.3 Materiais constituintes

Como foi dito anteriormente, os materiais precursores podem ser aqueles com alto conteúdo de sílica e alumina: cinza volante, cinza pesada, metacaulim e escória de alto forno (DAVIDOVITS, 1994; PALOMO *et al.*, 1999; PEREIRA *et al.*, 2005; DUXSON *et al.*, 2007; BONDAR *et al.*, 2011). Nestes materiais é necessário caracterizar o teor de sílica, o teor de fase vítrea e a distribuição do tamanho de partículas (FERNANDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2008) para identificar o grau de reatividade.

Nos últimos anos o metacaulim tem maior referência de uso (MALHOTRA; MEHTA, 1996; BARATA, 1998; PINTO, 2004; REPETTE, 2010; MOURA, 2010). Em comparação com a cinza volante, cinza da casca de arroz ou sílica ativa apresenta um estado de alta reatividade. Adicionalmente, se diz que tem melhor dissolução no meio alcalino e menor grau de impureza (GOURLEY², 2003 *apud* HARDJITO; RANGAN, 2005) e sua composição é adequada para a produção de geopolímeros (NITA, 2006).

2.1.3.1 Metacaulim

O metacaulim é obtido pela calcinação da argila caolinítica entre 500 °C e 800 °C, mediante desidroxilação do caulim. Ativando sua reatividade com este tratamento térmico, que entre maior seja a temperatura de calcinação maior a grau de reatividade. No Brasil, é produzido 0.8 milhões de toneladas/ano (NITA, 2006). O metacaulim esta constituído basicamente de SiO₂ e Al₂O₃ na fase amorfa (SILA; MOTA; GALVÃO, 2013), começou-se usar em 1962 como adição no concreto (Brasil) (HEWLETT, 2004).

Sua produção denota baixo impacto ambiental porque precisa menor energia de produção quando não é obtido como resíduo, e todavia gera um resíduo reaproveitável como a areia quartzosa, que pode ser facilmente aproveitada como agregado miúdo na indústria da construção civil (ROCHA, 2005). Ao contrário de outras pozolanas, o metacaulim não é naturalmente um rejeito industrial como acontece com a sílica ativa, escórias siderúrgicas, cinzas volantes e outros, largamente utilizadas no

² GOURLEY, J. T. **Geopolymers: Opportunities for Environmentally Friendly Construction Materials**. Materials 2003 Conference: Adaptive Materials for a Modern Society, Sydney, Institute of Materials Engineering Australia. 2003.

mercado cimenteiro (MEHTA; MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997; HASPARYK *et al.*, 2001). Apresentando menores impurezas em relação a outros subprodutos como a cinza volante e as escórias.

2.1.3.2 Solução ativadora

Pode apresentar-se de modo simples (uma entidade química) ou de modo composto (combinação de entidades químicas). As principais substâncias ativadoras são o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonato de sódio, silicato de sódio e silicato de potássio (PALOMO; GLASSER, 1992), mas pode misturar-se um hidróxido com silicato para adicionar mais íons alcalinos. A função da solução ativadora é fornecer os íons alcalinos que equilibram o sistema de ligações que os hidroxilos, da mesma solução, chegaram a romper, ou seja, catalisar a reação para formar os polímeros (PALOMO *et al.*, 2014).

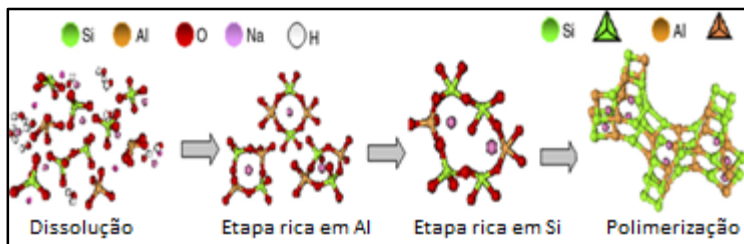
Segundo Pinto (2004) o emprego de um ativador simples pode tornar a mistura pouco trabalhável. O uso de um ativador composto deve assegurar a dissolução de uma entidade sobre a outra. Qualquer que fosse a escolha deve ser preparada a solução ativadora previamente para não afetar o tempo de pega da pasta, pela condição de liberação de calor durante da água com o ativador.

2.1.4 Mecanismos de ativação

A reação química que predispõe a formação do geopolímero é conhecida como ativação alcalina, mas não corresponde a um estado consolidado ou último para o tipo de materiais precursores estabelecidos previamente (DAVIDOVITS, 2014). Segundo Xu; Van Deventer (2003), o desenvolvimento do geopolímero pode ser separado em 4 (quatro) etapas: a primeira é a *dissolução dos reagentes*, os aluminossilicatos permitem a incorporação do grupo OH (hidroxilo), o que gera uma separação das ligações do Al e Si, como também as ligações das configurações tetraédricas do Al e Si com o O. Logo, se apresenta uma reorganização dos monômeros que foram separadas pelo grupo OH e que agora incorporam um íon alcalino, geralmente Na^+ ou K^+ , têm a função de balancear a carga e catalisar a reação (VAN JAARSVELD *et al.*, 1997). Assim vão ligando-se novamente e conduzem na formação do gel. Na segunda e terceira etapa, este *gel é precipitado*, no início ele é rico em Al porque as ligações Al-O são mais fracas que as Si-O, porém, ao continuar a dissolução das Si-O, o Al-O vai aparecendo e o gel se torna

rico em Si. No final desta terceira etapa, acontece a *nucleação* das novas moléculas das mesmas espécies formadas e finalmente, na quarta etapa, como ultima, já acabou a dissolução e tem lugar a *policondensação*. Como pode ser apresentado na Figura 3, onde se estabelecem pontes entre as cadeias de Al e Si. Que constituem o material endurecido. Na medida que avança a cinética da reação é liberado calor.

Figura 3 Sequenciamento da formação de um geopolímero



Fonte: Fernández-Jiménez *et al.*, (2005); Shi *et al.*, (2011)

Em resumo, a ativação alcalina permite transformar estruturas vítreas em um compactado aglomerante (PALOMO *et al.*, 1999). É possível que a velocidade da reação seja lenta, para o qual podem ser adicionados silicatos, aumentando a concentração da sílica, mas também depende das condições experimentais.

A geopolimerização é uma evolução mais estável de uma ativação alcalina, onde o produto constituído no final é um geopolímero e não um cimento aluminoso; certas ativações alcalinas se baseiam em compósitos que podem incluir a presença de Ca, no material ligante, para a formação do gel C-S-H, que é totalmente diferente ao gel do geopolímero: N-A-S-H (DAVIDOVITS, 2014).

Adicionalmente tem-se observações feitas por PINTO (2004) em relação ao processo de mistura para obtenção do geopolímero, tais como:

- A preparação do ativador deve ser feita com suficiente antecedência para evitar as elevadas temperaturas;
- A sensibilidade da reação química à temperatura é tal que, durante a homogeneização da mistura a pasta pode desenvolver o aumento da temperatura por atrito das partículas e acelerar seu endurecimento, prejudicando a moldagem e a compactação;

- Os ativadores, como o hidróxido de sódio, podem conferir alta viscosidade às pastas frescas, tornando-as de difícil consistência para trabalhá-las, podendo apresentar ar no interior.

2.1.5 Fator de dosagem

Existem diferentes parâmetros (razões molares, especificadas na Figura 4) que permitem identificar o tipo de geopolímero, caracterizar a quantidade de material constituinte e a solução ativadora. Então, pode-se identificar um traço para a mistura. Neste sentido os mais relevantes são identificados assim:

Figura 4 Razões molares entre os reagentes da mistura para geopolimerização propostos por Davidovits

| | |
|----------------|------------------------------------|
| Razões molares | 1) $\frac{(Na_2O, K_2O)}{SiO_2}$ |
| | 2) $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ |
| | 3) $\frac{H_2O}{(Na_2O, K_2O)}$ |
| | 4) $\frac{(Na_2O, K_2O)}{Al_2O_3}$ |

Fonte: Davidovits (1982)

Para estas razões molares têm sido estabelecidos valores que dependem das condições de trabalho, mas apresentam-se melhores para obter desenvolvimento na preparação ou na resposta mecânica do geopolímero em questão. São apresentados vários parâmetros segundo pesquisadores na Tabela 3. Adicionalmente às relações molares, foi definido um parâmetro mássico denominado S, correspondente à relação mássica da solução e a massa do aglomerante, que pretende dar uma ideia proporcional da consistência da mistura.

Tabela 3 Razões molares entre os reagentes estabelecidos como ótimos para obter um material resistente

| AUTOR | R (1) | R (2) | R (3) | R (4) | S |
|--|--------------------|-------------|---------|--------------|---------|
| Davidovits (1982) | 0,20-0,28 | ≤ 3,5 - 4,0 | 15-17,5 | ≤ 0,8 - 1,20 | |
| Silverstrim et al (1997) | 1,3 – 5 (1,67 – 2) | | | | |
| Palomo; Grutzeck; Blanco (1999) | | 2,3 | | 0,46 | 0,25 |
| Xu e Van Deventer (2000) | | | | | 0,33 |
| Barbosa et al (2000) | 0,2-0,48 | 3,3-4,5 | 10-25 | | |
| Hardjito e Ragan (2005) | 0,1 | 3,9 | 12,4 | | 0,3-0,4 |
| Fernandez-Jimenes et al (2008) | | | | | 0,35 |
| Barbieri et al (2010) | | 1,8-1,9 | | 1,0 | |
| Goldoni (2014) | 0,33 | 4,22 | 11,80 | 1,40 | 0,93 |

Fonte: Adaptado de Livi (2013).

Legenda: $R(1) = \frac{(Na_2O, K_2O)}{SiO_2}$, $R(2) = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$, $R(3) = \frac{H_2O}{(Na_2O, K_2O)}$, $R(4) = \frac{(Na_2O, K_2O)}{Al_2O_3}$; S (relação mássica entre a solução ativadora e o material sólido).

Estas razões molares, a concentração da solução ativadora e o tempo de cura são próprios para a constituição de cada geopolímero e permitem ter uma visão dos valores de resistência mecânica que se quer obter.

2.1.6 Condições de cura

Sobre as misturas são definidas temperaturas de cura, porque o geopolímero pode ser formado à temperatura ambiente ou temperaturas maiores, sendo que neste caso tem-se o rápido desenvolvimento rápido do compósito e ganho de resistência mecânica, o que motiva o uso de aquecimento. Segundo Hardjito e Ragan (2005), isto é sustentado porque a dissolução de certos aluminatos precisa de mais energia, acelerando a velocidade de reação e produzindo maior resistência. Além disso, afirma que a temperatura preferencial está compreendida entre 30°C e 90°C, com tempo de 6 até 96 horas.

Para Palomo *et al.*, (1999) em uma ativação alcalina de cinzas volante com temperatura de 85°C, durante 2 horas, foi possível obter 40 MPa em resistência à compressão. No caso de Kirschner e Harmuth (2004), com temperatura de 75 °C e durante 4 horas foi visto melhor

desempenho mecânico com metacaulim, com respeito a outras amostras curadas entre 60 °C e 90 °C na mesma duração de 4 horas. E Livi (2013) obteve em 22 horas de cura a 85 °C resistência à compressão de 20,62 MPa, com um dia.

Durante o período de cura foi sugerido por Criado, Palomo e Fernandez- Jimenez (2005) e anteriormente por Davidovits (1982), a necessidade de proteger os corpos de prova, com algum tipo de isolamento, para evitar algum processo de carbonatação.

2.1.6.1 Calorimetria em sistemas geopoliméricos

Considerando que a matriz geopolimérica pode estar exposta a variações térmicas durante sua consolidação, existirão diversas fases dentro da sua estrutura final que vão influenciar na sua resposta mecânica, daí a importância de aprofundar sobre as medidas de calor emitidas pelo sistema interno da matriz durante dita formação.

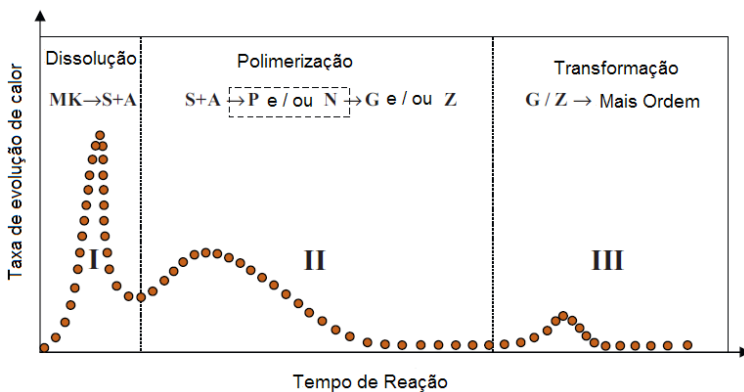
Segundo estudos, quando é feito um registro do fluxo de calor nos geopolímeros podem ser identificadas certas fases evolutivas próprias da cinética de reação. As medidas de calorimetria de condução isotérmica oferecem informação geral das reações de entalpia durante o processo de geopolimerização, com tudo o anterior a baixa qualidade associada aos tempos e às medidas do sistema termodinâmico só permitem a construção de modelos de reação cinética (PROVIS, 2006; ZHANG *et al.*, 2012).

O desenvolvimento dessa cinética de geopolimerização durante as primeiras idades esta condicionada à composição química do material precursor, à temperatura de cura, ao tipo e proporção da solução ativadora aplicada, fato que foi sustentado por Rahier *et al.* (2003), Provis (2006) Zhang *et al.* (2012, 2013), Garcia-Lodeiro (2013). Apresentando uma curva com picos de diferentes elevações no eixo da taxa do fluxo de calor ao longo do tempo.

Referencialmente, essa curva registra uma tendência em seu comportamento que consiste de: um fino pico, que se apresenta minutos depois da dissolução do aluminossilicato na solução ativadora e a sua vez corresponde ao pico mais alto; um segundo pico contínuo ao primeiro pico, que registra geralmente maior largura e menor amplitude que o anterior, apresentando-se minutos mais tarde e é associado à polimerização das cadeias tetraédicas do aluminossilicato; e um possível

terceiro pico de baixa dimensão, que se apresenta horas ou dias depois e é associado à transformação de uma rede mais compacta. Como é registrado na Figura 5.

Figura 5 Etapas ao longo do desenvolvimento calorimétrico de um sistema geopolimérico a base de metacaulim.



Fonte: Zhang et al. (2012)

Muñiz-Villareal *et al.* (2011) confirmam que, para sistemas do metacaulim ativado alcalinamente com hidróxido e silicato de sódio, no registro de calorimetria isotérmica pode ser evidenciada a tendência dos picos anteriormente citados. Com tudo, é possível reduzir o tempo de aparição dos picos dependendo da relação molar $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$, que segundo Silva e Sagoe-Crentsil (2008) se apresenta valores entre 3,4 a 3,8 atinge um bom desenvolvimento calorimétrico. Em uma faixa aceitável entre 2,5 a 5,0.

Em sistemas com alta presença de Ca (> de 10% em massa em relação ao material sólido) a tendência especificada no paragrafo anterior pode sofrer alterações de grandeza e numero de picos (GARCIA-LONDEIRO, 2013). Em um sistema com hidróxido de sódio como ativador exclusivo, a maior concentração molar de Na_2O maior liberação de calor. No caso de um sistema com silicato de sódio como ativador exclusivo, entre maior modulo de sílica menor liberação de calor (ZHANG *et al.*, 2012, 2013)

Além disso, a temperatura de cura pode incidir sobre o valor de fluxo de calor emitido. Quanto maior seja a temperatura maior será o fluxo, porém, segundo Muñiz-Villareal *et al.* (2011), uma cura a 60°C induz a melhor processo de geopolimerização.

2.1.7 Microestrutura dos geopolímeros

A formação da microestrutura de qualquer material esta associada a sua composição, que por sua vez influencia sobre as características mecânicas e físicas do material. A distribuição da rede de poros criados, o tamanho deles e homogeneidade da matriz determinarão a resposta do material ao tempo e às solicitações de carga ou energia.

Lloyd (2008) afirmou que a rede de poros do ligante geopolimérico irá desempenhar um importante influencia na durabilidade, sendo que os ataques agressivos do ambiente não terão ingresso na matriz do material quando os poros são isolados. Basicamente, isso estaria condicionado à relação Si/Al e Si/(Na, K); quando Si/Al é aproximadamente 1 os poros teriam tamanho entre 1 μm e 10nm, tendrão valores por debaixo dessa faixa se Si/(Na, K) é aproximadamente 1,65 e tornam-se mais finos (<5nm) se Si/Al é aproximadamente 2,65 (KRIVEN *et al.*, 2003; DUXSON *et al.*, 2005).

A quantidade da água e a concentração da base alcalina também exercem influencia sobre a porosidade. Mediante os poros capilares a água migra até a superfície do produto, e durante o secado dita migração dá lugar às fissuras internas; provocando um estado de tensão no produto final que deve ser controlado. Por isso, é recomendado manter o produto fechado com um cobertor plástico durante o endurecimento e não após ele. Pode ser prevenido o fissuramento com a incorporação de materiais inertes como areia, fibras, aglomerantes e outros. O quartzo pode ser um desses materiais, que junto ao aluminossilicato poderá reagir e criar zonas reativas que incrementam a adesão à matriz, reforzando-la mecanicamente (ICERS, 2013).

Uma formulação incorreta do geopolímero pode resultar no excesso de íons positivos (provenientes do metal alcalino) e a forma desse fenômeno se manifestar é mediante a carbonatação da microestrutura, tão pronto como o produto fique exposto ao ambiente. Tendo lugar a expansão das fissuras e tensões que levarão à ruptura do produto. Não sendo suficiente essa situação, também existe a possibilidade que, quimicamente os íons positivos do metal alcalino não sejam compensados pelos íons de Al, e em presença de umidade e água, estes podem se trocar por íons de H⁺, gerando no material tensões de tração e formar fissuras.

Em resumo, existe uma proporcionalidade entre a concentração de ions de H⁺ (pH) e a taxa de crescimento das fissuras nos geopolímeros (MICHALSKE; FREIMAN, 1982 *apud* ICERS, 2013).

Na microestrutura foi visto que um alto conteúdo de Al e Na pode dar lugar à formação de zeolitas e fases cristalinas (DUXSON *et al.*, 2007), especialmente quando é empregado metacaulim como precursor e quando esta presente uma fase líquida de sódio enriquecida sob a superfície das amostras ao se deixar secar.

Claramente a microestrutura esta em função dos componentes químicos, o ambiente em que eles reagem e sua interação durante o processo de geopolimerização. A microestrutura representa existência de ordem e cumprimento de fases durante a dissolução do precursor, os íons livres e a interação com o ambiente, contribuindo diretamente à durabilidade do produto.

2.2 MICRO E NANOMATERIAIS

As contínuas exigências nas propriedades do concreto em estado fresco e endurecido têm permitido o desenvolvimento de novos materiais, que adicionados na matriz cimentícia permitem obter melhor desempenho técnico e mecânico. Esses materiais de diversas apresentações (tamanho, estado e cor) devem ter as condições para manter suas características durante o tempo da sua implementação. Com ajuda da nanociência e a nanotecnologia podem ser geradas várias vantagens em termos de reforço e eficiência na matriz cimentícia (GLEIZE, 2007).

Os resultados obtidos em estudos feitos por Neville (1997), Zeng *et al.*, (2012) verificaram a efetividade de adições micrométricas tipo pozolana tais como a microsílca, o metacaulim, a escória de alto forno ou cinza volante para melhorar a trabalhabilidade, resistência mecânica e até o controle térmico. Com isso, é possível estabelecer que as adições a nível nanométrico possibilitarão a produção de cimentos mais resistentes e mais dúcteis (GLEIZE, 2011). Com base nessa hipótese Batiston (2007), Cwirzen *et al.* (2008), Singh *et al.* (2013) afirmaram que a efetividade da incorporação das adições em matrizes cimentícias, até certa quantidade de material, melhora a resistência mecânica, reduzem a porosidade, dissipam de fissuras e promovem a extensão da vida útil.

Alguns deles podem apresentar-se como fibras, micro ou nanomateriais, que adicionados sobre materiais a granel são capazes de alterar a estrutura interna do compósito e portanto seu comportamento mecânico.

Especificamente, os NBSiC são os protagonistas desta pesquisa e têm a intenção de abranger-se na área da construção. Como os NTC obrigam ao uso de tratamento físico-químico (MENG *et al.*, 2010), os nanobastões também apresentam esta característica porque, ainda que não são hidrofóbicos, precipitam-se na água. No entanto, o esforço da dispersão prévia do nanomaterial pode não estar assegurada ao ser incorporado dentro da matriz, depende da interação das partes.

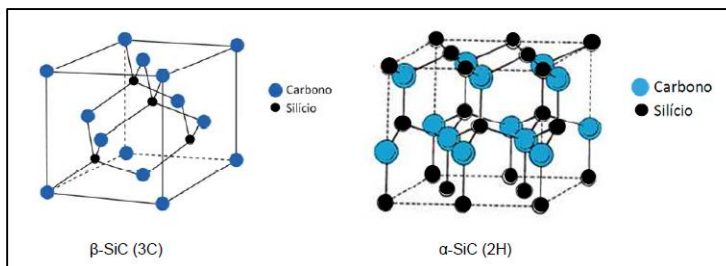
2.2.1 Materiais de carbetos de silício

O carbetos de silício oferece propriedades interessantes como alta dureza, estabilidade térmica (MISHRA *et al.*, 2009), alto ponto de fusão (2730°C), elevada inércia química, baixa densidade e baixo coeficiente de expansão térmica segundo Mandal *et al.*, (2001) e Lim *et al.*, (2014). Sendo assim, o carbetos de silício é um dos materiais mais promissores em muitas áreas. É constituído de Si (Silício) e C (Carbono), estabelecendo entre eles uma ligação predominantemente covalente, produto de uma diferença eletronegativa entre os átomos, o que se traduz em ligações fortes e direcionais (BELTRÃO, 2005).

A forma em que o compósito se apresenta é tetraédrica, um átomo de Si está em contato com 4 átomos de C e vice-versa. As diferentes estruturas cristalinas podem-se agrupar em não cúbicas (α -SiC) e cúbicas (β -SiC), segundo Watchman³ (1989) *apud* Silva (2009) e Chimelli (2010). Esta última forma é menos estável depois dos 2000°C, onde ocorrerá a transformação da forma β para α .

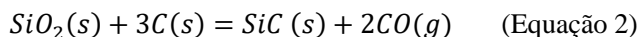
³ WATCHMAN, J. B. J. Structural Ceramics. Academic Press, v. 29, 1989.

Figura 6 Estrutura cristalina típica do SiC



Fonte: Chimelli (2010)

O carbeto de silício pode ser obtido mediante síntese ou mediante sinterização. A *síntese* pode ser levada a cabo mediante uma reação entre sílica e carbono (Equação 2), que acontece em altas temperaturas (2400°C), recebendo uma corrente elétrica entre dois eletrodos localizados dentro de um forno. Tem-se um material com textura áspera, porém fortemente cristalina. O processo que se conhece como Acheson (BELTRÃO, 2005).



Também se tem conversão polimérica (YAJIMA *et al.*⁴, 1975 *apud* SOUZA, 2011) e deposição química por vapor dentro da síntese (SANTOS, 2003).

No caso da *sinterização* pode apresentar em estado sólido, líquido ou ligação por reação (COSENTINO; DE SOUZA, 2006; CHIMELLI, 2010), requerendo temperaturas mais baixas (1600°C e 2200°C). Esta metodologia é a técnica mais antiga para a fabricação de cerâmicas.

2.2.1.1 Nanomateriais de carbeto de silício

Estas partículas normalmente são mais usadas como adição para melhorar as propriedades mecânicas e térmicas de outros materiais cerâmicos como o Al_2O_3 e a mulita (AKPINAR *et al.*, 2012; KUMAR *et al.*, 2012), também em resinas epoxi (MENG *et al.*, 2010) e inclusive em uma matriz de SiC (YANG *et al.*, 2004).

⁴ YAJIMA, S.; HAYASHI, J.; OMORI, M. Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength, Chem. Lett., 931, 1975.

A intenção é obter-se o melhoramento das propriedades e adicionar características com respeito aos materiais convencionais, como o trabalho feito por Wong *et al.* (1997), onde foram incorporados nanobastões de SiC com 20-30 nm de diâmetro que apresentaram uma resistência à flexão de 53,4 GPa, no entanto seu módulo de Young foi de 610-660 GPa. Desde então procuram-se técnicas para a síntese deste material, se apresentam várias dessas técnicas na Tabela 4.

