

Renato Barbosa Sampaio

**COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE PASTAS  
GEOPOLIMÉRICAS COM USO DE ADITIVOS DISPERSANTES**

Dissertação submetida ao Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Civil da  
Universidade Federal de Santa Catarina  
para a obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Civil (Construção Civil)

Orientador: Prof. Dr. Wellington  
Longuini Repette

Florianópolis  
2017

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

Sampaio, Renato  
COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE PASTAS GEOPOLIMÉRICAS  
COM USO DE ADITIVOS DISPERSANTES / Renato Sampaio  
; orientador, Wellington Repette, 2017.  
139 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Geopolímeros. 3.  
Reologia. 4. Cinza volante. 5. Aditivos  
dispersantes. I. Repette, Wellington . II.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Renato Barbosa Sampaio

**COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE PASTAS  
GEOPOLIMÉRICAS COM USO DE ADITIVOS DISPERSANTES**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de  
Mestre em Engenharia Civil e aprovada em sua forma final pelo  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

Florianópolis, 09 de agosto de 2017.

---

Prof. Glicério Trichês, Dr.  
Coordenador do PPGEC/UFSC

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Wellington Longuini Repette, Dr. - Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina – PPGEC/UFSC

---

Prof. Paulo Henrique Ribeiro Borges, PhD (videoconferência)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais/CEFET-MG

---

Prof. Philippe Jean Paul Gleize, PhD  
Universidade Federal de Santa Catarina – PPGEC/UFSC

---

Prof. Adriano Michael Bernardin, Dr.  
Universidade do Extremo Sul Catarinense – PPGEC/UNESC



Este trabalho é dedicado aos meus pais, Dênia e Ricardo, que sempre me apoiaram e a minha vó Celina (*in memoriam*) que me ensinou o que é alegria de viver.



## AGRADECIMENTOS

Muitas vezes o trabalho de pesquisa pode ser solitário, mas certamente nunca é um trabalho que se realiza sozinho. Por isso devo agradecer a todos que participaram de alguma forma durante o período do Mestrado.

Agradeço ao Professor Dr. Wellington pela orientação e aos professores que aceitaram participar da banca de Qualificação e de Defesa: Prof. PhD. Paulo Borges, Prof. PhD. Philippe Gleize, Prof. Dr. Adriano Michael e Prof. Dr. Fernando Pelisser.

Ao Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil – NANOTEC-Lab, à CAPES e FAPESC pela infraestrutura e equipamentos utilizados na execução desta pesquisa. Como também aos funcionários do LMCC, Renato, Luiz e Roque, pelo suporte. Ao PPGEC e suas funcionárias da Secretaria, Mari e Priscila, que sempre foram muito prestativas.

Agradeço ao CNPQ pelo apoio financeiro. Ao Eng. Denis Weidman da GRACE pela doação dos aditivos utilizados nos ensaios e a Tractebel Energia pela doação da cinza volante utilizada.

Aos Colegas de Laboratório: Lucas Onghero, Caroline Livi e Vanessa Cesari que me ajudaram sempre que precisei.

Aos Amigos do Mestrado: Alverlando, Moisés, Priscila, Manu e Mariana pelos bons momentos durante o Mestrado.

À Ana Carolina, um presente que o Mestrado me deu.

Um agradecimento especial a toda minha família. Dênia e Ricardo, meus pais que sempre me apoiaram mesmo estando tão longe. Meus irmãos Ricardo e Ruan. E também a minha vó Celina (*in memoriam*).

E principalmente a Deus que me deu forças para completar este objetivo e continua me dando força sempre.