Tabela 4 Diferentes métodos para a síntese dos β -SiC com diferentes características.

| AUTOR | MÉTODO DE SÍNTESE | DIÂMETRO | COMPRI- M- ENTO | ÁREA SUPERFICIA L |
|-------------------------------|---|-----------------|-----------------------------------|----------------------------|
| Lai <i>et al.</i> (2000) | Deposição de vapor químico por filamento quente (HFCVD) | 20 - 70nm | 1 μ m | - |
| Liang <i>et al.</i> (2000) | Método de redução carbotérmica convencional e mecanismo de VLS (vapor-liquido-sólido) | 10 - 30nm | Até várias dezenas de micrometros | - |
| Tang <i>et al.</i> (2000) | Reação de nanotubos de carbono confinados (CNCR) | 20 -25nm | - | - |
| Zhang <i>et al.</i> (2001) | Método de catalisador flutuante | Menor que 100nm | - | - |
| Gao <i>et al.</i> (2002) | Método de redução carbotérmica | 20 - 100nm | 10 -100 μ m | - |
| Yang, Xia e Mokaya (2004) | Método de redução carbotérmica | 50 - 90nm | 20 μ m | 120 - 145m ² /g |
| Wu <i>et al.</i> (2004) | Método de elevada temperatura de evaporação de reagentes sólidos | 10 - 40nm | Escala de micrometros | - |

Continua

Continuação

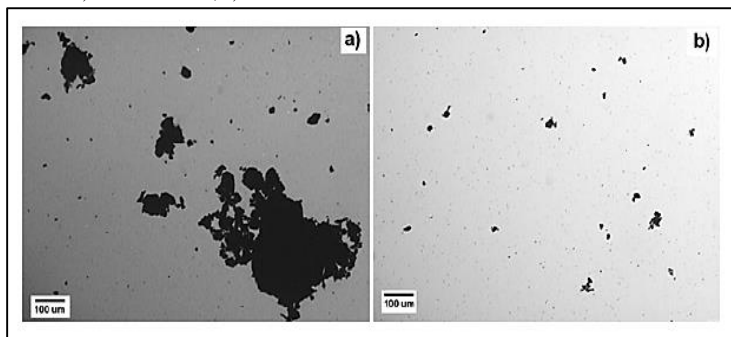
| | | | | |
|-----------------------------------|--|------------|-----------------------------------|----------------------|
| Pol <i>et al.</i> (2006) | Decomposição térmica de óleo de silicone | ~ 50nm | Maior que 1,5µm | 563m ² /g |
| Dhage <i>et al.</i> (2009) | Método de redução carbotérmica sem catalisador | 20 – 150nm | Até várias dezenas de micrometros | - |

Fonte: Azevedo (2015)

2.2.2 Métodos de dispersão dos nanomateriais

Em materiais com escala nanométrica se apresentam forças de Van der Waals mais intensas, o que dificulta a dispersão no estado seco, como nos NTC, que inclusive na água não ocorre de modo satisfatório (ESPINOSA-GONZALEZ *et al.*, 2007). Por isso, procuram-se métodos para dispersar o nanomaterial de modo uniforme na matriz onde incorporado e assim aproveitar as propriedades do material. Também procura-se conservar sua integridade porque só assim obtêm-se aqueles resultados nas propriedades do sistema interno que incorpora nanomateriais (em apresentação de fibras, partículas ou fios). O principal interesse é que outorguem o reforço ao material base. Fato evidenciado no incremento da resistência à compressão e flexão, ou seja, uma resposta acertada para a intenção de melhorar o desempenho (PARADISE; GOSWAMY, 2007). Para ilustrar uma dispersão adequada apresenta-se a Figura 7, na que observar-se o efeito positivo que tem a aplicação de ondas de ultrassom sobre os NTC.

Figura 7 Efeito da aplicação de ondas de ultrassom para a dispersão dos nanotubos de carbono a) Sem ultrassom, b) Com ultrassom.



Fonte: Espinosa-Gonzalez *et al.* (2007)

Os métodos de dispersão mais conhecidos são: *dispersão química e dispersão mecânica*. Dentro da dispersão química se encontra a funcionalização covalente e não-covalente. Baseia-se na adição de surfactante, polímero ou ácidos concentrados para obter uma adesão dos materiais à matriz, mediante o afastamento das partículas. Ainda podem ser armazenados num meio aquoso controlando o pH da solução e induzindo-lhe repulsões eletrostáticas para evitar sua re-aglomeração (BAL; SAMAL, 2006; VILLALBA, 2011). No caso de dispersão mecânica encontra-se: a máquina de três rolos ou *calendering*, corte de alta velocidade e a sonicção (MA, *et al.*, 2010; JIMENEZ-SUARES *et al.*, 2013).

Qualquer método para dispersão está relacionado ao grau de síntese do nanomaterial, a manipulação do pesquisador, natureza das ondas de ultrassom e o solvente empregado. Uma ótima dispersão vai permitir a compatibilidade da incorporação na matriz e preverá a aparição de concentrações de tensões (LIU; WAGNER, 2005).

2.2.3 Compósitos com matriz geopolimérica: inserção de nanomateriais.

A formação de compósitos com o tempo tem se convertido em uma necessidade para o aproveitamento das características de dois materiais diferentes em novos campos. Assim, os novos produtos são capazes de corresponder às novas exigências. Nesta classe se enquadram, por exemplos, os compósitos reforçados por fibras e os materiais particulados, os quais são constituídos por uma matriz envolvendo fibras ou inclusões (partículas) que, normalmente, servem como materiais de reforço ou de enrijecimento (ESCARPINI, 2010). As aplicações destes materiais são abrangentes a diversas áreas: engenharia em geral, aplicações estruturais da engenharia militar, componentes automobilístico, indústria petroquímica e engenharia aeronáutica e até reforços patológicos na construção (FREITAS, 2007; CORREIA, 2011).

Os diferentes tipos de compósitos estão em função da matriz e o tipo de adição realizada, porém a finalidade é obter através da mistura física de duas fases (matriz e adição), uma nova estrutura consolidada (HULL, 1981)

A Tabela 5 registra estudos que incorporam micro ou nanomateriais no geopolímeros, em especial pode ser visto que no trabalho feito por Yuan *et al.*, (2016) a incorporação de fibras de SiC revela incrementos na resistência à flexão em até um 72% com a adição de 2% em relação ao material precursor da matriz geopolimérica.

Tabela 5 Resumo de pesquisas que incorporam micro-nanomateriais em matrizes geopoliméricas

| AUTOR | MATERIAL | TEOR | PARÂMETRO AVALIADO (%) | | OBS. |
|-----------------------|--|---|---|--------------------------|--|
| Freitas (2007) | Tecido-nãotecido (TNT) e geomanta de polipropileno (GPP) | 0,52% (GPP) - 0,18% (TNT) | +4,3(Rt) (GPP) +43,6 (Rt)(TNT) +8 (Rt) (GPP) + 75 (Rt)(TNT) +20 (Rt) (GPP) + 90 (Rt)(TNT) | | Matriz de MK + HP + SP (15 M (Diversos traços) |
| Barroso (2009) | Partículas Quase cristais AlCuFe | 5%, 10% 17% | +10,5 (Rc) +11,5(Rt) -36 (Rc) -16(Rt) -55 (Rc) - 35 (Rt) | | Matriz de MK + SS |
| Correia (2011) | Fibras de vegetais de Abacaxi (A) e Sisal (S) | 3% | +100 (Rf) -28 (Rc) (S) + 65(Rf) -65,3(Rc) (A) | | Matriz de MK+SS (8 e15M) |
| Saafi (2013) | MWCNTs | 0,10% 0,50% 1,0% | 8M | 12M | Matriz de CV+ SS (8M-12M) |
| | | | +93,8(Rf) +66,6(MY) | +110(Rf) +49,5(MY) | |
| | | | +118(Rf) +116(MY) | +152(Rf) +84,2(MY) | |
| Goldoni (2014) | NTC | 0,05% 0,10 % 0,20% 0,50% | Sem Adit. | 0,5% Adit. | Matriz de MK + SS+HS (11M) |
| | | | +8 (Rf) +0,73(Rc) | +9,8 (Rf) +5,91 (Rc) | |
| | | | +29,6 (Rf) +28,97(Rc) | +18,5 (Rf) +14,5 (Rc) | |
| | | | +25,8 (Rf) +76,89 (Rc) | +42,9 (Rf) +142 (Rc) | |
| | | | +16,9(Rf) +3(Rc) | +57,1 (Rf) +88,5 (Rc) | |

Continua

Continuação

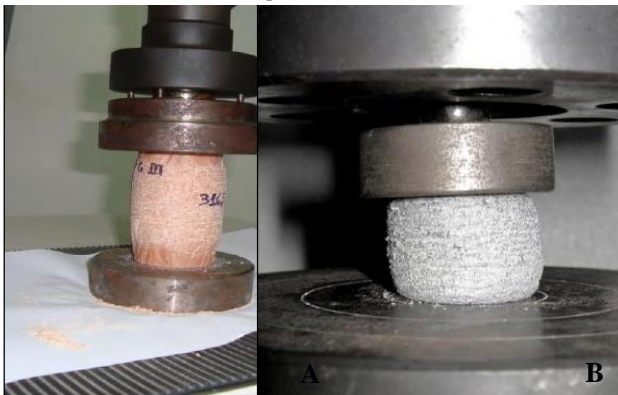
| | | | | |
|---------------------------|---------------|------|--------------------------------|--------------------------------------|
| Yuan et al. (2016) | Fibras de SiC | 0,5% | +16,7 (Rc) +16,7(Rf) + 100(TR) | Matriz de MK + SP (HP+Silica Amorfa) |
| | | 1% | +19,3 (Rc) +47,2(Rf) +530(TR) | |
| | | 2% | +36,7(Rc) +72,2(Rf) + 900(TR) | |
| | | 3% | -3,3 (Rc) +34,4(Rf) + 567(TR) | |

Fonte: Autor

Legenda: Rc (Resistência a compressão em MPa); Rf (Resistência a flexão em MPa); Rt (Resistência a tração diametral MPa); MY (Módulo de Young em GPa); TR (Tração de Ruptura); MK (Metacaulim); CV (Cinza volante); SS (Silicato de sódio); HS (Hidróxido de sódio); HP (Hidróxido de potássio); SP (Silicato de potássio); Adit (Aditivo policarboxilato). Todas as porcentagens são comparadas com as amostras de referência que não tem a adição respetiva.

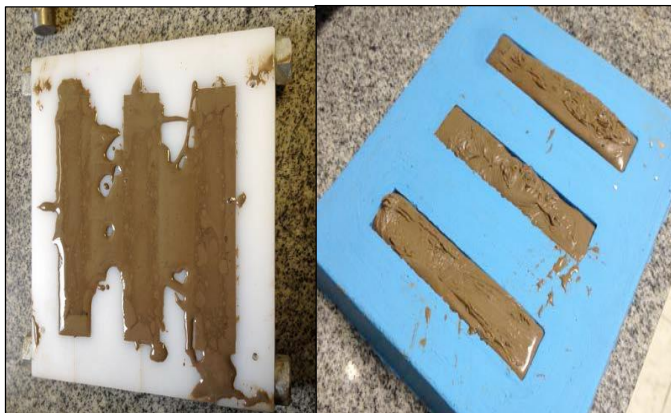
O comportamento das diferentes matrizes geopoliméricas durante a fabricação e a realização de alguns dos ensaios é apresentada nas Figuras 8 e 9. Nelas pode-se observar que o comportamento do geopolímero, cuja deformação sofre variação por causa do material adicionado.

Figura 8 Modo de se deformar dois matrizes geopolimericas durante o ensaio de resistência à compressão



Fonte: A) Barroso (2009)
B) Correia (2011)

Figura 9 Moldagem do geopolímero com NTC sem e com aditivo a base e policarboxilato de sódio



Fonte: Goldoni (2014)

2.3 SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com este trabalho pretende-se aproveitar as propriedades oferecidas pelos materiais apresentados: Os geopolímeros e os nanobastões de carbetto de silício. A construção de um compósito de alta compatibilidade entre a matriz e a adição, em diferentes teores exploratórios. Para que esse compósito tenha melhor resposta mecânica é necessário que a matriz seja o mais homogênea possível e menos porosa. E assim mesmo, o nanomaterial deve ser dispersado no ambiente aquoso onde seja incorporado, procurando aproveitar que a matriz apresenta um meio viscoso e um endurecimento progressivo para obter o enmaranhamento dos nanomateriais nela. Os teores de NBSiC foram limitados até o 0,5% em relação à massa do metacaulim incorporado na matriz, pelo visto no referencial teórico com nanotubos de carbono.

Dos efeitos das incorporações de nanomateriais em matrizes geopoliméricas foi visto que tanto a resistência à compressão, à flexão, a ruptura e o módulo de elasticidade são alterados, por isso a necessidade de explorar ditas propriedades. Além de caracterizar o processo de endurecimento da matriz mediante estudos de calorimetria e as relações molares próprias do sistema. Finalmente, o estudo do coeficiente de Poisson encerrará a análise de resposta mecânica da matriz de referência ao sistema de aplicação de carga.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são especificados os materiais e os métodos que permitiram caracterizar o produto em suas diferentes apresentações. Assim mesmo, é descrita a sequência de atividades para a fabricação das amostras e parâmetros para identificação das variáveis do sistema.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Metacaulim

Este material foi definido como o material sólido da mistura. O metacaulim utilizado foi doado pela empresa All Química de Porto Alegre (RS) e trata-se de um produto vendido pela Metacaulim do Brasil. A composição química e as propriedades físicas do material são apresentadas nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6 Composição química do Metacaulim utilizado

| COMPOSIÇÃO QUÍMICA | % EM MASSA |
|--|------------|
| SiO ₂ | 57% |
| Al ₂ O ₃ | 34% |
| TiO ₂ | 1,5% |
| Fe ₂ O ₃ | 0,1% |
| CaO | 0,1% |
| MgO | 0,1% |
| Na ₂ O | 0,1% |
| H ₂ O | 3,00% |
| Equivalente alcalino Na ₂ O | <1,5% |
| Módulo de sílica* | 1,58 |

*Módulo de sílica = $\left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}\right)$

Fonte: Metacaulim do Brasil (2014).

Tabela 7 Propriedades físicas do metacaulim

| PROPRIEDADES FÍSICAS | VALORES TÍPICOS |
|----------------------------------|------------------------------|
| Umidade | 0,5% |
| Perda ao Fogo | 3% |
| Resíduo #325 | 6% |
| Desempenho com Cimento (7 dias)* | 115% |
| Atividade Pozolânica Chapelle | 880mg Ca(OH) ₂ /g |
| Área Específica BET | 230.000cm ² /g |
| Massa específica | 2,56Kg/dm ³ |

*: NBR 15.894.

Fonte: Metacaulim do Brasil (2014)

3.1.2 Solução alcalina ativadora

O ativador consistiu na combinação de hidróxido de sódio e silicato de sódio da marca Sigma-Aldrich. O hidróxido de sódio consistiu em pastilhas anidras, tendo cerca de 98% de pureza. Pretendendo obter melhor desempenho mecânico foi incorporado seu respectivo silicato. O silicato de sódio, como fonte extra de Si, consistia em uma solução aquosa com uma densidade de 1,39 g/mL (25 °C) e com composição química que é apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 Composição química do ativador (% em massa).

| COMPOSTO | SILICATO DE SÓDIO |
|------------------------|--------------------------|
| SiO₂ | 26,5% |
| Na₂O | 10,6% |
| H₂O | 63% |
| Densidade | 1,39 g/cm ³ |

Fonte: Sigma Aldrich (2014)

3.1.3 Nanobastões de carbeto de silício

Os nanobastões de β -SiC foram adquiridos da Empresa Nanostructured & Amorphous Materials Inc. com as características apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 Características do nanobastões de β -SiC (99+% de pureza)

| NANOBASTÕES DE β -SiC | |
|---|-------------------------|
| Carbono livre | <0.05% |
| Diâmetro | 0.1 - 2.5 μ m |
| Comprimento | \geq 2.0-50 μ m |
| Tipo de cristal | Beta |
| Temperatura de decomposição | 2973 K |
| Densidade (288K) | 3.216 g/cm ³ |
| Dureza (Mohs) | 9.5 |

Fonte: Nanoamor.com (2015)

3.1.4 Água

A água utilizada para a confecção das misturas foi deionizada, evitando a presença de íons adicionais que cause eventual variação nos resultados de microestrutura. A quantidade total dela foi contemplada em duas partes, a água necessária para a dispersão dos nanobastões e aquela que está incorporada no silicato de sódio, como é descrito no item a seguir.

3.1.5 Proporcionalamento das misturas

As quantidades de material sólido e solução ativadora foram estabelecidas conforme à Tabela 10.

Tabela 10 Proporções de materiais a utilizar durante a pesquisa.

| SOLUÇÃO ATIVADORA | | | MATERIAL SOLIDO | |
|-------------------------|---|---------------------------|-----------------|-----------------|
| Água (H ₂ O) | Silicato de sódio (Na ₂ Si ₃ O ₇) | Hidróxido de sódio (NaOH) | Metacaulim | Total |
| 29 g | 150,4 g | 33,6 g | 145,3 g | 358,3 g |
| 1,46 | | | 1 | Relação Massica |

Fonte: Adaptado de Gleize⁵ (2012)

Com estas quantidades foi possível estabelecer as relações molares da matriz geopolimérica, com base aos principais compósitos químico dentro dela: SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , H_2O . Calculadas da seguinte forma, tomando como exemplo o dióxido de silício:

1. Calculo da quantidade total do compósito químico em gramas:
A quantidade em gramas do silicato de sódio, (150,4 g) multiplicada pela porcentagem do compósito na composição química do componente (26,5%).
Em somatória com a contribuição feita pelo metacaulim, ou seja 145,3 g X 57%.
Total: 122,68 g
2. Calculo da quantidade molar do compósito:
A quantidade em gramas do compósito químico (122,68 g) dividido por seu peso molar conhecido quimicamente (60 gr/mols).
Resultado: 2,04 mols.

Assim, feito com cada um dos compósitos químicos nomeados anteriormente.

3. Associação da quantidade molar do compósito químico com outro predefinido como relação molar.

⁵ GLEIZE, P. J. P. **Estudo exploratório sobre a incorporação de nanofibras e nanotubos de carbono em matrizes geopoliméricas**. Relatório de estágio Sênior. CAPES. 2012. Não publicado.

$$\text{Relação molar } \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,483$$

O resto dos valores associados ao cálculo das relações molares se apresenta no apêndice.

A concentração molar foi definida mediante as seguintes quantidades, lembrando que a massa molar do NaOH= 40 g/mol:

1. H_2O da dosagem: 29 g
2. H_2O inclusa no silicato de sódio: 63% X 150,4 g = 94,6 g
Água total: 123,6 g \equiv 0,1236 l
3. NaOH da dosagem: 33,63 gr
4. NaOH do silicato de sódio: 13,9% (Por especificação do produto)
13,9 % X 150,4 g = 20,90 g
NaOH total= 54,53 g
5. Concentração em massa de NaOH (NaOH/Água):
54,53 g / 0,1236 l = 441,18 g/l
6. Concentração molar de NaOH: 441,18 g/l / 40 g/mol = 11,03 mols/l \approx 11 M

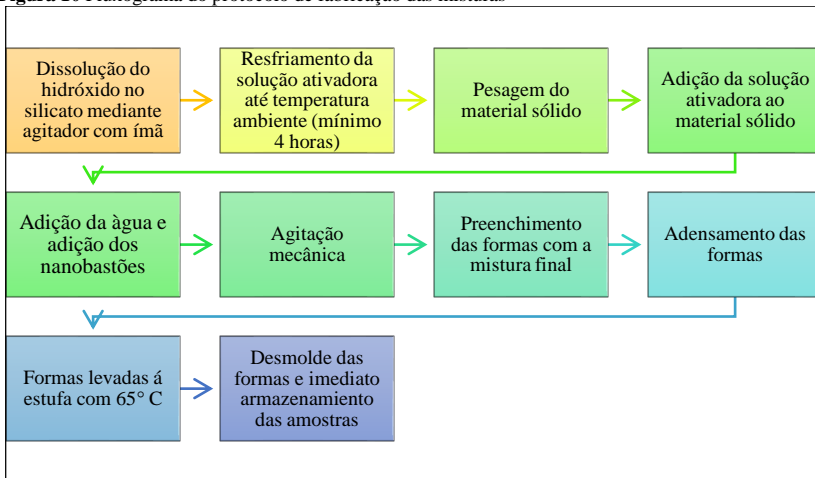
3.2 PROGRAMA PRELIMINAR E PROGRAMA DEFINITIVO

Foi estabelecido um programa preliminar no que foram analisadas as variáveis que fazem parte do compósito, ou seja: analisada a solução ativadora, o material sólido, a água, os nanobastões de carbeto de silício; verificando se a dosagem de base poderia ser modificada em alguma proporção. Foi verificada se a presença de água oferecia alguma ajuda na dispersão e se os nanobastões de carbeto de silício tinham influência sobre o desempenho mecânico do compósito.

Sobre todo o anterior foram definidas as quantidades dos materiais constituintes do compósito para o programa definitivo e os ensaios estabelecidos para avaliar seu desempenho mecânico.

3.3 MÉTODO DE FABRICAÇÃO DAS MISTURAS

As misturas foram produzidas conforme à padronização preliminar apresentada na Figura 10.

Figura 10 Fluxograma do protocolo de fabricação das misturas

3.4 ENSAIOS NO ESTADO FRESCO

3.4.1 Calorimetria por condução

O perfil de liberação de calor foi realizado sobre amostras em temperatura de 65°C mediante um calorímetro de condução isotérmica: Thermometric AB da TAM Air (TA Instruments). Este equipamento de oito canais (uma amostra vazia por cada tipo de amostra a analisar) conta com sistema informatizado de aquisição de dados, com frequência média de leitura a cada 30 segundos, diversas opções de emissão de dados e gráfico do perfil obtido. A condição principal é preencher uma forma de 25mmX45mm e registrar a massa correspondente de dita amostra.

3.4.2 Registro de variação da temperatura de reação

A temperatura de reação associada à formação da matriz principal muda de acordo as condições ambientais, por isso foi realizado um ensaio à temperatura ambiente identificando os possíveis incrementos de temperatura no desenvolvimento do produto. Mediante a instalação de termopares tipo K em um sistema de aquisição de dados (SAD) marca Agilent, modelo 34970A – Bench Link Data logger 3, versão 4.3, até cada amostra com e sem adição de nanobastões.

A finalidade destes ensaios foi poder identificar o comportamento térmico do material em temperatura ambiente e em temperatura de cura a 65°C.

3.4.3 Tempo de pega inicial

Para identificar os tempos de trabalhabilidade da amostra em temperatura ambiente e em temperatura de cura foram feitos registros de penetração, cada 15 minutos, com agulha de vicat em amostras paralelas para tentar padronizar o tempo de pega (25 mm). E posterior comparação com os perfis de liberação de calor.

Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC).

3.5 ENSAIOS NO ESTADO ENDURECIDO

3.5.1 Resistência à compressão

Este ensaio obedece à aplicação de uma carga controlada mediante prensa universal da marca INSTRON modelo 5569, com taxa de velocidade de 30000N/min. Os cps tinham uma forma cilíndrica de dimensão de 20x40 mm. Para o cálculo da resistência foi empregada a equação 3.

$$Rc = \frac{4F_c}{\pi d^2} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

Rc = resistência à compressão (MPa)

F_c = carga de ruptura na compressão (N)

d = diâmetro do corpo de prova (mm)

3.5.2 Módulo de elasticidade (Estático)

Durante o ensaio de resistência à compressão também pode ser obtido o módulo de elasticidade estático, associado à curva de resistência vs. deformação gerada durante a aplicação da carga que oferece o software da prensa INSTRON. O valor de módulo estático foi definido mediante o cálculo de módulo de corda. Obtido pela declividade de uma

reta que associa a deformação correspondente ao valor da tensão de 0.5 MPa e a deformação correspondente a 30% da resistência última do material (NBR 8522-2008).

3.5.3 Resistência à flexão

Para este ensaio são utilizados cps prismáticos com dimensões de 20x20x100 mm. A carga é aplicada no centro (parte superior), que por sua vez tem apoios localizados na sua parte inferior, distantes entre si 60 mm. A prensa utilizada é Instron, modelo 5569, com uma velocidade na escala de 3000N/min.

Para o cálculo da resistência à flexão utilizou-se a equação 4:

$$R_f = \frac{1,5 F_1 \times L}{bh^2} \quad (\text{Equação 4})$$

Rf = resistência à flexão em megapascal (MPa);

F1 = carga máxima aplicada em Newton (N);

L = distância entre os apoios em milímetros (mm)

b = largura do corpo de prova em milímetros (mm);

h = altura do corpo de prova em milímetros (mm).

3.5.4 Módulo de elasticidade (Dinâmico)

3.5.4.1 Método de frequência natural pelo impulso

Para determinação deste parâmetro foram utilizados os mesmos corpos de prova prévios ao ensaio de flexão, registrando módulo dinâmico de Young para diferentes coeficientes de Poisson ingressados no software. Este ensaio foi avaliado segundo a norma americana ASTM-E1876-15.

O método consiste em impactar a extremidade do cp prismático, no qual na metade de seu comprimento se posiciona um captador acústico que recebe a resposta à vibração. Esse sinal passa por um processamento de FFT (Transformada rápida de Fourier) para obter os picos de frequências naturais de vibração. A resposta acústica depende da massa, geometria e principalmente do módulo de elasticidade de cada corpo de prova. O modo de vibração utilizada nesse ensaio foi de vibração flexional, ele permite o cálculo do módulo de elasticidade a partir do uso

de uma razão de Poisson, que foi estimada inicialmente. Na Equação 4 a seguir é descrito o cálculo desse módulo, pelo equipamento, para corpos de prova com seção retangular.

$$E = 0.9465 \left(\frac{m \times f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) \times F \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

E = módulo de elasticidade (GPa);

m = massa (g);

f = frequência de ressonância fundamental flexional (Hz);

b = comprimento (mm);

t = espessura (mm);

L = comprimento (mm);

F = fator de correção para o modo fundamental flexional, que depende da seguinte equação (que inclui o coeficiente do Poisson (μ) e do $X = t/L$

$$F = 1 + 6.585(1 + 0.0772\mu + 0.8109\mu^2)X^2 - 0.868X^4 - \left(\frac{8.340(1 + 0.2023\mu + 2.173\mu^2)X^4}{1 + 6.338(1 + 0.1408\mu + 1.536\mu^2)X^2} \right)$$

(Equação 5)

O equipamento Marca ATCP, modelo Sonelastic, versão 2.8 se encontra disponibilizado no NANOTEC.

3.5.4.2 Método de ultrassom

A técnica do ultrassom, uma das mais avançadas e de maior potencial, permite obter valores de módulo de elasticidade dinâmico usando emissão de ondas através do material e um equipamento de envio, além de outras propriedades. Tudo em função da velocidade de pulso ou velocidade de propagação de ondas, dando inclusive, mediante rigorosa análise, a possibilidade de inferir sobre o estado interior do material de estudo.

As ondas acústicas de frequência superior a 20.000Hz são chamadas ondas de ultra-som. O método ultra-sonoro apóia-se na análise de propagação de uma onda e sua relação com as constantes elásticas do material de estudo. Assim, as ondas propagam-se com velocidades que

dependem da direção de propagação e de constantes elásticas (NOGUEIRA & BALLARIN, 2003). De tal forma que a medição da velocidade resultante, que é calculada pela equação 6, permite uma avaliação das condições do material testado (PUNDIT MANUAL, 1994).

$$V = \sqrt{\frac{Ed(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \text{ (Equação 6)}$$

Onde:

V = velocidade de propagação de onda ultra-sônica, m/s;

Ed = módulo de elasticidade dinâmico, N/m² ou Pa;

ρ = densidade, kg/m³;

ν = coeficiente de Poisson.

São colocados transdutores nos extremos do corpo de prova e junto a eles adicionado um gel coloidal, que age como lubrificante para permitir os movimentos entre o transdutor e o material, além de conduzir as ondas de ultrassom entre o aparelho e o corpo do material em contato. Uma vez em contato, inicia-se o envio de ondas verificando a leitura de velocidade de pulso, com previa configuração da amplitude, comprimento do corpo de prova e frequência de onda.

O equipamento utilizado é da marca Pundit Lab, modelo 6.0, com transdutores piezoelétricos de face plana com diâmetro de 20 mm e frequência de 200 kHz, amplitude de 500V. A precisão do equipamento, segundo o fabricante, é de 0,001%. Antes de iniciar o teste com as amostras o equipamento é calibrado com um corpo de prova acrílico. Durante o teste o equipamento é ligado a um computador que tem uma chave seletora, permitindo ao usuário escolher entre 1 ou 100 leituras por faixas de segundo, como se fosse um sistema de aquisição de dados.

Este equipamento encontra-se disponível no Laboratório do Grupo de Pesquisa em Ensaios Não-Destrutivos (GPEND), na UFSC.

3.5.5 Determinação do coeficiente de Poisson

O coeficiente de Poisson foi determinado com a utilização de um extensômetro circunferencial e relógios comparadores. Assim, com o valor absoluto da razão entre as duas deformações unitárias foi obtido o coeficiente de Poisson.

O extensômetro é um leitor de deformação circunferencial quando a amostra é submetida a carga axial. Consiste de uma cadeia de anéis personalizados de alta precisão que envolvem a circunferência do corpo de prova, junto a ela se encontra um transdutor que ao deslocarse também desloca um parafuso e uma mola que ativam a tensão da corrente. Quando o diâmetro é incrementado, durante a aplicação da carga, a cadeia é expandida. A leitura de tensão é convertida em medida de comprimento ao se conectar com o controlador da máquina mediante um cabo. A conexão é feita na mesma prensa INSTRON modelo 5569. Durante um ensaio de resistência à compressão o extensômetro é instalado como canal strain e assim é obtida uma deformação axial pela prensa e outra transversal pelo extensômetro.

Os relógios comparadores foram instalados em dois lados paralelos do corpo de prova mediante anéis de aço paralelos entre si, ditos anéis tinham uma pequena área de contato para a ponta do relógio, nela podia marcar o zero da deformação. Com os relógios comparadores foi verificada a leitura das deformações da prensa e escolhidos os valores mais congruentes de deformação, tendo controle da resistência máxima dos corpos de prova e seu limite de elasticidade que foi observada no gráfico oferecido pelo software da prensa Instron.

O extensômetro circunferencial utilizado é da marca INSTRON referência W-E406-200, modelo I3544-200M-120M-ST. Com essa especificação ele pode ser usado em diâmetros entre 50 mm-200 mm, aceitar deformação máxima de 12 mm e responder em faixas de temperatura entre -40°C até 100°C. por enquanto os relógios comparadores eram da marca Mitutoyo Corporation Modelo ID-C112B.

3.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A aplicação do MEV nas amostras pretendeu verificar a dispersão dos nanobastões dentro da matriz geopolimérica, junto com a visualização da superfície do material e/ou compósito. Para isso foi necessário que as amostras tivessem tamanho aproximado de meio centímetro, com caras planas e com recobrimento de ouro.

Foram empregados dois tipos de microscópios eletrônicos, devido à resolução empregada em cada um deles.

O primeiro foi MEV HITACHI TM3030, modelo de bancada e com operação em baixo vácuo; ele usa uma voltagem de aceleração: 5kV e 15kV e pode ter magnificação de 15x a 30000x. Acompanhado do análise de raios-x (EDS) que aplica espectrometria por dispersão de energia. Este equipamento encontra-se disponibilizado no Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT), localizado na UFSC.

O segundo foi MEV JEOL JSM-6390LV, que inclui filamento de tungstênio; uma voltagem de aceleração: 0.5 a 30kV e pode ter magnificação de 25x a 300000x. Lhe acompanha o análise de raios-x (EDS) mediante espectrometria por dispersão de energia. Este equipamento encontra-se disponibilizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), localizado na UFSC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 RESULTADOS DO PROGRAMA EXPERIMENTAL PRELIMINAR

Baseados na dosagem da Tabela 10 inicialmente foi avaliada a influência das proporções da solução alcalina sobre a mistura total, em termos da sua trabalhabilidade e presença de óxidos. Procurando a dispersão dos nanobastões de carvão de silício sem o uso de algum tratamento químico adicional também foram avaliados os tempos e as possíveis soluções utilizando só os materiais da dosagem de referência, no caso que a água não fosse suficiente para homogeneizar os nanobastões de carvão de silício.

4.1.1 A solução ativadora e material sólido

Fazendo variações nas quantidades de óxidos e fixando a quantidade de metacaulim, foram calculadas e analisadas as relações molares do sistema. Assim, foi observada a incidência de ter mudado as proporções de hidróxido de sódio e silicato de sódio com adições ou com diminuição da quantidade deles. Os resultados foram separados em 4 grupos:

- ✓ Grupo 1 (Igual à referência): Apoiada na Tabela 10, com relações molares básicas:

$$\frac{Na_2O}{SiO_2} = 0,33; \quad \frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 4,22; \quad \frac{H_2O}{Na_2O} = 11,08; \quad \frac{Na_2O}{Al_2O_3} = 1,40;$$

- ✓ Grupo 2 (Maior silicato de sódio): Neste grupo foi incrementado a quantidade de silicato em 50 g, ou seja em 33,24% em relação à quantidade do grupo anterior, sendo obtidas as seguintes relações molares:

$$\frac{Na_2O}{SiO_2} = 0,34; \quad \frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 4,68; \quad \frac{H_2O}{Na_2O} = 12,13; \quad \frac{Na_2O}{Al_2O_3} = 1,58;$$

- ✓ Grupo 3 (Maior hidróxido de sódio): Continuando com a porcentagem de incremento de 33,24% para cada ativador de modo individual, foram adicionados 11,17 g com respeito à

quantidade do hidróxido na dosagem de base, assim as relações molares deste caso foram:

$$\frac{Na_2O}{SiO_2} = 0,47; \quad \frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 4,22; \quad \frac{H_2O}{Na_2O} = 7,84; \quad \frac{Na_2O}{Al_2O_3} = 1,98;$$

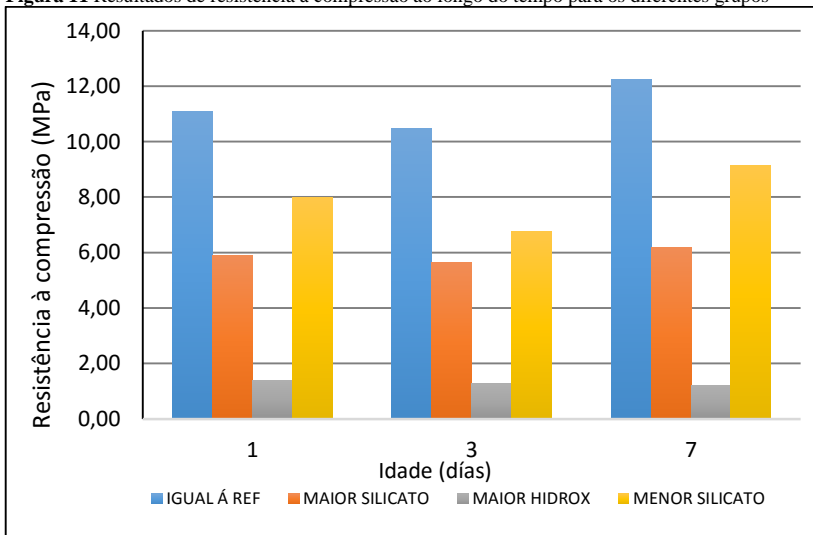
- ✓ Grupo 4 (Menor silicato de sódio): Foi aplicado um decréscimo equivalente a mesma quantidade de incremento no grupo 2, ou seja 50 g a menos na quantidade de silicato, as relações molares ficaram:

$$\frac{Na_2O}{SiO_2} = 0,32; \quad \frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 3,77; \quad \frac{H_2O}{Na_2O} = 9,73; \quad \frac{Na_2O}{Al_2O_3} = 1,23;$$

Nota: os cálculos para obtenção das relações molares são apresentados no apêndice.

Como produto dessas variações nas quantidades dos componentes da solução ativadora foi possível construir a seguinte Figura 11, que registra a resistência à compressão nos diferentes grupos. Foram ensaiados 3 cps por cada grupo.

Figura 11 Resultados de resistência à compressão ao longo do tempo para os diferentes grupos



Com a construção da Figura 11 pode ser observado que a dosagem pré-estabelecida por Gleize (2012) e que foi usada por Goldoni (2014)

apresenta proporções ótimas entre os componentes da solução alcalina, em termos da resistência à compressão, ainda que o teor da água nem a quantidade de metacaulim foram modificados.

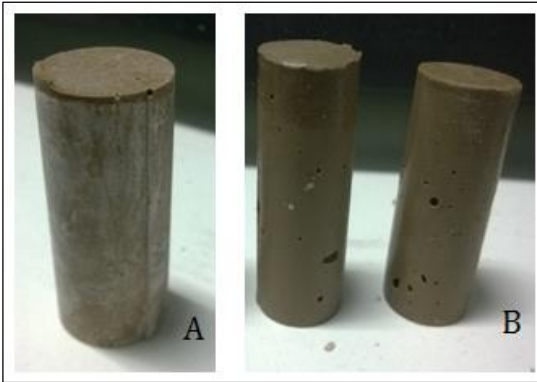
Quimicamente, pode ser observada a sensibilidade do sistema à redução ou incrementos dos óxidos, principalmente ao Na_2O (óxido de sódio) e SiO_2 (óxido de silício ou sílica). Se exclusivamente o teor de Na_2O é incrementado (Grupo 3) e a quantidade de SiO_2 e Al_2O_3 é a mesma no sistema de referência, a resistência à compressão cai drasticamente, além de que o mesmo teor da água no sistema precisará diluir mais Na_2O tornando-o mais viscoso; parecendo anular o efeito de ter a mesma quantidade de SiO_2 e Al_2O_3 . Agora, se o teor de SiO_2 é incrementado (Grupo 2), o teor da H_2O e do Na_2O também seria obrigado a incrementar (porque o silicato de sódio os têm incluso na sua apresentação comercial) também não esta assegurada maior resistência à compressão. Então pode-se afirmar que para um teor de hidróxido de sódio existirá um teor de silicato de sódio, segundo as composições químicas comerciais, que permitirá desenvolver melhores resistências à compressão. Extrapolar esta informação a um quinto grupo, onde seja reduzido ainda mais o teor de hidróxido de sódio pode darnos uma ideia que, das possíveis resultados, com respeito á dosagem de referência:

$$\frac{Na_2O}{SiO_2} = \downarrow; \quad \frac{SiO_2}{Al_2O_3} = \equiv; \quad \frac{H_2O}{Na_2O} = \uparrow; \quad \frac{Na_2O}{Al_2O_3} = \downarrow$$

E só analisando a terceira relação molar foi visto que, o incremento do teor de agua em relação ao óxido de sódio não ajuda em termos de resistência à compressão. Justificado em que seria mais agua livre no sistema, que deve evaporarse com o tempo e que poderia trazer problemas na porosidade e na retração após.

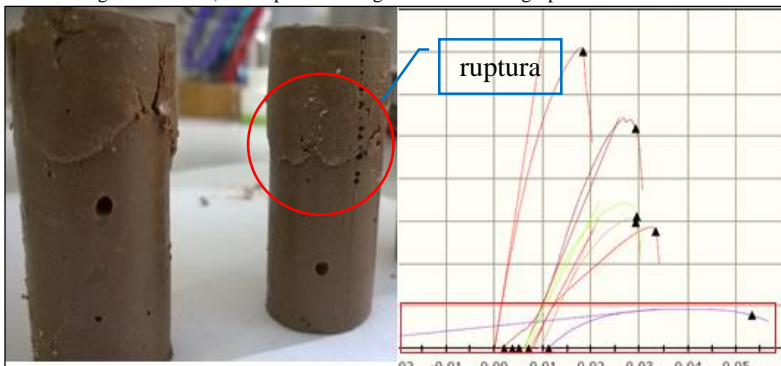
Adicionalmente, foi observado que a viscosidade durante a preparação é imediatamente afetada pela quantidade de material manipulado, tanto que na mistura com mais teor de hidróxido de sódio foi necessário trabalhar com espátula todo o tempo para preencher a forma. De modo geral, o aspecto dos cps dos diferentes grupos apresenta-se na Figura 12.

Figura 12 Aspecto superficial dos corpos de prova A) Grupo 1, 2 e 4. B) Grupo 3



As amostras do grupo 3 apresentaram um aspecto úmido durante todo o tempo de cura (até os 7 dias conservados a temperatura ambiente em sacola plástica) e com vazios superficiais significativamente maiores com respeito aos demais cps. A propriedade mais característica deles foi no momento da sua ruptura: um alongamento na curva de deformação em comparação com outros grupos. Além disso a ruptura dos cps era controlada pela cabeça do corpo de prova, como pode ser visto na Figura 13.

Figura 13 Aparência dos corpos de prova com maior teor de hidróxido de sódio após ruptura, junto ao seu gráfico de resistência à compressão vs. Deformação dado pelo software da prensa Instron (marcado com um retângulo vermelho) e comparado com graficos de outros grupos.



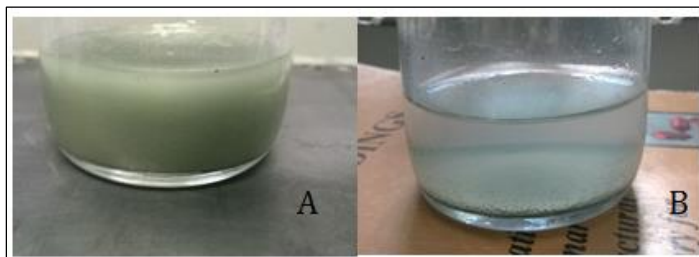
Com base em tudo o anterior, foram aceitas as proporções usadas na solução ativadora igual à referência, grupo 1, e agora apresenta-se a análise em torno a água e os nanobastões de SiC.

4.1.2 A água

O uso de água por parte do Goldoni (2014) foi para introduzir um os NTC em um meio junto com o aditivo polifuncional e conseguir a dispersão. Porém, no caso dos nanobastões de carbeto de silício foi testado e visto que eles não apresentam tendência hidrofóbica dos NTC, por isso foi descartado o uso de aditivo do qualquer tipo que poderia induzir a uma perda de resistência, além do descarte de um tratamento químico que possa prejudicar a superfície dos mesmos.

A compatibilidade da água e os nanobastões de carbeto de silício foi verificada com o tempo, como pode ser visto na Figura 14.

Figura 14 Nanobastões de carbeto de silício misturados com 29 gr de água. A) No instante zero. B) Depois de 1 hora de repouso.

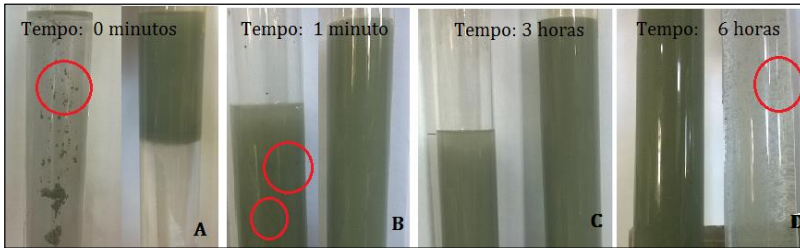


Como pode ser observado que a água só consegue dispersar os nanobastões de carbeto de silício instantes após a mistura, imediatamente eles començam a se decantar até o fundo do recipiente. Então, foi testada outra forma de dispersa-los: misturando-os diretamente na solução ativadora. Sendo que nesta forma, ante a viscosidade da solução, certos nanobastões de carbeto de silício ficavam aglomerados ainda depois de ser agitado o recipiente.

Então, foi testada novamente a mistura com água e nanobastões de carbeto de silício e posteriormente esta mistura colocada na solução ativadora. Comparando os resultados foi visto que a água contribue ao evitar a formação de aglomerados do nanomaterial. Pode ser visto, na Figura 15, as comparações, no tempo, com e sem água prévia para a dispersão dos nanobastões de carbeto de silício e posterior agitação com a solução ativadora. Baseado em esse tempo, foi possível aceitar esta metodologia para admitir que os nanobastões de carbeto de silício ficaram

emaranhados na matriz, porque ela como pode ser visto na seção 4.2.1.3 só precisa entre 30 e 45 minutos para endurecer.

Figura 15. Estados visuais da solução ativadora e os nanobastões de carbetto de silício (do lado esquerdo: mistura sem água, do lado direito: mistura previa com água). A) No tempo zero. B) Minutos após a agitação C) Tres horas após agitação. D) Depois de seis horas.



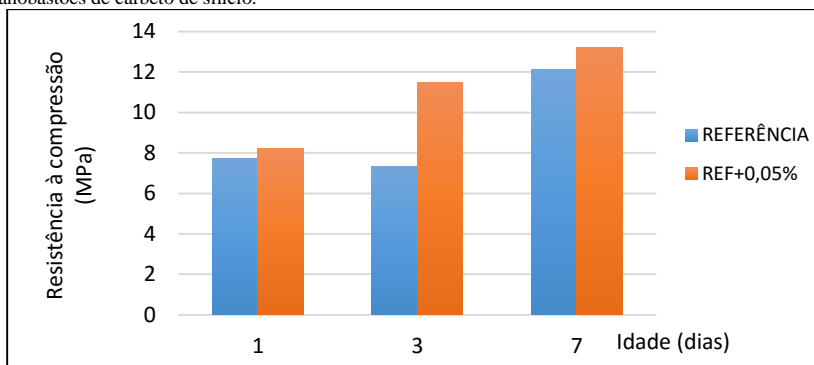
Baseados no anterior, foi estabelecido que a água ajuda na dispersão dos nanobastões de carbetto de silício pelo menos no tempo suficiente para ser moldados e levados até a estufa. Conservando sua presença na dosagem de base.

4.1.3 Os nanobastões de carbetto de silício

Para avaliar a existência da compatibilidade da matriz geopolimérica como receptora das propriedades oferecidas pelos nanobastões de carbetto de silício foi realizado um ensaio de resistência à compressão. Por ser um ensaio preliminar limitou-se o teor de 0,05% em relação à massa do metacaulim, em diferentes idades para observar o comportamento do compósito.

Foi visto, como se apresenta na Figura 16, que os nanobastões de carbetto de silício são capazes de modificar esta propriedade da matriz geopolimérica, com um incremento de 10% ao 50% na resistência à compressão com respeito à matriz sem adição.

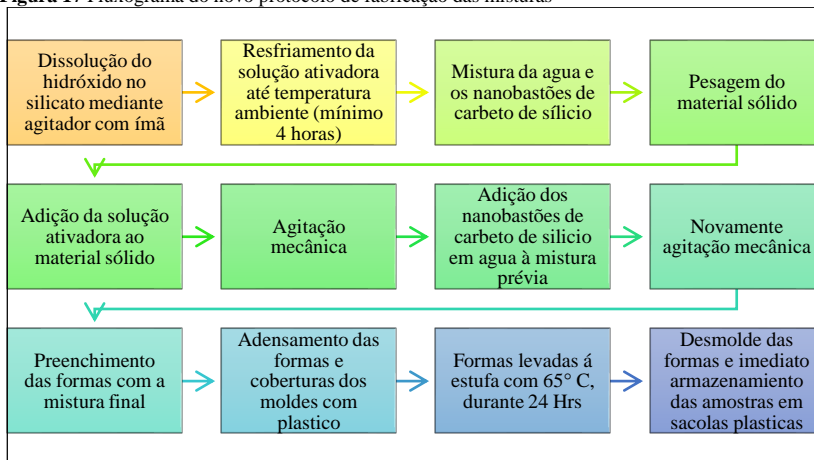
Figura 16. Resistência à compressão para amostra de referência e outra com adição do 0,05% de nanobastões de carbeto de silício.



4.1.4 Resumo de ensaios preliminares

Como conclusão aos ensaios preliminares foi decidido não modificar a dosagem definida inicialmente, mas sim modificar o protocolo de mistura da solução ativadora e a mistura previa da água com os nanobastões de carbeto de silício, como pode ser registrado na Figura 17. Adicionalmente, foi visto que é necessário aguardar pelo resfriamento lento dos corpos de prova (dentro da estufa) e isolá-los após desmolde.

Figura 17 Fluxograma do novo protocolo de fabricação das misturas



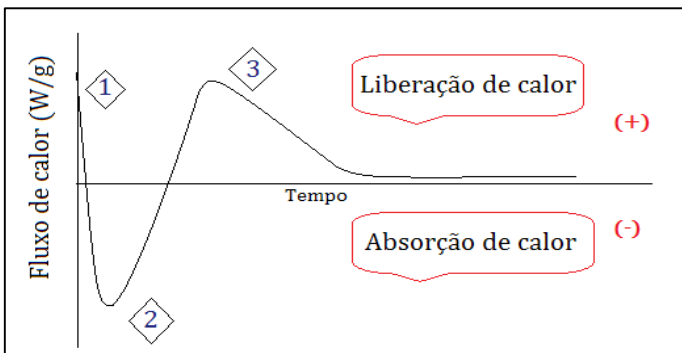
4.2 RESULTADOS DO PROGRAMA EXPERIMENTAL DEFINITIVO

4.2.1 Resultados de ensaios no estado fresco

4.2.1.1 Ensaio de calorimetria por condução

Para o caso da calorimetria por condução no equipamento Tam Air, é necessário especificar como foi preparada a amostra para as leituras de fluxo de calor do calorímetro. O equipamento não dispõe de um misturador incluído, por isso o material que era usado já estava misturado previamente e rapidamente era colocado no equipamento (2-5 minutos após mistura). Além disso, é preciso indicar que a mistura não se tornou significativamente quente porque a solução ativadora já tinha um resfriamento prévio, portanto alguma transferência de calor pela dissolução do hidróxido de sódio na água do silicato de sódio não chegaria ao metacaulim. A Figura 18 caracteriza o modelo de fluxo de calor padronizado para as diferentes amostras.

Figura 18 Comportamento padrão do fluxo do calor obtido para os diferentes teores adicionados em temperatura de 67° C no Tam Air

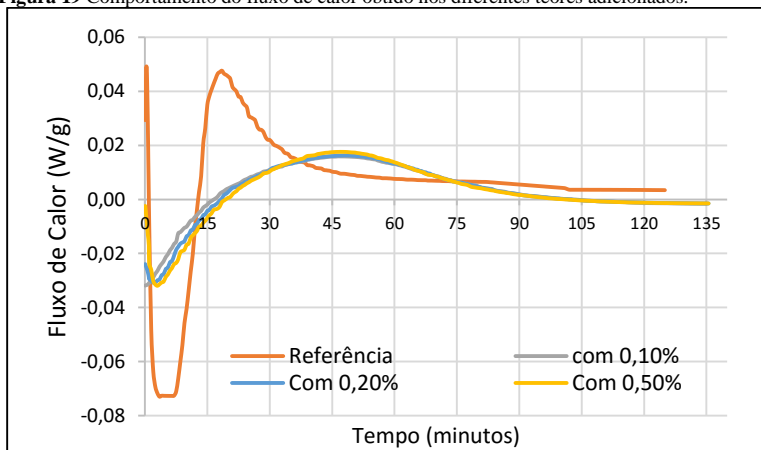


Com respeito à Figura 18 pode-se justificar que, ainda que não exista um fluxo negativo é a maneira que o equipamento representa uma absorção do calor. Pela convenção do manual do equipamento o pico 2 representa uma lenta evolução no fluxo de calor junto a uma lenta dissolução de silicatos, já para o pico 3, o grau de inclinação que chega até ele indicaria o período de aceleração na hidratação. Então, a amostra atinge ordem de grandeza superiores que o cimento convencional. Uma dissolução muito lenta e após uma condensação acelerada. Que

trabalharia como absorção e logo viraria em liberação de calor, procurando cumprir o princípio que toda energia é transformada. São visíveis tres picos, marcados por losangos. Esquemáticamente a altura do pico (1) em liberação e (2) em sentido de absorção são maiores que a liberação (3), até atingir um estado de equilíbrio com a amostra comparativa (que fica a temperatura de 67 °C).

Em comparação com Muñiz-Villareal *et al.* (2011) e Longhi (2015) o sistema não registra dois picos contínuos do lado da liberação. Mesmo que o fenômeno de absorção não tenha sido especificado pelos autores nomeados anteriormente, não pode ser omitido do processo pelas condições de preparação das misturas, que para este caso a solução alcalina encontravam-se a temperatura ambiente e não recentemente preparada (que pode atingir os 60°C durante a dissolução do hidróxido no silicato). Podendo assim transferir seu calor sobre o material solido e este não precisar absorver o calor fornecido pelo equipamento.

Figura 19 Comportamento do fluxo de calor obtido nos diferentes teores adicionados.

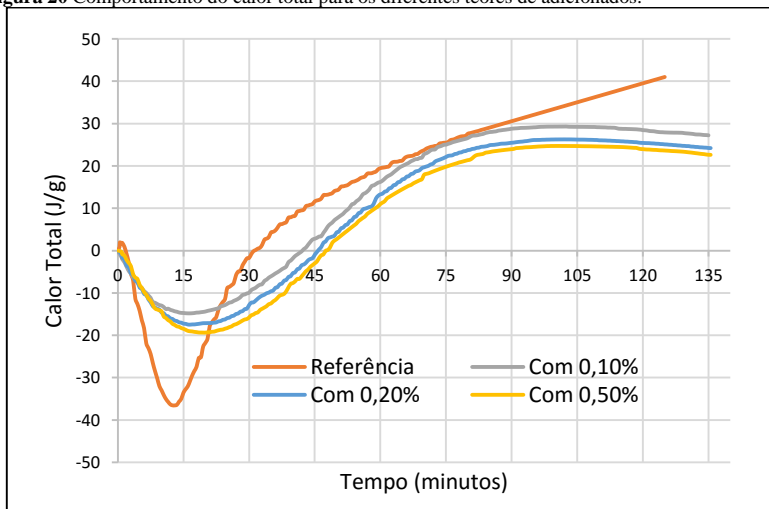


Agora, observando o comportamento real de todas as amostras é confirmado que a incorporação de nanobastões de carbeto de silício causa um efeito dissipador de calor sobre a matriz geopolimérica, sem distinção do teor incorporado. Pela teoria o SiC é um bom condutor de calor. O valor de fluxo de calor para amostra da referência atinge, para a etapa de absorção, um valor máximo de 0,073 W/g, que se afasta em um 53,43% do valor de fluxo de calor de qualquer outro grupo (porque entre os diferentes teores de adição não existe diferença significativa). E para o

caso da etapa de liberação, consegue liberar 0,049 W/g, quando o resto das adições atinge um valor de 0,018W/g, equivalente a uma diferença de 63,26%. O sistema, portanto perde ou assegura um 32,87% e um 47,06% da energia térmica inicial absorvida, para o caso da referência e o resto das adições respectivamente.

Para o desenvolvimento do calor total, como é representado na seguinte Figura 20, também foi aceita, nesta pesquisa, o conceito de calor total negativo, com a intenção para comparar as duas etapas de absorção e liberação. Observa-se para a amostra de referência um rápido ganho de calor e uma lenta emissão após a liberação do mesmo. Agora, os diferentes teores adicionados não têm a mesma resposta e parecem resistir ao ganho do calor durante a absorção de calor porém, sua liberação de calor acontece mais rapidamente pela curvatura após atingir valores positivos.

Figura 20 Comportamento do calor total para os diferentes teores de adicionados.



4.2.1.2 Registro de variação de temperatura de reação em temperatura ambiente

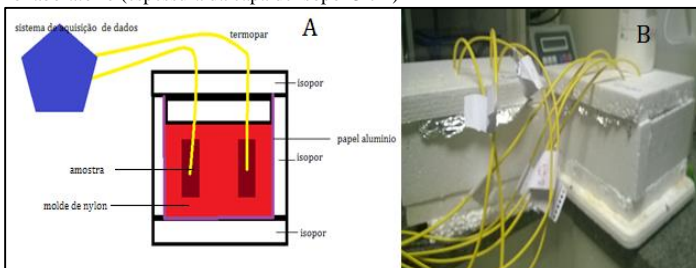
Foi registrada a temperatura de reação do ligante geopolimérico mediante o sistema de aquisição de dados (SAD) marca datalogger e um termopar tipo K, como pode ser apreciado na Figura 21. Também pode ser visto o sistema de isolamento empregado (esquemático e criado) na

Figura 22. Este sistema foi usado para as amostras em temperatura ambiente. A configuração do datalogger permitiu usar 8 canais, 2 por cada tipo de amostra, para conferir a magnitude das medidas.

Figura 21 Termopares ligados ao sistema de aquisição de dados mediante canais e que finalizam na amostra confinada no recipiente isolado

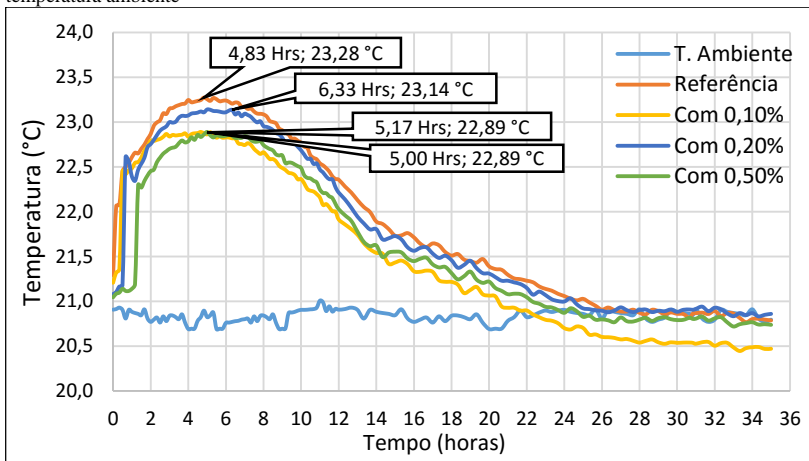


Figura 22 A) Modelo para isolamento do sistema e conexão com SAD. B) Protótipo do sistema criado no laboratório (espessura da capa de isopor 3 cm)



Foi configurado que o registro da temperatura no SAD fosse cada 10 minutos a partir colocação das misturas nas formas. Os gráficos obtidos com o teste ficaram registrados na Figura 23.

Figura 23 Evolução da temperatura dentro das amostras com diferentes teores de adição em temperatura ambiente



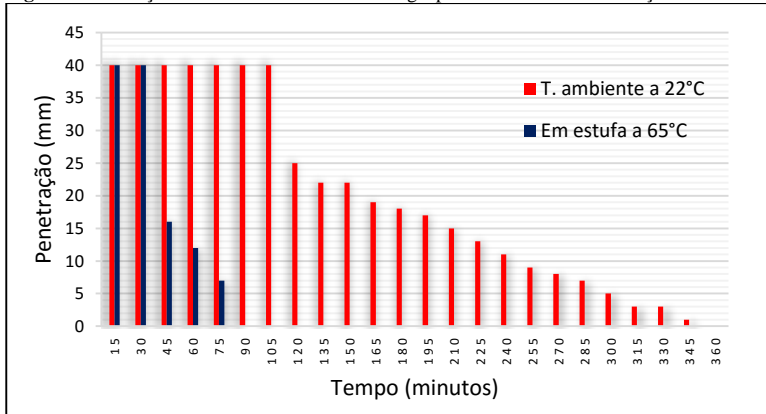
Pode ser visto que a amostra sem adição de nanobastões de carbeto de silício apresenta o valor de temperatura mais alto e o tempo da primeira ocorrência. Mesmo que não seja significativamente diferente de uma amostra com adição de 0,20%, que apresenta o tempo mais demorado de aparecer. Entretanto, as adições de 0,10% e 0,50% não apresentam diferença significativa em tempo e em temperatura atingida.

Mesmo que os tempos de ocorrência dos picos das temperaturas nas diferentes amostras diferem em um máximo de 1,7% com respeito á amostra sem adição, pode ser observado que o pico das curvas muda em amplitude, dando a entender que aquela amostra com adição de nanobastões de carbeto de silício sofre leve dissipação da temperatura de reação em ausência de calor induzido.

4.2.1.3 Tempo de pega inicial

Tomando como referência que o conceito de tempo de pega inicial em materiais cimentícios, que corresponde ao tempo onde aconteça a penetração de 25 mm com agulha de vicat, pretendio-se extrapolar esse conceito à matriz geopolimérica. Assim, na Figura 24 se apresentam os resultados para duas condições de trabalho de penetração: em temperatura ambiente e a 65°C de temperatura de cura em uma amostra de referência.

Figura 24 Transição do endurecimento da matriz geopolimérica nas duas condições de trabalho.



Foi conferido que a temperatura de cura de 65°C induz ao endurecimento da matriz muito mais rápido que a temperatura ambiente, e o tempo de pega inicial foi atingido entre 30 a 45 minutos após do contato entre o material sólido e a solução alcalina. Para o caso da penetração à temperatura ambiente o tempo para atingir o mesmo resultado levou 2 horas. Com respeito a este tempo de pega inicial, Freitas (2007) conseguiu tempo de 25 minutos para uma matriz a base de metacaulim, silicato de sódio e hidróxido de potássio, em temperatura ambiente. Dito sistema era 1:0,8 de material sólido: solução ativadora, porém, em outro caso obteve tempo de 2 horas e 40 minutos para o mesmo sistema com traço de 1:1,8. Cada sistema teria seu próprio tempo de pega característico à temperatura e à relação mássica dos materiais constituintes.

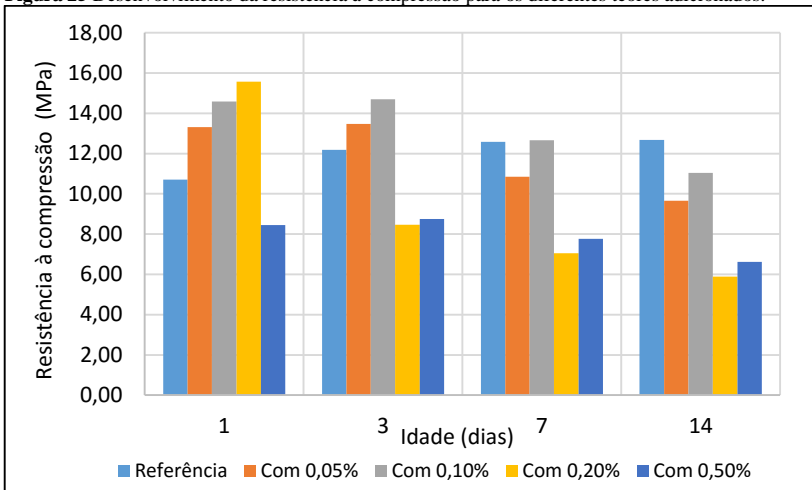
Associando o fluxo de calor com o tempo de pega (Figura 19 e Figura 24) o endurecimento da matriz geopolimérica aconteceu na descida do terceiro pico, podendo ser indicada a iniciação da formação do gel N-A-S-H depois dos 30 minutos na cura termica. Com respeito ao qual Zhang *et al.*, (2012) especifica que acontece a formação de estruturas geopoliméricos pela polimerização dos silicatos e aluminatos, mas que este mesmo autor assegura a posterior aparição de outro pico mais sutil que dá por completa a reorganização das moléculas, fato que não foi evidenciado nas amostras ensaiadas.

4.2.2 Resultados de ensaios no estado endurecido

4.2.2.1 Resistência à compressão

Os resultados de resistência à compressão são apresentados na Figura 25, para os diferentes teores adicionados e seu comportamento para idades de 1, 3, 7 e 14 dias. Cada categoria tinha 3 cps para ensaiar.

Figura 25 Desenvolvimento da resistência à compressão para os diferentes teores adicionados.



Mediante a comparação gráfica foi observado que as vezes os nanobastões de carbetto de silício podem apresentar influência positiva sobre a resistência a compressão da matriz geopolimérica, em relação a uma amostra de referência. Como acontece com os teores 0,05% e 0,10%, mas também pode ter efeito negativo como acontece, predominantemente, no caso do teor 0,20%, ainda que a tendência da resistência para todos os casos com a idade de 7 dias é diminuir.

O maior valor de resistência se apresenta no primeiro dia, com um teor de 0,20% sobre a matriz de referência, passando de 10,71 MPa a 15,58 MPa. Logo, existe um teor ótimo de nanobastões de carbetto de silício a ser incorporado dentro da matriz geopolimérica, compreendido entre 0,10% e 0,20%. Com isso em mente, uma vez escolhido um teor ótimo seria repetido o ensaio de resistência à compressão para dito caso para verificar dito comportamento.

Em comparação com os valores de resistência à compressão obtidos por Goldoni (2014), sem uso de aditivo, a tendência de crescimento com a incorporação de nanomaterial é congruente até chegar ao 0,50% adicionado. Em relação à magnitude, os valores de resistência com NBSiC adicionados se registram levemente superiores que com NTC.

Além dos resultados apresentados na Figura 25 foi feita uma análise de variância, registrado na Tabela 11, a fim de conferir estatisticamente a incidência dos parâmetros que intervienem nos resultados de resistência. Este e todas as análises foram feitas com um 95% de confiabilidade de ter ou não influencia significativa sobre a matriz geopolimérica.

Tabela 11 Análise de variância para resultados da resistência à compressão.

| Fonte | SQ | GDL | MQ | F | F α (,) | Observações |
|----------------------|--------|-------|--------|-------|----------------|-------------|
| Teor de NanoW | 233,30 | 4 | 58,325 | 24,91 | 2,61 | Influencia |
| Idade | 97,29 | 3 | 32,430 | 13,85 | 2,84 | Influencia |
| TeorxIdade | 147,33 | 12 | 12,277 | 5,24 | 2,00 | Influencia |
| Resíduo | 93,67 | 40,00 | 2,34 | | | |
| Total | 571,59 | 59,00 | 9,69 | | | |

Legenda: SQ= Soma dos quadrados, GDL= Graus de liberdade, MQ= Média dos quadrados.

Podé ser afirmado, que com o avanço da idade o teor de nanobastões de carбето de silicio influencia significativamente e mediante uma comparação de médias também é possível afirmar que os teores influenciam significativamente sobre a resistência á compressão diária do material base.

Os valores de resistência por dia, valores médios e coeficientes de variação de cada categoria são apresentados no apêndice.

4.2.2.2 Módulo de elasticidade (Estatico)

Mediante o tratamento dos dados que oferece a prensa INSTRON foi possível obter o gráfico de esforço à compressão vs. deformação de cada amostra ensaída. O mesmo software dá um valor de módulo de elasticidade, este corresponde a uma reta tangente do inicio até ao 50% da resistência ultima, porém essa metodologia não é aceita pela normatividade brasileira e por issofoi necessário calcular um novo

modulo. A seguir foram extraídos os gráficos, e analisados os valores de deformação entre 0,5 MPa e o 30% da resistência ultima. Foram obtidos 15 graficos (3 por cada grupo).

São apresentados os gráficos de resistência à compressão vs. Deformação para os diferentes teores incorporados, todos com idade de 14 dias.

Figura 26 Resistência à compressão vs. Deformação para as amostras de referência.

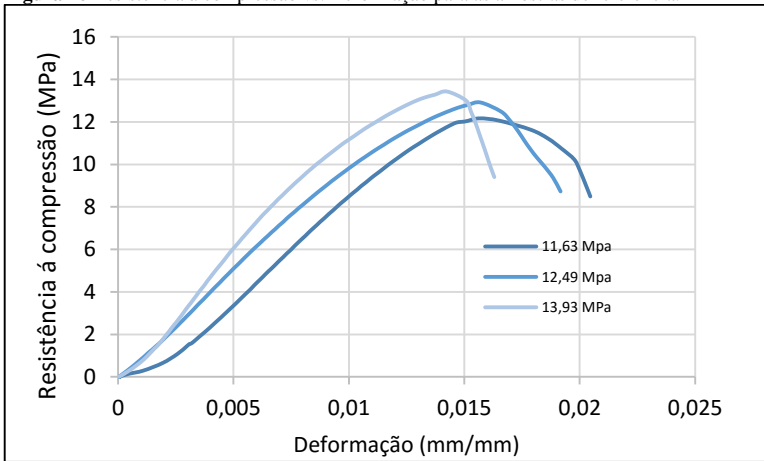


Figura 27 Resistência à compressão vs. Deformação para as amostras com teor de 0,05%.

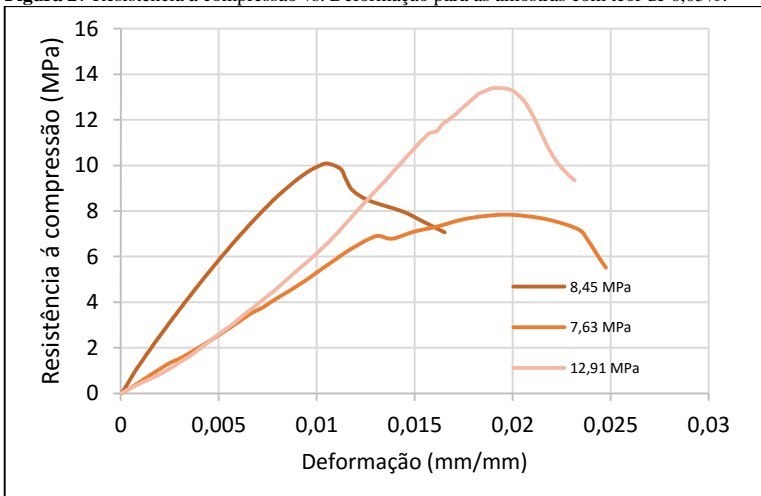


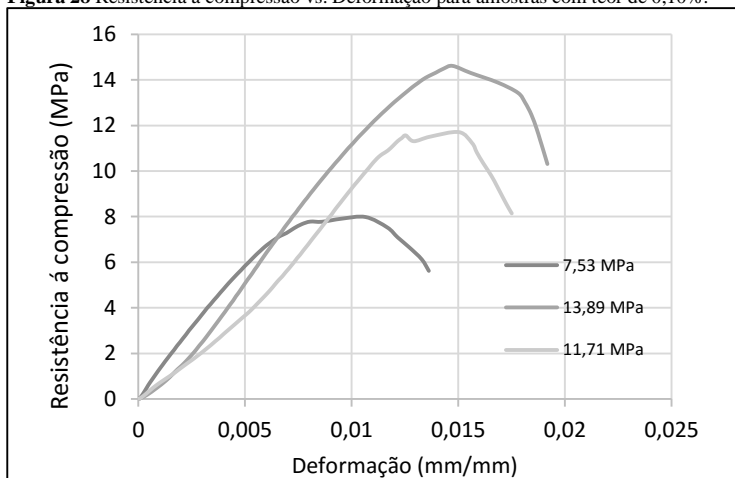
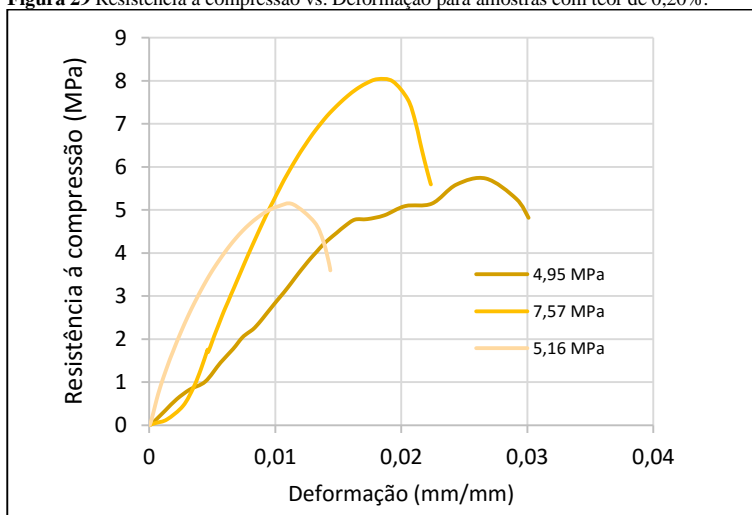
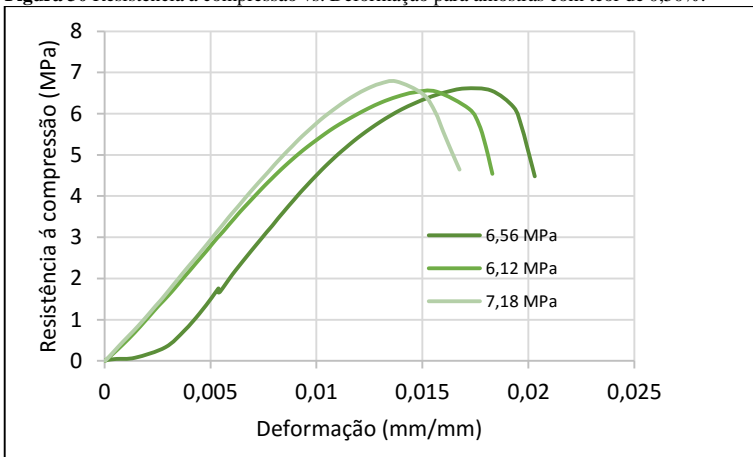
Figura 28 Resistência á compressão vs. Deformação para amostras com teor de 0,10%.**Figura 29** Resistência á compressão vs. Deformação para amostras com teor de 0,20%.

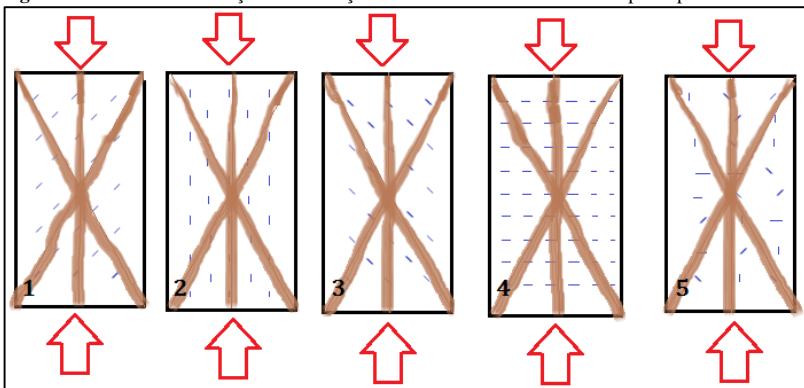
Figura 30 Resistência á compressão vs. Deformação para amostras com teor de 0,50%.



Analisando o comportamento dos gráficos de resistência vs. deformação é possível verificar que certos gráficos do mesmo teor incorporado apresentam diferenças no início das leituras de deformação. Registrando uma faixa ampla de resistência à compressão, e por isso ao tentar traçar dita reta linear que une os pontos de 0,5 MPa e o 30% da resistência última, de cada curva, o resultado é tão variável que o coeficiente de variação supera o 10% na maioria dos casos.

A maneira de justificar a variabilidade dos resultados foi mediante esta teoria: a orientação e distribuição dos nanobastões de carbeto na matriz, a Figura 31 especifica as possibilidades delas.

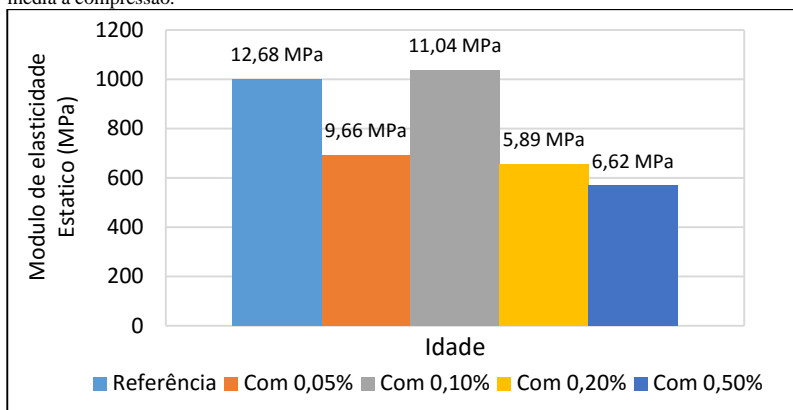
Figura 31 Possíveis distribuições e orientações dos nanobastões dentro do corpo de prova.



Ao se ter orientações diferentes dos nanomateriais para os cps de um mesmo teor incorporado, durante a aplicação de carga, a resposta de deformação pode mudar de um para outro cp. Isso faz também que a extensão da deformação seja maior, em ordem de magnitude, em relação a amostras feitas com Cimento Portland. A matriz geopolimérica apresenta uma tendência na sua ruptura ao material cimentício porém com tendência de deformação de material polimérico, fato que pode ser bom em função da aplicação do material.

De maneira específica, na Figura 32 são registrados os valores de módulo de elasticidade estático associados às declividades de cada curva previamente tratadas, além dos valores médios de resistência à compressão de cada grupo. Foi possível ver que o módulo de elasticidade decresce com cada teor de nanomaterial incorporado em relação à referência, e só com o teor de 0,10% consegue se aproximar ao valor dela e superar levemente o valor. Para o resto das amostras seguintes o valor cai em um 19,35%, 34,50% e 43,15%, para o teor de 0,05%, 0,20% e 0,50% respectivamente.

Figura 32 Módulo de elasticidade elástico para os diferentes teores incorporados com sua resistência média à compressão.



Em teoria, o módulo do compósito quando a matriz de referência incorpora o teor mais baixo de nanobastões (considerando o compósito como um modelo em serie -reforçado por partículas- e um módulo de elasticidade de 520 GPa* para os nanobastões) deve ser: 1,023 GPa. Ou seja, a contribuição feita pelo nanomaterial não resulta significativa pelo menos até o 0,20% que seja incorporado (módulo de compósito chega até

1,10 GPa, equivalente a 10% de incremento). Porém essa tendência de crescimento não foi verificada ao não se ter controle na orientação e distribuição na matriz.

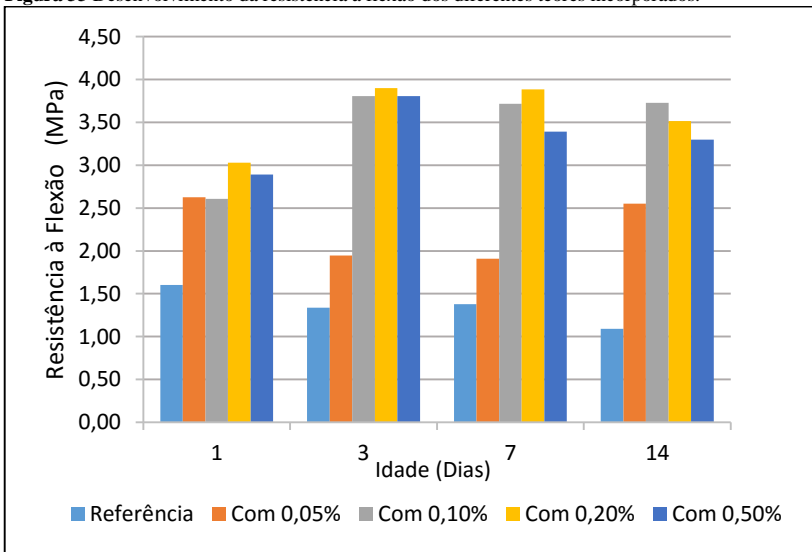
Segundo Pelisser *et al.*, (2013) os valores de módulo de elasticidade obtidos via estática foram de 9,25 até 10,25 GPa para uma matriz feita com metacaulim, hidróxido de sódio e silicato de sódio, com diferentes traços na solução ativadora. E pela comparação pode se ver que o módulo que atingiu o compósito com nanobastões resultou desfavorável.

*Ver apêndice para estimação do módulo de elasticidade para nanobastões empregado.

4.2.2.3 Resistência à flexão

Considerando os mesmos grupos da resistência à compressão foram realizados os ensaios sobre amostras de 20x20x100 mm, os resultados são apresentados na Figura 33.

Figura 33 Desenvolvimento da resistência á flexão dos diferentes teores incorporados.



Para o caso da resistência a flexão todos os teores de nanobastões de carbeto de silício adicionados contribuíram de forma positiva ao

incremento da resistência da referência, sendo os teores de 0,20% e 0,50% similares no comportamento até o dia 7. O maior incremento atinge o 192%, para o dia 3, passando de 1,34 MPa a 3,90 MPa pela adição de 0,20% de nanobastões de carbetto de silício.

Em comparação com os valores de resistência à flexão obtidos por Goldoni (2014), sem uso de aditivo, a tendência de crescimento da resistência na medida que mais NBSiC são adicionados não aplica para os NTC, que não registram tendência neste parâmetro. Em relação à magnitude os valores de resistência, com NBSiC se registram incrementos até do 30% em comparação com o uso de NTC.

Também foi realizada a análise estatística de variância para os resultados de resistência à flexão como apresenta a Tabela 12.

Tabela 12 Análise de variância para os resultados de resistência à flexão.

| Fonte | SQ | GDL | MQ | F | Fα(,) | Observações |
|----------------------|-----------|------------|-----------|----------|--------------------------------|--------------------|
| Teor de NanoW | 44,92 | 4 | 11,230 | 97,61 | 2,61 | Influencia |
| Idade | 1,37 | 3 | 0,458 | 3,98 | 2,84 | Influencia |
| TeorxIdade | 6,07 | 12 | 0,506 | 4,40 | 2,00 | Influencia |
| Resíduo | 4,60 | 40,00 | 0,12 | | | |
| Total | 56,97 | 59,00 | 0,97 | | | |

Legenda: SQ= Soma dos quadrados, GDL= Graus de liberdade, MQ= Média dos quadrados.

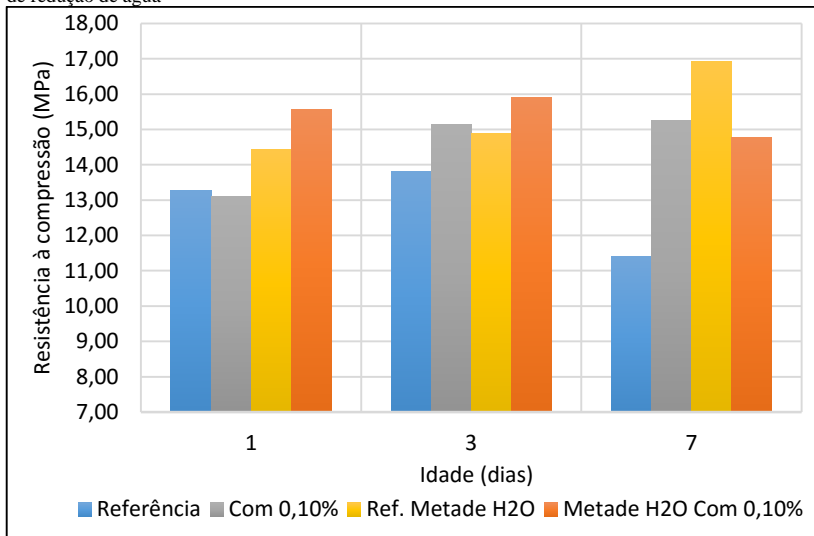
Por tudo o anterior é possível ver que a adição de nanobastões de carbetto de silício influenciam sobre o desempenho mecânico da resistência à compressão, à flexão e o módulo de elasticidade da matriz geopolimérica. Em vista da diminuição da resistência à compressão depois de certa idade, para as matrizes com adições, foram refeitos estes ensaios exclusivamente sobre um teor de 0,10% porque com este se apresenta o melhor desempenho destes parâmetros sem ter que incorporar mais nanomaterial.

4.2.2.3.1 *Reavaliação de amostras com o teor ótimo de nanobastões de carbetto de silício*

Em virtude de escolher o melhor teor de nanobastões de carbetto de silício para a matriz geopolimérica como 0,10%, além de repetir este teor e o grupo de referência, foram feitas amostras da mesma indicação porém com a quantidade de água à metade (nova eventualidade). Isso com a intenção de perceber que tanto podiam ser influenciados os resultados de

resistência e módulo respectivamente. Os resultados de resistência à compressão são apresentados na Figura 34. O número de cps para estes ensaios foi de 2, ante o fato de ter pouco material de reserva. E as comparações foram feitas entre teores repetidos e nova eventualidade, ou seja a referência foi comparada com a referência com metade da água e o teor de 0,10% com metade da água com 0,10%.

Figura 34 Resistência à compressão para grupo de referencia e teor de 0.10% junto com a tentativa de redução de agua



Foi verificado que a adição de 0,10% realmente incrementa com o tempo. Agora, a redução de água afeta positivamente na resistência à compressão e permite um incremento até do 48% para o dia 7, inclusive sem adição de nanobastões de carbetto de silício, não obstante este incremento não é constante, podendo só chegar a 5% quando se tem presença de nanobastões de carbetto de silício.

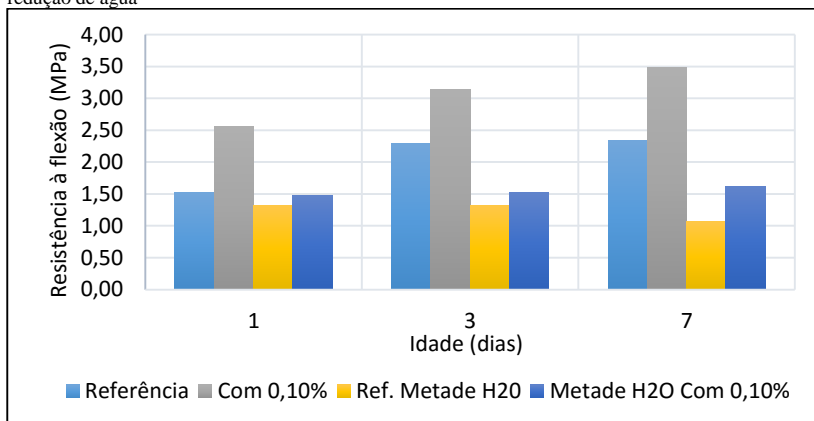
Estatisticamente, foi registrado que o tratamento principal de tirar a metade da quantidade da água da matriz de referência não influencia sobre a resistência à compressão com o passo do tempo, ainda que existe diferença significativa entre a média do grupo repetido e a média da nova eventualidade. Como pode ser visto na análise de variância na Tabela 13.

Tabela 13 Análise de variância dos resultados da resistência à compressão com a nova eventualidade.

| Fonte | SQ | GDL | MQ | F | F $\alpha(\alpha, \beta)$ | Observações |
|-------------------|-------|-----|------|------|---------------------------|----------------|
| Tratamento | 47,53 | 11 | 4,32 | 2,09 | 2,72 | Não influencia |
| Resíduo | 24,79 | 12 | 2,07 | | | |
| Total | 72,32 | 23 | 3,14 | | | |

Legenda: SQ= Soma dos quadrados, GDL= Graus de liberdade, MQ= Média dos quadrados.

Com respeito à resistência à flexão é apresentada a Figura 35. De modo contrario que a resistência à compressão, a redução da água induz um efeito negativo, de redução, na resistência à flexão, chegando a reduzir em 54% a resistência para o dia 7; redução que se apresenta constante a partir do dia 3.

Figura 35 Resistência á flexão para grupo de referencia e teor de 0,10% junto com a tentativa de redução de agua

Estatisticamente, foi visto que a redução da água tem influência sobre os resultados da resistência à flexão de maneira negativa. O registro do cálculo fica resumido na Tabela 14.

Tabela 14 Análise de variância dos resultados da resistência à flexão repetida e com nova eventualidade

| Fonte | SQ | GDL | MQ | F | F $\alpha()$ | Observações |
|----------------------|------|-----|-------|-------|--------------|----------------|
| Agua | 8,20 | 1 | 8,202 | 46,35 | 4,75 | Influencia |
| Teor de Nanow | 2,58 | 1 | 2,581 | 14,58 | 4,75 | Influencia |
| Idade | 0,77 | 2 | 0,385 | 2,18 | 3,89 | Não influencia |

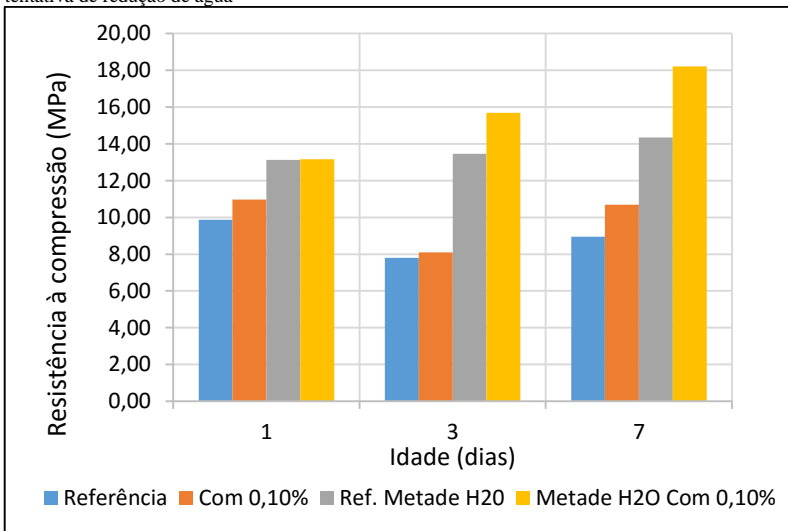
| | | | | | | |
|--------------------------------------|-------|----|-------|------|------|----------------|
| SQ Aguaxteor= | 0,75 | 1 | 0,746 | 4,21 | 4,75 | Não influencia |
| SQ AguaxIdade= | 0,93 | 2 | 0,467 | 2,64 | 3,89 | Não influencia |
| SQ TeorxIdade= | 0,11 | 2 | 0,056 | 0,32 | 3,89 | Não influencia |
| SQ AguaxTeorxIdade= | 0,02 | 2 | 0,012 | 0,07 | 3,89 | Não influencia |
| Resíduo | 2,12 | 12 | 0,18 | | | |
| Total | 15,49 | 23 | 0,67 | | | |

Legenda: SQ= Soma dos quadrados, GDL= Graus de liberdade, MQ= Média dos quadrados.

A Tabela 14 especifica que o tratamento de redução da água e a incorporação dos nanobastões de carbeto de silício efetivamente influenciam nos resultados da resistência, mas com o avanço da idade não apresentam diferenças entre os dados. Além disso, a interrelação entre estes tratamentos não influencia de modo conjunto sobre a resistência ainda que individualmente sim.

Após o ensaio de resistência à flexão foram ensaiados os cps à compressão, o corpo de prova deste caso teve uma dimensão 20x20mm. A Figura 36 resume os resultados.

Figura 36 Resistência á compressão prismatica para grupo de referencia e teor de 0.10% junto com a tentativa de redução de agua



Nestes cp de 20x20 mm a nova eventualidade realmente produz uma diferença entre valores de resistência ao longo do tempo e entre grupos, um incremento de resistência à compressão que pode chegar até 19% entre a referência e um teor de 0,10% e um incremento de 93% quando é reduzida a metade da água na referência. O resumo da análise estatística por variância é especificado na Tabela 15.

Tabela 15 Análise de variância para resultados da resistência à compressão prismática e nova eventualidade

| Fonte | SQ | GDL | MQ | F | F α () | Observações |
|----------------------------|--------|-----|---------|--------|-------------------|----------------|
| Água | 166,80 | 1 | 166,796 | 163,94 | 4,75 | Influencia |
| Teor de Nanow | 14,34 | 1 | 14,338 | 14,09 | 4,75 | Influencia |
| Idade | 13,54 | 2 | 6,771 | 6,65 | 3,89 | Influencia |
| SQ Aguaxte or= | 1,51 | 1 | 1,505 | 1,48 | 4,75 | Não influencia |
| SQ AguaxIdade= | 19,50 | 2 | 9,750 | 9,58 | 3,89 | Influencia |
| SQ TeorxIdade= | 5,19 | 2 | 2,596 | 2,55 | 3,89 | Não influencia |
| SQ AguaxTeorxIdade= | 3,20 | 2 | 1,599 | 1,57 | 3,89 | Não influencia |
| Resíduo | 12,21 | 12 | 1,02 | | | |
| Total | 236,28 | 23 | 10,27 | | | |

Legenda: SQ= Soma dos quadrados, GDL= Graus de liberdade, MQ= Média dos quadrados.

Finalmente, o módulo de elasticidade estático é reavaliado nos grupos, amostras com idade de 14 dias. Os resultados são apresentados das Figuras 37 até Figura 41.

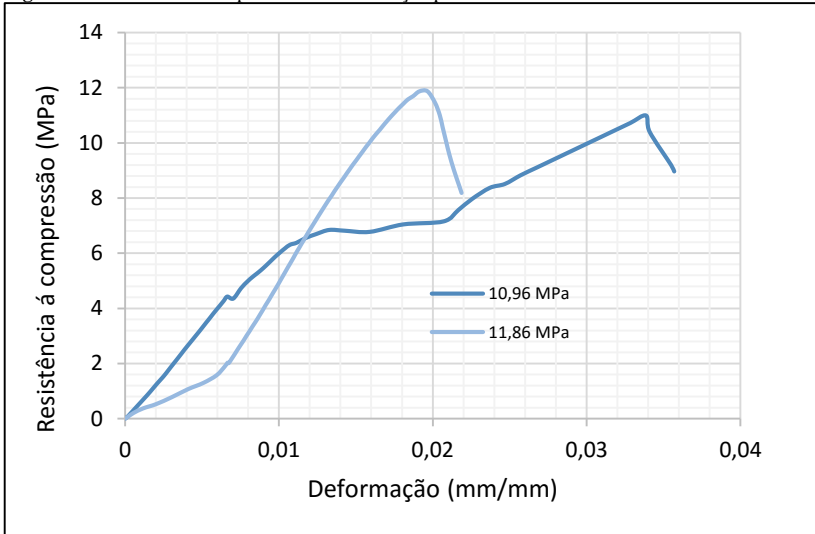
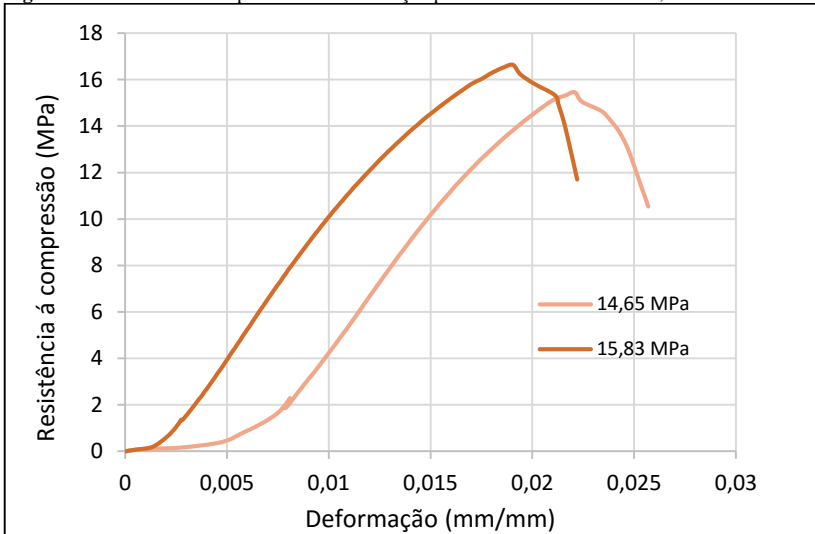
Figura 37 Resistência à compressão vs. Deformação para amostras da referência feita.**Figura 38** Resistência à compressão vs. Deformação para amostras com teor de 0,10% refeito.

Figura 39 Resistência à compressão vs. Deformação para amostras com metade da água da referência.

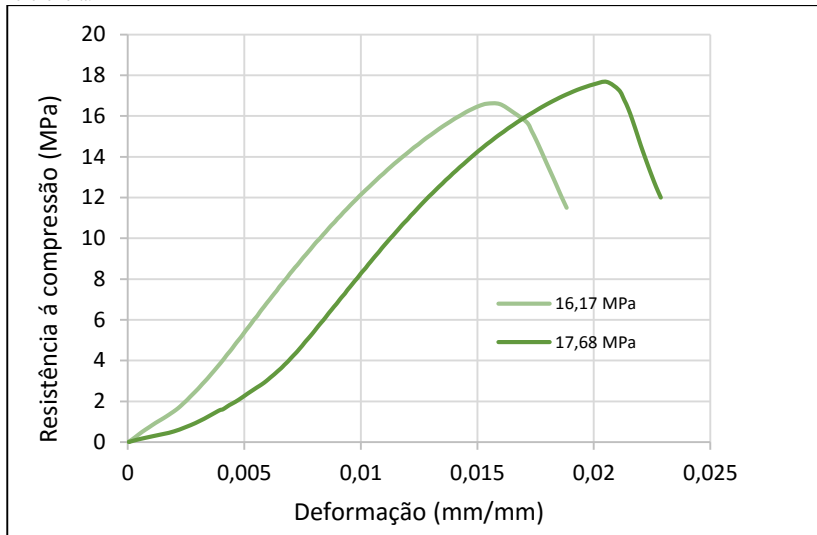
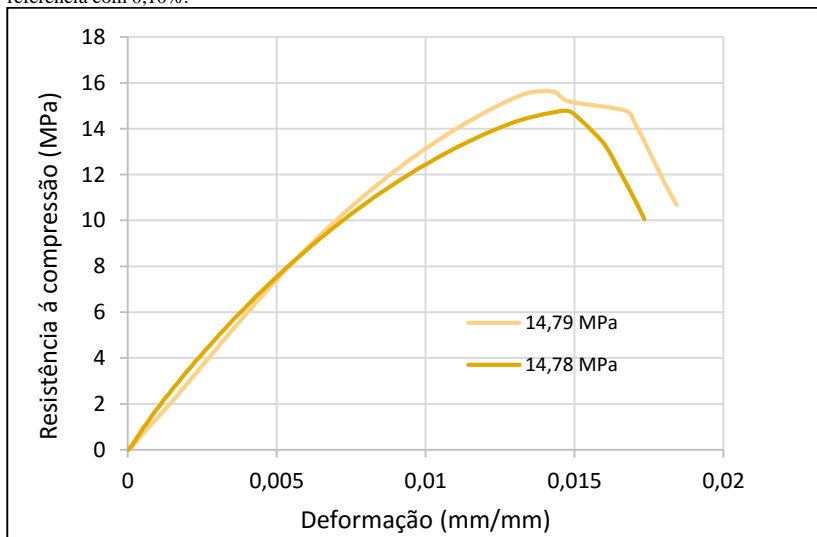
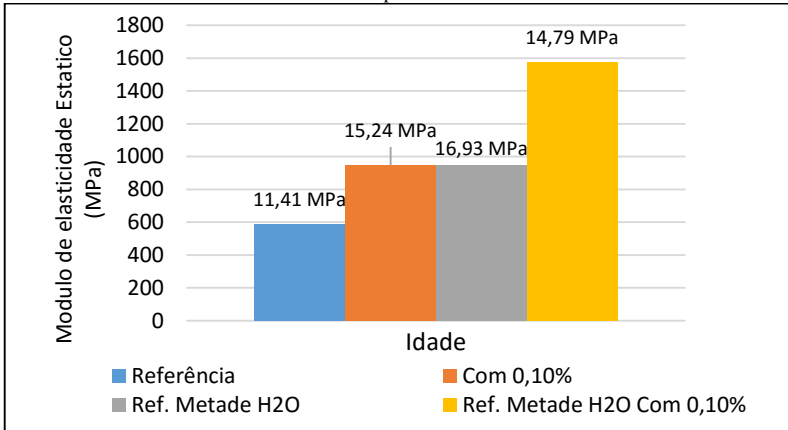


Figura 40 Resistência à compressão vs. Deformação para amostras com metade da água da referência com 0,10%.



O cálculo do módulo de elasticidade estático obtido mediante o mesmo método especificado, de módulo corda, se resume na Figura 41.

Figura 41 Módulo de elasticidade elástico para os diferentes teores incorporados e a nova eventualidade com sua resistência média à compressão.



Pode ser observado que entre a referência e o teor de 0,10% existe um incremento, registrado nos ensaios anteriores. Além disto, os novos grupos também registram um incremento entre eles e em comparação com os grupos repetidos. Um incremento que atinge um valor aproximado de 60% entre o grupo repetido e a nova eventualidade.

4.2.2.4 Módulo de elasticidade dinâmico pelo método de frequência natural pelo impulso.

Para este ensaio foram utilizadas 2 amostras de cada grupo com idade de 28 dias, baseados na norma ASTM-E1876 (1999), sendo as médias dos resultados obtidos apresentadas na Tabela 16. É necessário ressaltar que no momento de realizar o ensaio ainda não era conhecido o valor do coeficiente de Poisson da matriz geopolimérica, por isso foram feitos ensaios para diferentes valores desde a configuração inicial do software.

Tabela 16 Valores do módulo de elasticidade para os casos de estudo
Legenda: ρ (Densidade)

| Amostra | ρ (g/cm ³) | Coef. de Poisson | | |
|--|-----------------------------|------------------|------|------|
| | | 0,10 | 0,20 | 0,25 |
| 1) Referência (GPa) | 1,76 | 4,50 | 4,73 | 5,02 |
| 2) Com 0,10% (GPa) | 1,77 | 2,10 | 2,21 | 2,07 |
| 3) Referência com metade da água (GPa) | 2,67 | 5,40 | 5,36 | 5,55 |
| 4) Metade da água com 0,10% (GPa) | 2,26 | 2,48 | 2,40 | 2,52 |

A partir das observações pode-se afirmar que, para este tipo de ensaio, com o incremento de teor dos nanobastões de carbeto de silício na matriz geopolimérica o módulo de elasticidade dinâmico se reduz, dita redução comum a 53% para as amostras 1 e 2 da tabela anterior, no entanto para as amostras 3 e 4 a redução é de 55%. Entretanto com a redução de água é incrementado o módulo em um mínimo de 10%.

Baseados em isso podemos decir que, a frequência natural de vibração da matriz é muito maior que quando se tem adição de nanomateriais: os nanobastões estariam ampliando o amortecimento do impulso aplicado ao longo do corpo de prova. No caso da redução da água se verifica que a onda de som viaja mais rápido quando a densidade é incrementada (porque as amostras se tornaram menos porosa), refletido no leve incremento do modulo dinâmico.

Kirschner; Harmuth (2004), quem aplicou o método de frequência de ressonância para determinação do módulo dinâmico em uma matriz geopolimérica a base de metacaulim, hidróxido de sódio e silicato de sódio com idade de 28 dias, obteve valores entre 7,19 a 7,62 GPa, suas relações molares continham maior presença de Al_2O_3 no material sólido e menor presença de Na_2O no silicato empregado em comparação com este estudo. Podendo atribui-lhe maior resistência a sua matriz e maior densidade ao se consolidar as cadeias poliméricas de sialatos (que estão em função da quantidade de Na) em lugar de ser mais compridas.

4.2.2.5 Módulo de elasticidade pelo método de ultrassom

As amostras utilizadas para este ensaio foram do tamanho 50x100 mm, com idade de 28 dias. Foram ensaiados 4 corpos de prova, 1 por cada grupo, as Tabelas 17 e 18 apresentam os resultados dos parâmetros

obtidos em cada caso. Especificando os possíveis valores do coeficiente de Poisson.

Figura 42 Equipamento marca Fundi e amostra ensaiada para a realização do ensaio de ultrassom

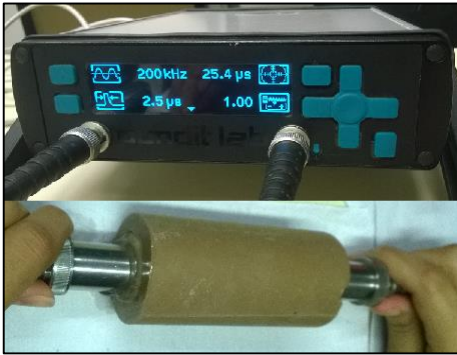


Tabela 17 Módulo de elasticidade dinâmico obtido para os grupos repetidos

| Referência | | Com 0,10% | | | |
|------------|------------------------------|-----------|-----|------------------------------|----------|
| CP1 | V (m/s) | 2310 | CP2 | V (m/s) | 1345 |
| | ρ (gr/cm ³) | 1,72 | | ρ (gr/cm ³) | 1,77 |
| | μ | Ed (GPa) | | μ | Ed (GPa) |
| | 0,10 | 8,974 | | 0,10 | 3,131 |
| | 0,20 | 8,260 | | 0,20 | 3,032 |
| | 0,25 | 7,648 | | 0,25 | 2,882 |

Legenda: V (Velocidade de propagação da onda ultrasonica), ρ (Densidade), μ (Coeficiente de Poisson), Ed (Módulo de elasticidade dinâmico)

Tabela 18 Módulo de elasticidade dinâmico obtido no grupo com nova eventualidade

| Metade de H2O na Ref | | Metade de H2O Com 0,10% | | | |
|----------------------|------------------------------|-------------------------|-----|------------------------------|----------|
| CP5 | V (m/s) | 2568 | CP4 | V (m/s) | 1940 |
| | ρ (gr/cm ³) | 2,67 | | ρ (gr/cm ³) | 1,76 |
| | μ | Ed (GPa) | | μ | Ed (GPa) |
| | 0,1 | 17,216 | | 0,10 | 6,477 |
| | 0,2 | 16,675 | | 0,20 | 6,273 |
| | 0,25 | 15,847 | | 0,25 | 5,962 |

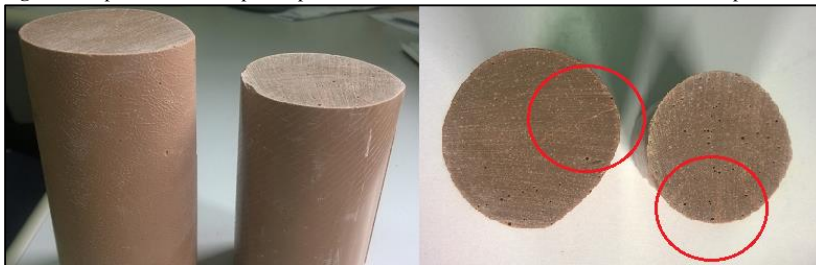
Legenda: V (Velocidade de propagação da onda ultrasonica), ρ (Densidade), μ (Coeficiente de Poisson), Ed (Módulo de elasticidade dinâmico)

O mesmo comportamento observado no método de frequência natural pelo impulso foi observado: a redução da água contribui no incremento do módulo de elasticidade e a incorporação de nanobastões de carbetto de silicio reduz o valor do módulo de elasticidade para o grupo

repetido ou para aquele que apresenta nova eventualidade. A diferença também é visível com as velocidades de propagação da onda ultrassônica, sendo que no final a magnitude do módulo por este ensaio é superior ao ensaio anterior. O decréscimo para as categorias repetidas é até do 63%, quando o coeficiente de Poisson é de 0,25. Essa mesma porcentagem se apresenta quando o grupo é novo. A redução da água contribui em um incremento constante de 107% do módulo de elasticidade da matriz de referência.

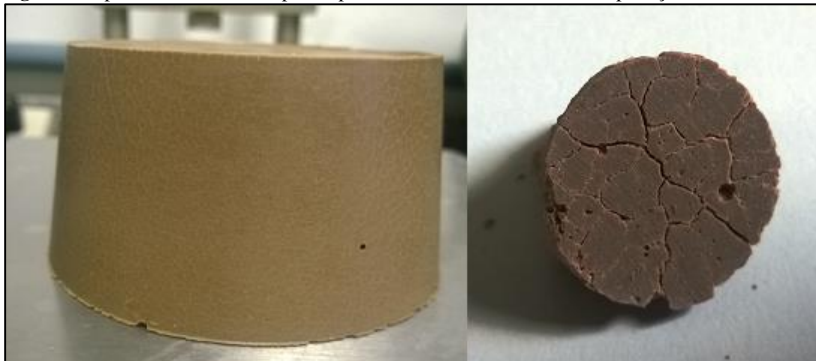
É importante adicionar que estes valores de velocidade de pulso são suscetíveis à microfissurações. Fenômeno que foi visto em todas as amostras, fato que pode ser justificado pela retração do material. Ainda que este era conservado em sacolas plásticas, com o passar do tempo o corpo de prova acaba fissurado, como pode ser visto na Figura 43.

Figura 43 Aparência dos corpos de prova com idade de 28 dias e conservados em sacolas plásticas.



Para casos de outras amostras deixadas ao ar livre após 28 dias apresentava-se uma aparência mais notória de fissuras, como pode ser visto na Figura 44.

Figura 44 Aparência de outros corpos de prova de diferentes tamanhos sem proteção.



Como balanço dos diferentes módulos de elasticidade obtidos se apresenta a Tabela 19.

Tabela 19 Resumo dos diferentes módulos obtidos

| Módulo (GPa) | Referência | Com 0,10% | Ref. Metade da H2O | Metade da H2O Com 0,10% |
|--------------------------------|-------------------|------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Estatico (Modulo Corda) | 1* 0,59 | 1,05* 0,95 | 0,95 | 1,57 |
| Dinâmico (Impulso) | 4,73 | 2,21 | 5,36 | 2,40 |
| Dinamico (Ultrassom) | 8,26 | 3,03 | 16,67 | 6,27 |

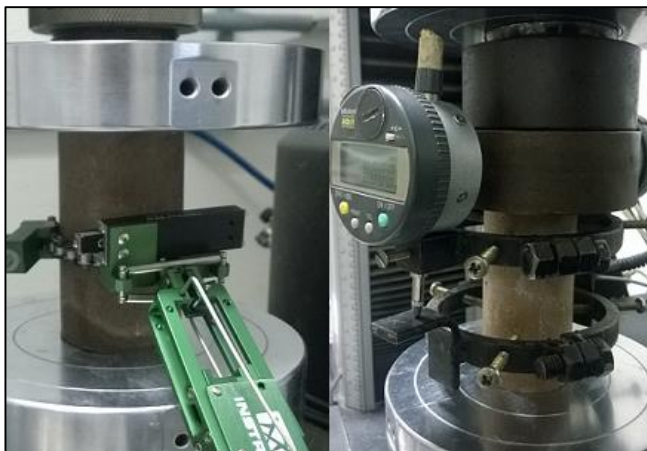
*Resultado do primeiro ensaio.

Os módulos dinâmicos sempre são maiores que os estáticos; a redução de água contribui ao incremento de módulo e a adição de nanomaterial só induz ao incremento quando o método de cálculo do módulo é pela aplicação de carga, ali o material estaria oferecendo suas propriedades em lugar de ser visto como descontinuidade da matriz nos métodos não destrutivos.

4.2.2.6 Coeficiente de Poisson

Este ensaio foi aplicado sobre amostra da referência e em vista de ter acabado com o material do estoque foram fabricados 4 corpos de prova de 50x100mm. 2 deles eram empregados para usar o extensômetro e outros 2 para obter uma verificação manual das deformações mediante relógios comparadores. A montagem foi feita em momentos diferentes, porque os equipamentos não podiam ser colocados no mesmo corpo de prova devido a sua grandeza, como pode ser visto na figura 45.

Figura 45 Montagem de extensômetro circunferencial e equipamento de leituras de deformação mediante relógios comparadores, ambos usados na prensa INSTRON modelo 5966



Para o caso das deformações laterais obtidas pelo extensômetro, foi visto que este sistema requer uma condição durante sua execução, predefinindo uma velocidade de carga de 300 N/min na taxa de aplicação para obter medidas na etapa elástica do material. Além disso, foi necessário aplicar um tratamento posterior com dados obtidos, porque o sistema trabalha com base a forma de ruptura dos corpos de prova, como estuda Yan *et al.* (2016), podendo registrar deformações positivas e logo negativas no seguinte instante.

Esse fato se justifica à forma do trabalho da cadeia do extensômetro, que tenta ajustar-se cada vez que algum dos pontos do corpo de prova é deslocado da posição inicial. Assim, a deformação definitiva de um valor de carga esta associada a diferenças ou somatorias de posição, como se fosse um sistema respiratório. Se o registro de deformação incrementa no mesmo sentido é porque a deformação está

acontecendo linearmente para frente, a deformação unitária corresponde a uma diferença de posições, porém, se tem um decréscimo na deformação que faz mudar de sentido o valor de dita deformação unitária corresponde a uma somatória de deformações.

As deformações longitudinais foram registradas por conta dos relógios comparadores, a deformação central por conta do extensômetro, controladas e registradas para certos valores de carga até achar onde, graficamente, acabava a proporcionalidade da deformação durante o ensaio. Os resultados para a primeira dupla de cps são resumidos na Tabela 20.

Tabela 20 Resultados de Poisson para um exemplar das amostras da referência

| Carga (MPa) | Deformação (mm/mm) | | | CP1-CP2 | |
|-------------|--------------------|----------------|---------|-----------------|-----------------|
| | Longitudinal 1 | Longitudinal 2 | Central | C. de Poisson 1 | C. de Poisson 2 |
| 0,5 | 0,00024 | 0,00024 | 0,00007 | 0,29 | 0,29 |
| 1,0 | 0,00036 | 0,00043 | 0,00007 | 0,20 | 0,16 |
| 1,5 | 0,00045 | 0,00052 | 0,00005 | 0,11 | 0,10 |

Os cps eram ensaiados até romper, tinham idade de 40 dias, com base a isso a presença de fissuras influenciaram na resistência à compressão. Dessa forma foi controlada lentamente a deformação. As deformações na segunda dupla de cps se registraram na Tabela 21.

Tabela 21 Resultados de Poisson para o segundo exemplar das amostras de referência

| Carga (MPa) | Deformação (mm/mm) | | | CP3-CP4 | |
|-------------|--------------------|----------------|---------|-----------------|-----------------|
| | Longitudinal 1 | Longitudinal 2 | Central | C. de Poisson 1 | C. de Poisson 2 |
| 0,5 | 0,00044 | 0,00022 | 0,00004 | 0,09 | 0,18 |
| 1,0 | 0,00051 | 0,00033 | 0,00023 | 0,45 | 0,69 |

Existem discrepâncias entre os resultados das tabelas devido à dificuldade de registrar deformações longitudinais e transversais no mesmo corpo de prova. Todavia, entre duplas de corpos de prova não existe convergência de valores de coeficiente de Poisson, deixando uma faixa ampla entre 0,09 e 0,29 como possível aceitação. O coeficiente de Poisson, como muitas outras variáveis, esta sujeita à composição química

do material, para ter ideia dos valores da literatura foi comparado com os resultados de Yan. *et al.*, (2016), quem para uma mistura de metacaulim, hidróxido de sódio e silicato de sódio registrou valores de Poisson entre 0,17 e 0,38. Podendo se aceitar o comportamento da primeira dupla como aceitável. Porém, os valores da segunda dupla de corpos de prova se afastam a partir da aplicação de 1,0 MPa. Limitados também pela literatura geral, os polímeros podem chegar a apresentar coeficientes de Poisson de 0,50 no entanto as cerâmicas podem chegar até 0,33.

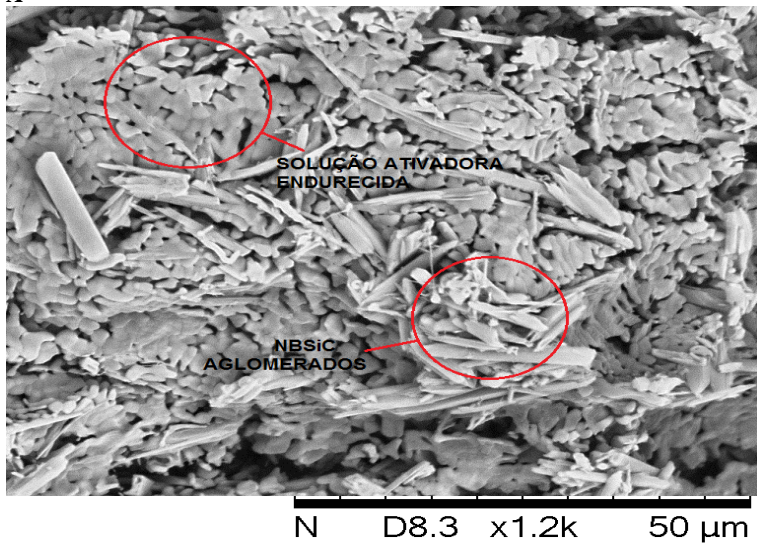
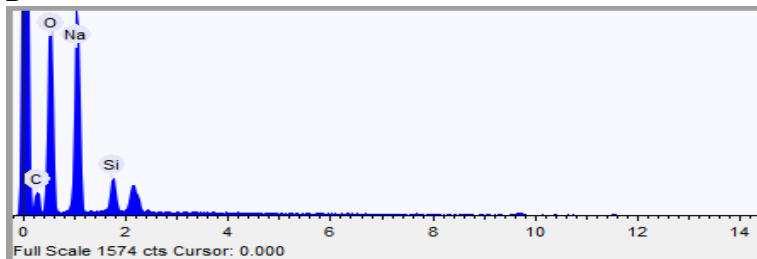
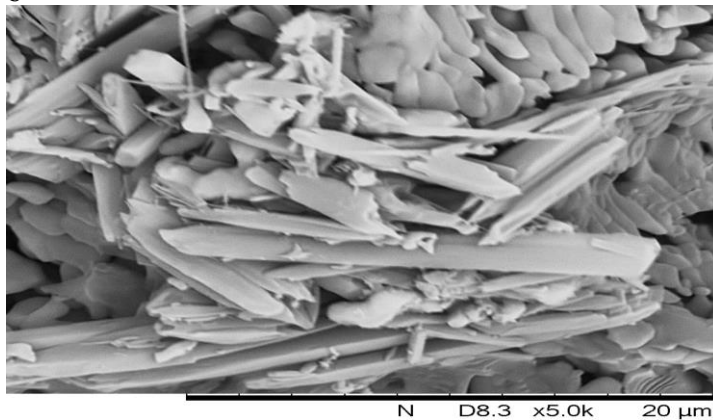
4.2.2.7 Microscopia eletrônica de Varredura

Pelas condições de realização do ensaio do MEV (amostras com idade maior a 30 dias) varias das amostras registraram microfissuras a simples vista. Além disso, foi decidido fazer MEV sobre 6 tipos de amostras:

- ✓ NBSiC na solução ativadora endurecida
- ✓ Matriz Referência
- ✓ Matriz Referência com metade de H₂O
- ✓ Matriz Com 0,50% de adição de NBSiC
- ✓ Matriz Com efluorescência

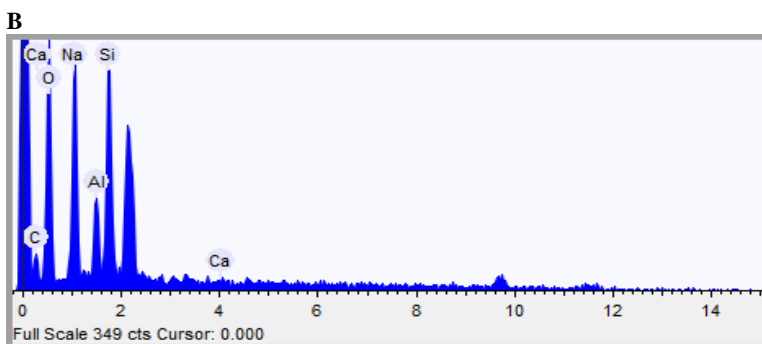
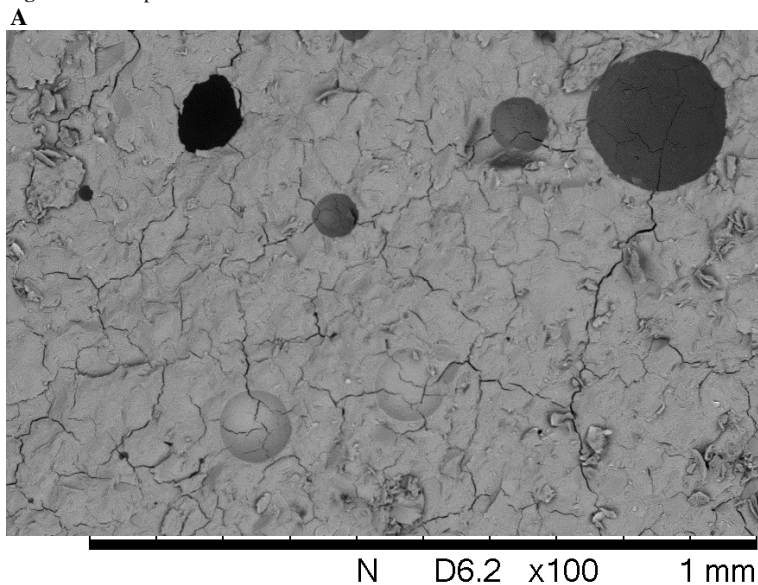
Foi variada a resolução em função do foco da imagem assim como o laboratório quem forneceu a imagem pela dificuldade de enxergar o tamanho dos NBSiC em na matriz amorfa.

Da primeira amostra, registrada na Figura 46, é necessário indicar que não foi incluído o metacaulim na mistura e que a solução ativadora não tinha inclusa a agua típica da dosagem pelo que só pretendia ser visto seu endurecimento e os NBSiC. Nela pode-se observar (Parte A) que os NBSiC ficam aglomerados se são incorporados sem a água. O EDS associado à figura (Parte B) indica a presença exclusiva do Na, Si, O e C sobreentendido o H, que não pode ser marcado pelo equipamento. A solução ativadora se apresenta em forma de escamas, no caso dos NBSiC como agulhas agrupadas como pode ser visto na ampliação da Parte A na Parte C.

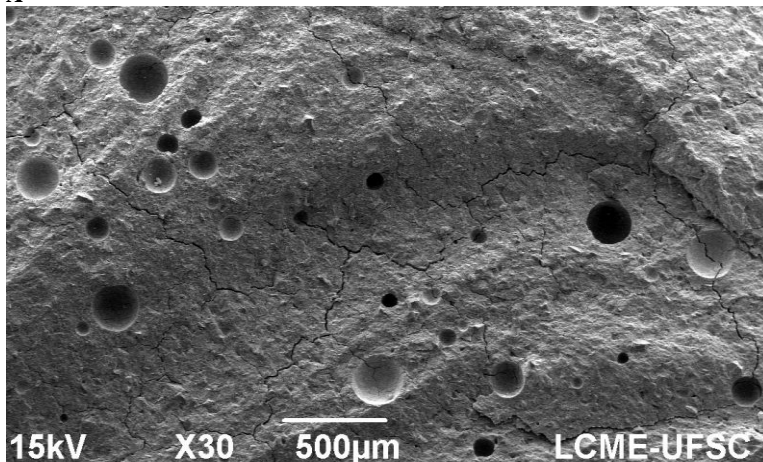
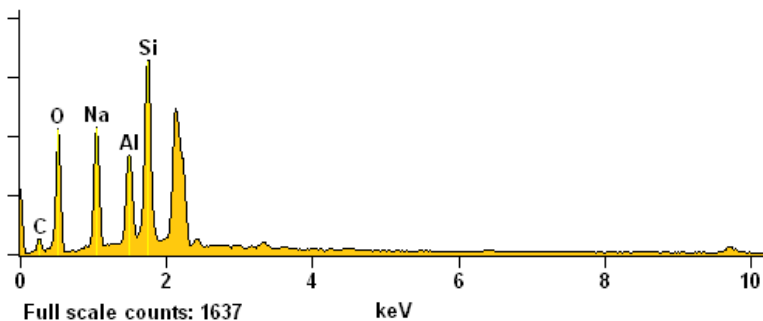
Figura 46 MEV para amostra que contem NBSiC na solução ativadora**A****B****C**

Para o caso da matriz de referência, registrada na Figura 47 é possível ver sem muita ampliação a extensão das microfissuras em toda a superfície, junto com poros de diferentes tamanhos mas de forma circular. Com o EDS, da parte B da figura é possível ver presença de Ca que poderia ser incorporado pelo material sólido.

Figura 47 MEV para amostra da matriz de referência

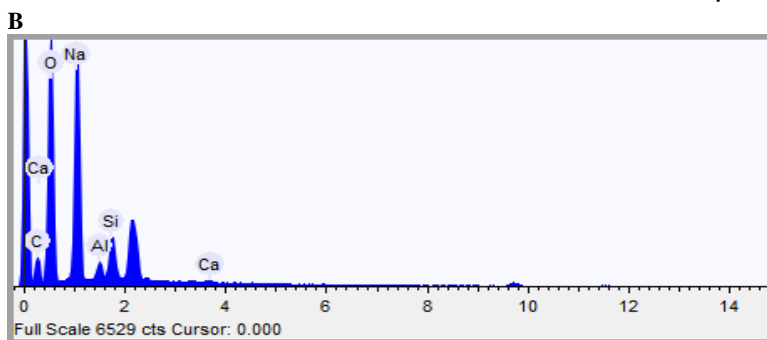
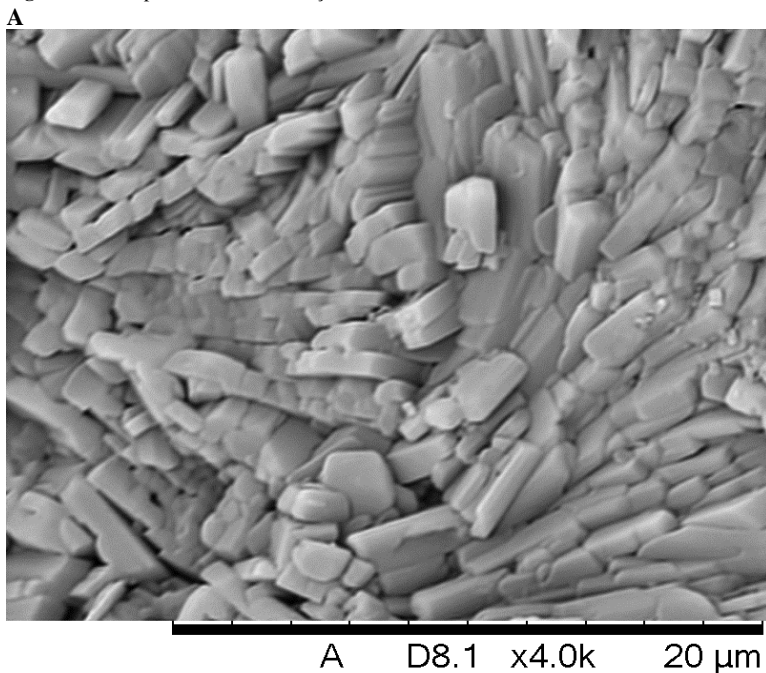


Quando na matriz de referência é reduzida a quantidade da água a visualização de microfissuras é reduzida, o tamanho dos poros também ainda que a quantidade deles parece se incrementar.

Figura 48 MEV para amostra da matriz de referência com metade de H2O**A****B**

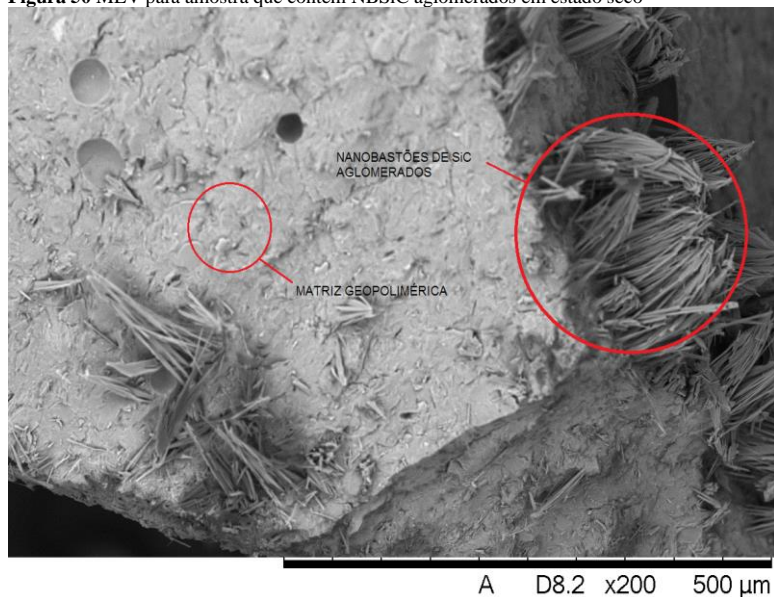
Ao explorar mais de perto a forma da matriz de referência, que em teoria se registra como amorfa, ela apresenta uma forma de massas superpostas ou escamas sem ordem, como pode ser visto na Figura 49, parte A. O EDS da respectiva região permite conferir a formação, predominante, de um gel tipo N-A-S-H.

Figura 49 MEV para amostra com adição de 0,50%



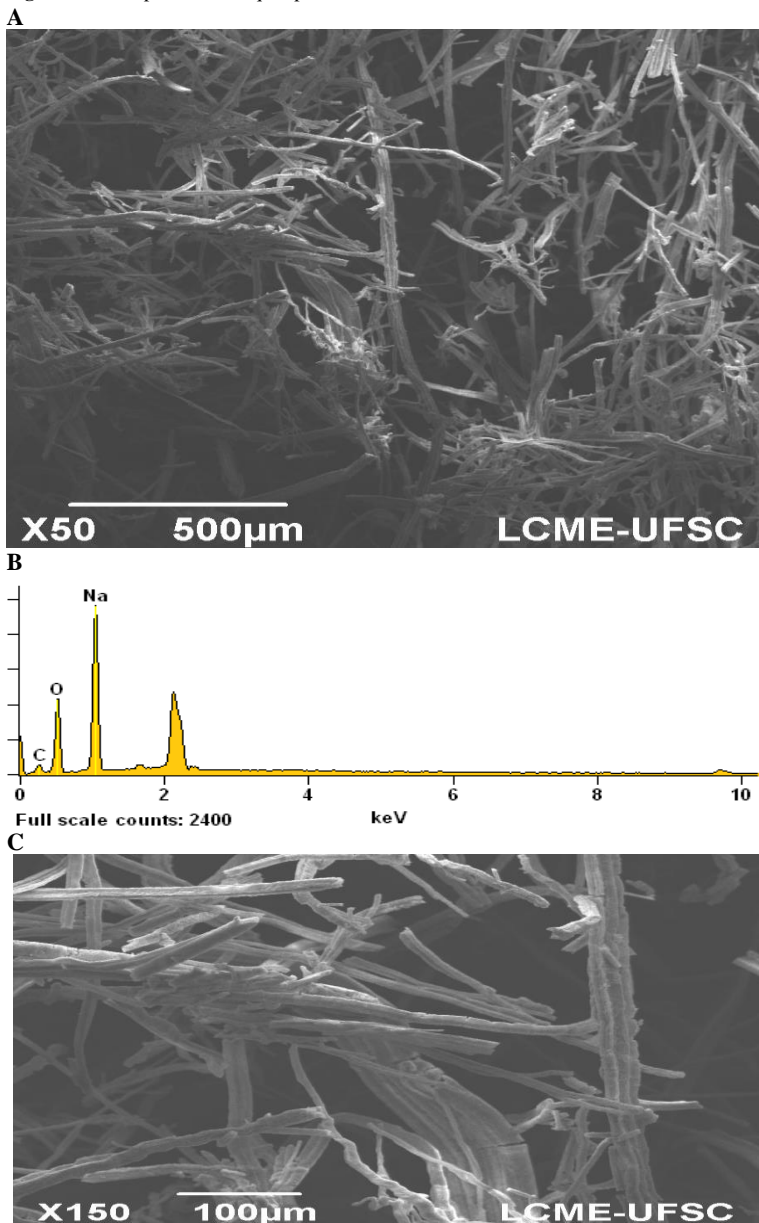
A visualização dos NBSiC só foi possível em um caso desfavorável de ponto anhidro dentro da matriz geopolimérica, como pode ser visto na Figura 50. Eles com aparência de fios, ao ser mais compridos que robustos (o diâmetro é a dimensão que os define como nano), parecem costurar a ponta da matriz.

Figura 50 MEV para amostra que contem NBSiC aglomerados em estado seco



Finalmente, o fenômeno da eflorescência foi registrado na maior parte das amostras que ficaram expostas ao ambiente. A diferença dos NBSiC os fios da eflorescência são mais entrelaçados e curvos, podendo se ramificar e ser quebrados ao contato com outra superfície. Na Figura 51 pode ser visto a rede criada pela eflorescência, o alto teor de Na que a define (Parte B) e a espessura que pode chegar a ter (Parte C).

Figura 51 MEV para amostra que apresenta efluorescência na matriz de referência



5 CONCLUSÕES

A adição dos nanobastões de carbetos de silício em uma matriz geopolimérica à base metacaulim traz consigo um incremento nos valores de resistência à compressão e à flexão do material base. Assim, os melhores resultados de resistências foram obtidas com uma matriz geopolimérica de relações molares de: $\frac{Na_2O}{SiO_2} = 0,33$; $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 4,22$; $\frac{H_2O}{Na_2O} = 11,08$; $\frac{Na_2O}{Al_2O_3} = 1,4$, uma relação de água/material sólido de 0,93 e adição de 0,10% dos nanobastões de carbetos de silício com respeito ao material sólido. Podendo-se apresentar um incremento em resistência à compressão do 36% e em resistência à flexão de 170% com respeito a uma matriz sem adição.

Pese a ter obtido um decréscimo de 53% no módulo de elasticidade estático e de 63% dinâmico com a adição do nanomaterial, foi possível incorporar no protocolo uma melhoria na dispersão deles, sendo adicionados à solução ativadora, que como meio viscoso conseguia dar mais tempo para manter as partículas durante o endurecimento do material.

Foi visto um fenômeno não registrado na literatura, com respeito ao desenvolvimento da calorimetria do compósito, que não contradizem os postulados mas que confirma a sensibilidade do sistema geopolimérico ao protocolo da sua preparação, assim como os equipamentos que contribuem ao registro de fluxo de calor. Neste mesmo campo, foi confirmado o endurecimento da matriz à base de metacaulim após o último pico de liberação de calor. Dito fluxo atingiu valores de 0,049 W/g e se apresenta como de baixa denominação ao comparar com Muñiz-Villareal (2011) e Longhi (2015), fato que pode ser associado ao valor atingido pela relação $\frac{Na_2O}{Al_2O_3} = 1,4$, que para melhor resultados mecânicos devia atingir aproximadamente o valor de 1, ainda que a outra relação de $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 4,22$ é aceita na faixa de melhor desenvolvimento mecânico. Adicionalmente, a adição dos nanobastões de carbetos de silício na matriz de base também manifestou ter afinidade para dissipar a temperatura interna do compósito independente dos teores incorporados, podendo ser projetado como capacitores.

No que diz respeito ao coeficiente de Poisson, não foi possível associar um valor exato a esta característica mas sim uma faixa que oscilou entre 0,09 até 0,29.

Foi visto uma estrutura amorfa para o compósito com ajuda da microscopia eletrônica de varredura (MEV), assim como o estado fissurado da superfície com avançada idade. Maior cuidado nas amostras para evitar a efluorescência e a disposição dos nanobastões es forma de fios dentro da matriz.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Foi percebida a possibilidade de melhorar e aprofundar sobre o compósito estudado, por isso são sugeridos trabalhos futuros, tais como:

- Procurar alternativas de silicato de sódio que não incorporem alto teor de água para melhorar a resistências.
- Avaliar a possibilidade de incremento de temperatura de cura para o compósito para incrementar as resistências, sem atingir os 100°C porque com esta temperatura o material torna-se frágil, mas que deve ser complementado com um sistema rigoroso de cuidado após de desmolda-lo.
- Verificar oticamente a dispersão dos nanobastões de carbeto de silício em um médio viscoso como a solução ativadora.
- O acompanhamento de outros ensaios que permitam identificar quimicamente o que acontece com o avanço do tempo sobre o compósito. Podendo ser mediante uma ressonância magnética nuclear, ensaios de porosidade e mesmo microscopia eletrônica de varredura. Tudo isso com a finalidade de identificar as fases características durante as primeiras idades e associa-las ao gráfico de fluxo de calor e ter a certeza da formação do gel N-A-S-H após do último pico registrado.
- A implementação de um método experimental mais preciso na obtenção de valores de deformação longitudinal e transversal das amostras, para obter valores convergentes do coeficiente de Poisson.

6 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8522: determinação dos módulos estáticos de elasticidade e de deformação e da curva tensão-deformação. Rio de Janeiro, 2004.

AKPINAR, S.; KUSOGLU, I.M.; ERTUGRUL, O.; ONEL, K. **Silicon carbide particle reinforced mullite composite foams**. Ceram Int, 38, 6163-6169, 2012.

ALLEN, E; IANO, J. Considerações sobre sustentabilidade em construções de concreto. Fundamentos da engenharia de edificações: materiais e métodos. Ed. bookman, 5ta edição, p. 520, 2013.

AZEVEDO; N. **Incorporação de nanobastões de carbeto de silício em matrizes cimentícias**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

BAL, S.; SAMAL, S. **Carbon nanotube reinforced polymer composites – A state of the art**. Bulletin Material Science, 30 (4), pp. 379-386, 2006.

BATISTON, E. R. **Estudo exploratório dos efeitos de nanotubos de carbono em matriz de cimento**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

BARATA, M.S. **Concreto de alto desempenho no estado do Pará: estudo de viabilidade técnica e econômica da produção do CAD com matérias disponíveis em Belém, através do emprego de adição de sílica ativa e metacaulim**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Rio Grande do Sul, 1998.

BRAGA, A.A.C.; MORGON, N.H.; **Descrição Estruturais Cristalinas de Zeólitos**, Quim. Nova, 30 (1), 178, 2007.

BELTRÃO, M.S. **Estudo da sinterização em estado solido de carbeto de silício na presença de carbeto de Boro, Carbono e Zircônia**. Tese Universidade Federal do rio de Janeiro, COPPE, 2005.

BESSON, H.; CAILLÈRE, S.; HENIN, S. **Conditions de Préparation de l'Hydro-Sodalite à Basse Température.** Compte Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, D269, pp. 1367-1368, 1969.

BONDAR, D.; LYNSDALE, C.J.; MILESTONE, N.B., HASSANI, N.; RAMEZANIANPOUR, A.A. **Effect of the type, form and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans.** Cement and concrete composites, v.33, p. 251;260, 2011.

BUCHWALD, A.; DOMBROWSKY, K; WEIL, M. **Development of Geopolymer Concrete Supported By System Analytical Tools.** Proceeding of the 2nd int. Synposium of Non-tradition Cement and Concrete, ed. By Bilek and Kersner, 25-35, 2005.

CABALLERO, E.; SANCHEZ, W.; RIOS, C. **Síntesis de geopolímeros a partir de la activación alcalina de residuos de minería del oro.** Revista ingeniería y competitividad, v. 16, n,1, p. 317-330.

CHIMELLI, C. **Processamento, caracterização e propriedades do carбето de silício obtido por sinterização em fase líquida.** Projeto de graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

COLLINS, F.; LAMBERT, J.; DUAN, W. H. **The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube-OPC paste mixtures.** Cement and Concrete Composites, v. 34, n. 2, p. 201-207, 2012.

CORREIA, E. **Compósitos de matriz geopolimérica reforçados com fibras vegetais de abacaxi e de sisal.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Paraíba, 2011.

COSENTINO, P. A.; DE SOUZA L. **Efeito de Carbetos Metálicos na Sinterização do Carбето de Boro por Prensagem a Quente.** Tese de Doutorado, COPPE- Universidade Federal de Rio de Janeiro, 2006.

CRiado, M.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. **Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products.** Fuel, v. 84, n. 16, p. 2048-2054, 2005.

DAVIDOVITS, J. **Minerals polymers and methods of making them.** US patent 4.349.386, 1982.

_____. **Why the pharaohs built the Pyramids with fake stones.** Geopolymer Institute, CHAPTER 1, 1988.

_____. **Geopolymers: Inorganic polymeric new materials.** Journal of thermal analise, vol. 37, pp. 1633-1656, 1991.

_____. **Properties of Geopolymeric Cements.** Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, pp. 131-149, 1994.

_____. **30 years of suceses and failures in Geopolymer Applications Market Trends and Potential breakthroughs.** Geopolymer 20002 conference, Melboure, 2002.

_____. **Geopolymer: Chemistry & Applications.** 2da ed. Institut Géopolimère, 587 p, 2008.

_____. **Why Alkali-Atived Materials are not geopolymers?** Conference Geopolymer camp, 2014.

DUXSON, P.; PROVIS, J.; LUKEY, G.; MALLICOAT, S.;KRIVEN, W.; VAN DEVENTER, J. **Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties.** Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, V. 269: 47-58, 2005.

DUXSON, P.; FERNANDEZ-JIMIENEZ, A.; PROVIS, L. J.; LUKEY, G. C.; PALOMO, A.;VAN DEVENTER, J. S. J. **Geopolymer technology: the current state of the art.** Advances in geopolymer science & technology, vol 42, p. 2917–2933, 2007.

ESCARPINI FILHO, R. **Análise de estruturas de materiais compósitos viscoelásticos lineares através da teoria de volumes finitos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Alagoas, 2009

ESPINOSA-GONZALEZ, C.; ESPINOSA-MARTINEZ, A.B.; AVILA-ORTA, C.A.; MARTINEZ-COLUNGA, G. **Dispersión de nanotubos de carbono em polímeros. Limitaciones y retos**, Ide@s CONCYTEG, 6(72), pp. 760-771, 2007.

FAWAZ, J.; MITTA, V. **Synthesis Techniques for Polymer Nanocomposites**. Wiley VCH, 2015, p. 221.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A; PALOMO, A; PASTOR, J.Y; MARTIN, A. **New cementitious materials based on alkali-activated fly ash: performance at high temperatures**. Journal of the American Ceramic Society, V. 91, p. 3308;3314, 2008.

FRANK, H. **Liquid silicon infiltration: description of infiltration dynamics and silicon carbide formation**. Composites, Part A, 28A, pp355-364, 1997.

FRØMYR, T. R; FINN KNUT HANSEN, F.K; OLSEN, T. **The Optimum Dispersion of Carbon Nanotubes for Epoxy Nanocomposites: Evolution of the Particle Size Distribution by Ultrasonic Treatment**. Journal of Nanotechnology Vol 2012, ID 545930, 2012.

GLEIZE, P. J. P. Nanotecnologia e materiais da construção. **Materiais de construção civil e princípios de Ciencia e Engenharia de Materiais**. V. 2. São Paulo: IBRACON, p. 1659 - 1685, 2007.

_____. Nanociência e Nanotecnologia dos Materiais Cimentícios. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, v. 2, Cap. 51, p. 1871-1884, 2011.

GHOBARKAR, H.; SCHÄF, O.; MASSIANI, V.; KNAUTH, O. **The Reconstruction of Natural Zeolites**. Klumer Academic Publisher. Cap. 3, p.33, 2003.

GOLDONI, A. **Resistência à flexão e compressão em geopolímero com incorporação de nanotubos de carbono**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

GRANIZO, M. L. **Activación Alcalina de Metacaolin: Desarrollo de Nuevos Materiales Cementantes**. Tese de Doutorado, Universidade Autónoma de Madrid, 1998.

GUO, Z.; KIM, T.; LEI, K.; PEREIRA, T.; SUGAR, J.; HAHN, T. **Strengthening and thermal stabilization of polyurethane nanocomposites with silicon carbide nanoparticles by a surface-initiated-polymerization approach**. *Composite science and technology*, 68, 164-170, 2008.

HASPARYK, N. P.; ANDRADE, M. A. S.; MUNIZ, F. C.; LIDUÁRIO, A. S.; BITTENCOURT, R. M.; PACELLI, W. **Estudo da influência de adições na durabilidade e microestrutura do concreto**. 44º Congresso Brasileiro do Concreto. 16 p. 2001.

HARDJITO, D.; RANGAN, B. V. **Development and properties of low-calcium Fly Ash-based Geopolymer Concrete**. Research Report GC 1, Curtin University of technology, Australia, 2005.

HEILSCHER. **Tecnologia de ultrasonidos**. Dispositivos ultrasónico para dispersar nanomateriales, 2012. Disponível em: <http://www.hielscher.com/es/nano_01.htm> acesso em: 3 dezembro 2014

HULL, D. **An introduction to composite materials**. Cambridge University, UK, ed. 1, 1981.

ICERS (SOCIETÀ CERAMICA ITALIANA). **Geopolimeri: Polimeri Inorganici chimicamente attivati**. Seconda edizione. Capitolo 1, p. 8. Bologna

JIMÉNEZ-SUÁREZ, A.; CAMPO, M.; SÁNCHEZ, M.; ROMÓN, C.; UREÑA, A. **Influence of the functionalization of carbon nanotubes on calendering dispersion effectiveness in a low viscosity resin for VARIM processes**. *Composites Part B: Engineering*, vol 43, 2013, p. 3482-3490.

JIMÉNEZ-SUÁREZ, A.; CAMPO, M.; GAZTELUMENDI, I.; MARKAIDE, N.; SÁNCHEZ, M; UREÑA, A. **The influence of mechanical dispersion of MWCNT in epoxy matrix by calendaring method: batch method versus time controlled.** Composites Part B: Engineering, vol 48, 2013, p. 88-94.

KIRSCHNER, A. V.; HARMUTH, H. **Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials.** Ceramics - Silikaty, v. 48, n. 3, p. 117-120, 2004.

KRIVEN, W.; BELL, J.; GORDON, M. **Microstructure and microchemistry of fully reacted geopolymers and geopolymer matrix composites.** Ceram, Trans V. 153: 227-250, 2003.

LIM, K.Y.; KIM, Y.K.; KIM, K.J. **Mechanical properties of electrically conductive silicon carbide ceramics.** Ceram, int, 2014.

LIVI, C. **Desenvolvimento da pasta de geopolimeros a base de cinza volante e hidróxido de sódio.** Dissertacao de Mestrado de Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 193p, 2013.

LIZCANO, M.; GONZALEZ, A.; BASU, S.; LOZANO, K.; RADOVIC, M. **Effects of Water Content and Chemical Composition on Structural Properties of Alkaline Activated Metakaolin-Based Geopolymers.** Journal Am. Ceram. Soc., vol.95, p.2169–2177, 2012.

LONGHI, M. **Alcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo.** Dissertacao de Mestrado de Universidade Federal do Rio Grande do sul – UFRGS, 182p, 2015.

MA, P. C.; SIDDIQUI, N.A.; MAROM, G.; KIM, J.K. **Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review.** Composites A, vol. 41, no. 10, pp. 1345–1367, 2010.

MALHOTRA, V. M.; METHA, P.K. **Pozzolanic and cementitious materials.** Advances in concrete technologic, v.1, Gordon and breach publishers, 1996.

MALONE, P. G.; RANDALL, C. A. **Potential applications of alkali-activated aluminosilicate binders in military operations.** Department Of The Army Assistant Secretary Of The Army (R&D) ILIR Project No.4a161101a91d, Task Area 02, Work Unit 155, Final Report, 1985.

MANDAL, S.; SANYAL, A.S.; DHARGUPTA, K.K.; GHATAK, S. **Gas pressure sintering of β -SiC- γ -AlON composite in nitrogen/argon environment.** Ceram. Int.27, 473-479, 2001.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais.** 1ª. ed. [S.l.]: Pini, 1994.

MENG, S.; JIN, G.; WANG, Y.; GUO, X. **Tailoring and application of SiC nanowires in composites.** Materials Science and Engineering A, 527, 5761-5765, 2010.

MISHRA, S. B; MISHRA, A.K. ; KRAUSE, R.W.; MAMBA, B.B. **Growth of silicon carbide nanorods from the hybrid of lignin and polysiloxane sol-gel process and polymer blend technique.** Materials Letters, 63, 2449–2456, 2009.

MOURA, D. **Influência da composição de argamassas obtidas por activação alcalina do metacaulino na sua trabalhabilidade e resistência mecânica.** Dissertação de Mestrado, Universidade Do Minho. 2010.

MUÑIZ-VILLARREAL, M. S.; MANZANO-RAMÍREZ, A.; SAMPIERI-BULBARELA, S.; GASCA-TIRADO, J. R; REYES-ARAIZA, J. L.; RUBIO-ÁVALOS, J. C.; PÉREZ-BUENO, J. J.; APATIGA, L. M.; ZALDIVAR-CADENA, A.; AMIGÓ-BORRÁS, V. **The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer.** Mater Lett, 65, 995–998, 2011.

NASVI, M.C; RANJITH, P.G; SANJAYAN, J. **The permeability of geopolymer at down-hole stress conditions: Application for carbon dioxide sequestration wells.** Applied Energy, vol. 102, pp. 1391–1398, 2013.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 2^a. ed. Pini, 828 p. 1997.

NITA, C. **Utilização de pozolanas em compostos de cimento reforçados com fibra de celulose e PVA**. Dissertação de Mestrado de Escola Politecnica de São Paulo- SP, 128p, 2006.

NOGUEIRA, M.; BALLARIN, A.W. **Sensibilidade dos ensaios de ultra-som à ortotropia elástica da madeira**. Conferência pan-americana de ensaios não-destrutivos, Rio de Janeiro. 2003

OLIVIA, M.; SARKER, P.; NIKRAZ, H. **Water Penetrability of Low calcium Fly Ash Geopolymer concrete**. Conference on constitution and Building Technol International, 2008.

OSORIO, P. **Concepção de um Saferoom Anti-Tornado em Betão Geopolimérico**. Dissertação de Mestrado. Universidade Do Minho. 2006

PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S. **Ligantes geopoliméricos: uma alternativa ambiental ao cimento Portland**. INGENIUM: revista da ordem dos engenheiros. ISSN 0870-5968.116. pp. 66-68, 2009.

PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S.; LABRINCHA, J.; JOHN, V. **Eco-efficient concrete**. Woodhead Publishing in Materials, 1era ed., 2013.

PACHECO-TORGAL, F.; LABRINCHA, J. A.; LEONELLI, C.; PALOMO, A.; CHINDAPRASIRT, P. **Handbook of Alkali activated Cements, Mortars and Concretes**. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering: Number 54, 2015.

PALOMO, A.; GLASSER, F.P. **Chemically-bonded Cementitious Materials Based on Metakaolin**, Br. Ceram. Trans. Journal, 91, pp. 107-112, 1992.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W; BLANCO, M.T. **Alkali-activated fly ashes - A cement for the future**. *Cem. Concr. Res.* 29, 1323-1329, 1999.

PALOMO, A.; KRIVENKO, P.; GARCIA-LODEIRO, I.; KAVALEROVA, E.; MALTSEVA, O.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. **A review on alkaline activation: new analytical perspectives.** *Materiales de construcción*, Vol. 64, Issue 315, 2014.

PARAMÉS, J.; BRITO, J. **Adições nanoparticuladas para materiais de construção ignífugos.** Instituto Superior Técnico, Lisboa, N. 36, 2010.

PELISSER, F. GUERRINO, E.L.; MENGER, M.; MICHEL, M.D; LABRINCHA, J.A. **Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers.** *Construction and Building Materials*, V. 39: 547-553, 2013.

PEREIRA, D.; OLIVEIRA, F.A.; SILVA, F.J.; THAUMATURGO, G. **Análise microestrutural de concreto geopolimérico: uma visão comparativa.** Inter American Conference on Non-Conventional Material and Technologies in ecological and sustainable construction, IAC-NOCMAT 15th. Rio de Janeiro, Brasil. P. 488-498, 2005.

PEZZI, C. **Processamento, caracterização e propriedades do carbetto de silício (SiC) obtido por sinterização em fase líquida.** Projeto, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

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

_____. **Geo-pol. Cimento polimerico. Introdução ao Estudo dos Geopolímeros**, 2006. Disponível em: <http://www.geopolymer.com.br/PDF/introducao.pdf>>. Acesso em: 20 Novembro 2014

PROVIS, J.; LUKEY, G.; VAN DEVENTER; J. **Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results.** *Chemistry of Materials* V. 17, 3075–3085, 2005.

PROVIS, J.; VAN DEVENTER, J.S.J. **Geopolymers, structure, processing, properties and industrial applications**. Edited by J. Provis and J.S.J. van Deventer, Woodhead Publishing Limited, ISBN 978-1-84569-449-4. 2009.

PUERTAS, F. **Cementos de Escórias Activadas Alcalinamente: Situación Actual y Perspectivas de Futuro**. *Materiales de Construcción*, Vol. 45, nº 239, 1995.

RAHIER, H; MELE, B.V; WASTIELS, J. **Low Temperature synthesized aluminosilicate glasses. Part II. Rheological transformation during low-temperature cure and high temperature properties of a model compound**. *Journal of Materials Science*, 31, 80-85, 1996.

REN, X.; PENG, Z.; PENG, P.; FU, Z.; WANG, C.; QI, L.; MIAO, H. **Effect of SiC nano-whisker addition on WC-Ni based cemented carbides fabricated by hot-press sintering**. *Int. Journal of refractory Metals and hard Materials*, 36, 294-299, 2013.

REPETTE, W. L. **Cimentos Especiais de Base Mineral**. In: ISAIA, G. C. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 2 ed. São Paulo: IBRACON, V. 2, p. 825-862, 2010.

ROCHA, G. G. **Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

RODRÍGUEZ, E.; GUTIÉRREZ, R.; BERNAL, S.; GORDILLO, M. **Efecto de los módulos SiO₂/Al₂O₃ y Na₂O/SiO₂ en las propiedades de sistemas geopoliméricos basados en un metacaulín**. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º 49*. pp. 30-40, 2009

SAAFI, M.; ANDREW, K.; TANG, P.L.; MCGHON, D.; TAYLOR, S.; RAHMAN, M.; YANG, S.; ZHOU, X. **Multifunctional properties of carbon nanotube/fly ash geopolymetric nanocomposites**. *Construction and Building Materials*, v. 49, p. 46-55, 2013.

SÁNCHEZ, D. **Tecnología del concreto y del mortero**. 5ta ed. BHANDAR EDITORES LTDA, 355 p., 2001.

SANTA, R. A. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas volantes oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

SANTOS, M. A. P., **Processamento e Caracterização de Carbetos de Silício Nacional**, Tese- UFRJ/COPPE – 2003.

SILA, F.; MOTA, J.; GALVÃO, S. **Ação da Pozolana Metacaulim em Matriz Cimentícia**. Anais do 55º congresso Brasileiro do concreto CBC2013, 16 p. 2013.

SILVA, R. **Estudo do processamento e microestrutura do carbetos de silício ligado por reação**. Projeto de graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

SINGH, L. P.; KARADE, S.R.; BHATTACHARYYA, S.K.; YOUSUF, M.M.; AHALAWAT, S. **Beneficial role of nanosilica in cement based materials – A review**. Construction and Building Materials, 47, 1069–1077, 2013.

SOUZA, S. **Sinterização do SiC aditivado com pós nanométricos de Al₂O₃ -Y₂O₃**. Dissertação de Mestrado do Instituto Militar de Engenharia – IME, 131p, 2011.

VAN JAARVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LORENZEN, L. **The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I**. Theory and Applications. Minerals Engineering, v. 10, p. 659-669, 1997.

VASCONCELOS, E. **Reabilitação de estruturas de betão com recurso a geopolímeros e fibras de carbono**. Dissertação de Mestrado. Universidade Do Minho, 2010.

VILLALBA, I. **Estudio de los efectos de proximidad en nanopartículas de óxidos metálicos mediante procesos de dispersión en seco**. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, 2011.

WALLAH, S. E.; RANGAN, B. V. **Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete; Long-term properties.** Curtin University of Technology. Perth, Australia, p. 107. 2006.

WONG, E. W.; SHEEHAN, P. E.; LIEBER, C. M. **Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes.** Science, 277, 1997.

WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT (WBCSD). **Lafarge/WWF – partnering for sustainability**, 2007. Disponível em: <http://www.wbcsg.org>>. Acesso em: 20 março 2015

XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Effect of source materials on geopolymerization.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 42, n. 8, p. 1698-1706, 2003.

YAN, D.; CHEN, S.; ZENG, Q.; XU, S.; LI, H. **Correlating the elastic properties of metakaolin-based geopolymer with its composition.** Materials and design, V. 95: 306-318, 2016.

YANG, W.; ARAKI, H.; KOHYAMA, A.; THAVEETHAVORN, S.; SUZUKI, H.; NODA, T. **Fabrication in-situ SiC nanowires/SiC matrix composite by chemical vapour infiltration process.** Materials Lett, V. 58: 3145-3148, 2004.

YUAN, J.; HEN, P.; JIA, D.; YAN, S.; CAI, D.; XU, L.; YANG, Z.; DUAN, X.; WANG, S.; ZHOU, Y. **SiC fiber reinforced geopolymer composites, part1: Short SiC fiber.** Ceramics International, V. 42: 5345-5352, 2016.

ZENG, Q.; LI, K.; FEN-CHONG T.; DANGLA P.; **Pore structure characterization of cement pastes blended with high-volume fly-ash.** Cement and Concrete Research, V. 42:194–204, 2012.

ZHANG, Z.; WANG, H.; PROVIS, J.L.; BULLEN, F.; REID, A.; ZHU, Y. **Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide.** Thermochemica Acta, V. 539: 23–33, 2012.

ZHANG, Z.; WANG, H.; PROVIS, J.L.; BULLEN, F.; REID, A.; ZHU, Y. **Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin.** *Thermochimica Acta*, V. 565: 163–171, 2013.

7 APÊNDICE

7.1 CÁLCULO DE RELAÇÕES MOLARES

Tabela 22 Quantidade em g de cada óxido

| Oxido | Igual à Ref. | Maior Silicato | Menor Silicato | Maior Hidrox. |
|--------------------------------|--------------|----------------|----------------|---------------|
| SiO ₂ | 122,68 | 135,93 | 109,43 | 122,68 |
| Al ₂ O ₃ | 49,40 | 49,40 | 49,40 | 49,40 |
| Na ₂ O | 42,13 | 47,43 | 36,83 | 59,51 |
| H ₂ O | 135,52 | 166,97 | 104,07 | 135,52 |
| H ₂ O/MATE | 0,933 | 1,149 | 0,716 | 0,933 |

Tabela 23 Relações mássicas entre os óxidos

| Relações | Igual à Ref. | Maior Silicato | Menor Silicato | Maior Hidrox. |
|--|--------------|----------------|----------------|---------------|
| Na ₂ O/SiO ₂ | 0,343 | 0,349 | 0,337 | 0,485 |
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 2,483 | 2,751 | 2,215 | 2,483 |
| H ₂ O/Na ₂ O | 3,217 | 3,521 | 2,826 | 2,277 |
| Na ₂ O/Al ₂ O ₃ | 0,853 | 0,960 | 0,745 | 1,205 |

Tabela 24 Relações molares entre os óxidos

| Relações entre óxidos | Igual à Ref. | Maior Silicato | Menor Silicato | Maior Hidrox. |
|--|--------------|----------------|----------------|---------------|
| Na ₂ O/SiO ₂ | 0,332 | 0,338 | 0,326 | 0,469 |
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 4,222 | 4,677 | 3,766 | 4,222 |
| H ₂ O/Na ₂ O | 11,080 | 12,126 | 9,734 | 7,844 |
| Na ₂ O/Al ₂ O ₃ | 1,403 | 1,579 | 1,226 | 1,982 |

Tabela 25 Massa molar de cada composto químico empregado

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | H ₂ O | NaOH |
|------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------|
| 60 | 102 | 62 | 18 | 40 |

7.2 RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO CILÍNDRICA POR IDADES

Tabela 26 Resultados de resistência a compressão cilíndrica para 1 dia

| | R1 (Mpa) | R2 (Mpa) | R3 (Mpa) | Medi a | Desvio P. | C.V |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------------|------------|
| Referenci a | 10,85 | 10,09 | 11,2 | 10,71 | 0,57 | 5,30% |
| 0.05% | 12,13 | 14,65 | 13,16 | 13,31 | 1,27 | 9,52% |
| 0.10% | 12,52 | 16,64 | 14,62 | 14,59 | 2,06 | 14,12 % |
| 0.20% | 15,81 | 16,41 | 14,51 | 15,58 | 0,97 | 6,24% |
| 0.50% | 7,93 | 8,82 | 8,6 | 8,45 | 0,46 | 5,49% |

Tabela 27 Resultados de resistência a compressão cilíndrica para 3 dia

| | R1 (Mpa) | R2 (Mpa) | R3 (Mpa) | Medi a | Desvio P. | C.V |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------------|------------|
| Referenci a | 13,44 | 10,93 | 12,20 | 12,19 | 1,26 | 10,30 % |
| 0.05% | 12,15 | 15,45 | 12,80 | 13,47 | 1,75 | 12,98 % |
| 0.10% | 14,09 | 14,76 | 15,22 | 14,69 | 0,57 | 3,87% |
| 0.20% | 8,64 | 9,89 | 6,84 | 8,46 | 1,53 | 18,13 % |
| 0.50% | 8,92 | 9,79 | 7,54 | 8,75 | 1,13 | 12,97 % |

Tabela 28 Resultados de resistência a compressão cilíndrica para 7 dia

| | R1 (Mpa) | R2 (Mpa) | R3 (Mpa) | Medi a | Desvio P. | C.V |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------------|------------|
| Referenci a | 12,49 | 13,00 | 12,28 | 12,59 | 0,37 | 2,94% |
| 0.05% | 12,00 | 10,50 | 10,07 | 10,86 | 1,01 | 9,33% |
| 0.10% | 12,57 | 11,29 | 14,14 | 12,67 | 1,43 | 11,27 % |
| 0.20% | 4,72 | 8,55 | 7,89 | 7,05 | 2,05 | 29,03 % |
| 0.50% | 8,55 | 8,24 | 6,48 | 7,76 | 1,12 | 14,39 % |

Tabela 29 Resultados de resistência a compressão cilíndrica para **14** dia

| | R1 (Mpa) | R2 (Mpa) | R3 (Mpa) | Medi a | Desvio P. | C.V |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------------|------------|
| Referenci a | 11,63 | 12,49 | 13,93 | 12,68 | 1,16 | 9,16% |
| 0.05% | 8,45 | 7,63 | 12,91 | 9,66 | 2,84 | 29,40 % |
| 0.10% | 7,53 | 13,89 | 11,71 | 11,04 | 3,23 | 29,27 % |
| 0.20% | 4,95 | 7,57 | 5,16 | 5,89 | 1,46 | 24,70 % |
| 0.50% | 6,56 | 6,12 | 7,18 | 6,62 | 0,53 | 8,04% |

7.3 RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO POR IDADES

Tabela 30 Resultados de resistência á flexão para **1** dia

| | R1 (Mpa) | R2 (Mpa) | R3 (Mpa) | Medi a | Desvio P. | C.V |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------------|------------|
| Referenci a | 1,7 | 1,55 | 1,56 | 1,60 | 0,08 | 5,23% |
| 0.05% | 2,99 | 2,81 | 2,08 | 2,63 | 0,48 | 18,35 % |
| 0.10% | 2,45 | 2,65 | 2,72 | 2,61 | 0,14 | 5,38% |
| 0.20% | 3,2 | 2,8 | 3,09 | 3,03 | 0,21 | 6,82% |
| 0.50% | 2,7 | 3,01 | 2,96 | 2,89 | 0,17 | 5,76% |

Tabela 31 Resultados de resistência á flexão para **3** dia

| | R1 (Mpa) | R2 (Mpa) | R3 (Mpa) | Medi a | Desvio P. | C.V |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------------|------------|
| Referenci a | 1,63 | 1,17 | 1,21 | 1,34 | 0,25 | 19,06 % |
| 0.05% | 1,77 | 1,83 | 2,24 | 1,95 | 0,26 | 13,14 % |
| 0.10% | 3,36 | 4,21 | 3,85 | 3,81 | 0,43 | 11,21 % |
| 0.20% | 3,79 | 3,68 | 4,23 | 3,90 | 0,29 | 7,46% |
| 0.50% | 3,50 | 3,80 | 4,12 | 3,81 | 0,31 | 8,15% |

Tabela 32 Resultados de resistência á flexão para 7 dia

| | R1 (Mpa) | R2 (Mpa) | R3 (Mpa) | Medi a | Desvio P. | C.V |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------------|------------|
| Referenci a | 1,68 | 1,20 | 1,25 | 1,38 | 0,26 | 19,17 % |
| 0.05% | 1,80 | 1,92 | 2,01 | 1,91 | 0,11 | 5,52% |
| 0.10% | 3,50 | 3,90 | 3,75 | 3,72 | 0,20 | 5,44% |
| 0.20% | 3,80 | 3,70 | 4,15 | 3,88 | 0,24 | 6,08% |
| 0.50% | 3,45 | 3,22 | 3,51 | 3,39 | 0,15 | 4,51% |

Tabela 33 Resultados de resistência á flexão para 14 dia

| | R1 (Mpa) | R2 (Mpa) | R3 (Mpa) | Medi a | Desvio P. | C.V |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------------|------------|
| Referenci a | 0,97 | 1,03 | 1,27 | 1,09 | 0,16 | 14,56 % |
| 0.05% | 3,26 | 1,84 | 2,55 | 2,55 | 0,71 | 27,84 % |
| 0.10% | 3,68 | 4,2 | 3,3 | 3,73 | 0,45 | 12,12 % |
| 0.20% | 3,12 | 4,15 | 3,28 | 3,52 | 0,55 | 15,76 % |
| 0.50% | 3,15 | 3,84 | 2,9 | 3,30 | 0,49 | 14,77 % |

7.4 RESULTADOS DE MÓDULO DE ELASTICIDADE ESTÁTICO

Tabela 34 Valores de Módulo de elasticidade estatico obtido por método da corda nos diferentes grupos

| | Referência | | Com 0,05% | | Com 0,10% | |
|------------|---|--|---|--|---|--|
| | Resistê ncia (MPa) | Módulo estatico (MPa) | Resistê ncia (MPa) | Módulo estatico (MPa) | Resistê ncia (MPa) | Módulo estatico (MPa) |
| | 11,63 | 799,465 | 8,45 | 1341,22 | 7,53 | 1355,93 |
| | 12,49 | 1005,57 | 7,63 | 507,8 | 13,89 | 1069,04 |
| | 13,93 | 1195,58 | 12,91 | 570,99 | 11,71 | 713,61 |
| X | 12,68 | 1000,21 | 9,66 | 806,67 | 11,04 | 1046,19 |
| S | 1,16 | 198,11 | 2,84 | 464,01 | 3,23 | 321,77 |
| C.V | 9,16% | 19,81% | 29,40% | 57,52% | 29,27% | 30,76% |

Legenda: X (Media), S (Desvio padrão) e C.V (Coeficiente de variação)

Tabela 35 Valores de Módulo de elasticidade estatico obtido por método da corda nos diferentes grupos

| | Com 0,20% | | Com 0,50% | |
|-------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|
| | Resistência (MPa) | Módulo estatico (MPa) | Resistência (MPa) | Módulo estatico (MPa) |
| | 4,95 | 240,65 | 6,56 | 576,3 |
| | 7,57 | 743,7 | 6,12 | 560,67 |
| | 5,16 | 981,31 | 7,18 | 568,655 |
| X | 5,89 | 655,22 | 6,62 | 568,54 |
| S | 1,46 | 378,17 | 0,53 | 7,82 |
| C. V | 24,70% | 57,72% | 8,04% | 1,37% |

Legenda: X (Media), S (Desvio padrão) e C.V (Coeficiente de variação)

Tabela 36 Novos valores de Módulo de elasticidade estatico obtido por método da corda nos diferentes grupos

| | Referência | | Referência +0.10% | |
|-------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|
| | Resistência (MPa) | Módulo estatico (MPa) | Resistência (MPa) | Módulo estatico (MPa) |
| | 10,96 | 714,47 | 14,65 | 750,48 |
| | 11,86 | 462,24 | 15,83 | 1142,47 |
| X | 11,41 | 588,36 | 15,24 | 946,48 |
| S | 0,64 | 178,35 | 0,83 | 277,18 |
| C. V | 5,58% | 30,31% | 5,47% | 29,29% |

Legenda: X (Media), S (Desvio padrão) e C.V (Coeficiente de variação)

Tabela 37 Novos valores de Módulo de elasticidade estatico obtido por método da corda nos diferentes grupos

| | Metade da água na Ref | | Metade da água na Ref +0.10% | |
|----------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------|
| | Resistência (MPa) | Módulo estatico (MPa) | Resistência (MPa) | Módulo estatico (MPa) |
| | 16,17 | 1095,72 | 14,79 | 1492,43 |
| | 17,68 | 804,02 | 14,78 | 1658,28 |
| X | 16,93 | 949,87 | 14,79 | 1575,36 |
| S | 1,07 | 206,26 | 0,01 | 117,27 |

| | | | | |
|-------------|-------|--------|-------|-------|
| C. V | 6,31% | 21,71% | 0,05% | 7,44% |
|-------------|-------|--------|-------|-------|

Legenda: X (Média), S (Desvio padrão) e C.V (Coeficiente de variação)

7.5 CALCULOS PARA ESTIMAÇÃO DO MÓDULO DO COMPÓSITO

Tabela 38 Estimação do módulo dos NBSiC em função do diâmetro conhecido

| Φ (μm) | Módulo (GPa) | Fonte |
|--------------------------|--------------|---------------------------|
| 0,025 | 610 | (Wong et al 1997) |
| 2,5 | 520,3 | Estimado Por interpolação |
| 13 | 140 | (Yuan et al 2016) |

Aplicação do modelo em serie reforçado por partículas (regra das misturas)

$$E_{com} = \frac{E_p \times E_m}{E_m \times V_p + E_p(1 - V_p)}$$

Onde:

E_{com} : Módulo do compósito

E_p : Módulo da partícula

E_m : Módulo da matriz

V_p : Volume das partículas

Valores conhecidos:

$E_m = 1$ GPa (segundo o ensaio feito);

ρ (densidade dos NBSiC) = 3,22 g/cm³ (segundo fabricante)

Tabela 39 Valores do módulo do composito segundo o teor de NBSiC incorporado

| % de adição | Massa da adição (g) | Volume (cm ³) | E composito (GPa) |
|-------------|---------------------|---------------------------|-------------------|
| 0,05 | 0,073 | 0,023 | 1,02 |
| 0,1 | 0,145 | 0,045 | 1,05 |
| 0,2 | 0,291 | 0,090 | 1,10 |
| 0,5 | 0,727 | 0,226 | 1,29 |