## RESUMO

Os geopolímeros surgiram como materiais cimentícios alternativos à utilização do cimento Portland. A produção do geopolímero se processa através da combinação de uma fonte de aluminossilicatos com um ativador alcalino em solução. Os geopolímeros apresentam características equivalentes ou superiores a misturas de cimento Portland como, por exemplo, resistência inicial elevada, resistência a ambientes agressivos e resistência a elevadas temperaturas. Contudo, muitos estudos encontrados na literatura apresentam misturas geopoliméricas que demonstraram tempo de pega rápida e baixa trabalhabilidade. Como alternativa a esses problemas, muitos autores buscaram incorporar aditivos dispersantes aos geopolímeros. A avaliação do comportamento reológico é uma ótima alternativa para ampliar o entendimento da ação dos aditivos dispersantes nos geopolímeros. O presente trabalho analisou o comportamento reológico de misturas geopoliméricas produzidas a partir de cinza volante e hidróxido de sódio com a incorporação de aditivos dispersantes (lignosulfonato, policarboxilato e naftaleno sulfonado). Essa análise foi realizada inicialmente por meio de ensaios de espalhamento (mini-slump), seguido de reometria rotacional. O efeito dos aditivos no comportamento viscoelástico do material foi analisado utilizando reometria oscilatória. Foram considerados parâmetros como a concentração da solução ativadora, a relação líquido-sólido, o tipo e a dosagem do aditivo dispersante. O estado endurecido do material também foi analisado. O lignosulfonato apresentou melhor desempenho exibindo significativa redução da tensão de escoamento e viscosidade. O policarboxilato e naftaleno sulfonado não tiveram um efeito plastificante esperado, gerando aumento dos parâmetros reológicos em algumas amostras. O meio altamente alcalino possivelmente causou instabilidade química nesses aditivos, ocasionando um desempenho inferior ao esperado. A incorporação dos aditivos dispersantes causou efeito negativo no estado endurecido para os três aditivos estudados, entretanto uma otimização da dosagem do geopolímero pode possivelmente minimizar esse problema.

**Palavras-chave:** Geopolímeros, cinza volante, hidróxido de sódio, aditivos dispersantes, reologia



## ABSTRACT

Geopolymers are an alternative material to traditional OPC. The production of the geopolymer is carried out by combining a source of aluminosilicates with an alkaline activator solution. Geopolymers have equivalent or better properties than Portland cement e.g. high initial strength, acid resistance, and high temperatures resistance. However, many studies found in the literature demonstrate fast setting time and poor workability in geopolymer mixtures. As alternative, many authors sought to incorporate chemical admixtures in geopolymers mixtures in order to achieve a better performance. A rheological behavior assessment is a great alternative to provide a better understanding about the chemical admixtures influence in geopolymer mixtures. The present work analyzed the rheological behavior of geopolymer mixtures produced from fly ash and sodium hydroxide solution with the incorporation of chemical admixtures (lignosulfonate, polycarboxylate and naphthalene sulfonate). At first, this assessment was processed by mini slump flow test, followed by rotational rheometry tests. The effect of chemical admixture in the geopolymer viscoelastic behaviour was also measured using oscillatory rheometry tests. Parameters such as the alkali activator concentration, liquid/solid ratio, the type and the dosage of the chemical admixture were considered. The hardened state of the material was analyzed as well. The lignosulfonate presented better performance with reduction of yield stress and viscosity. The polycarboxylate and naphthalene sulfonate did not have an expected plasticizing effect, generating an increase in the rheological parameters in some samples. The highly alkaline medium possibly caused chemical instability in these additives, leading to poor performance. The incorporation of the chemical admixtures caused a negative effect on the hardened state for the three additives studied; however an optimization of the geopolymer dosage may possibly minimize this problem.

**Keywords:** geopolymers, fly ash, sodium hydroxide, chemical admixtures, rheology



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos de sialatos .....	16
Figura 2 - Modelo conceitual de geopolimerização .....	22
Figura 3 - Curvas que descrevem o comportamento reológico de fluidos: (1) newtoniano; (2) binghamiano; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante; (6) dilatante com tensão de escoamento .....	33
Figura 4 – Tipo de geometrias mais utilizadas (a) placas paralelas de superfície lisa ou ranhurada; (b) placas paralelas com placa superior cônica; (c) cilindros concêntricos; e (d) cilindro concêntrico aletado (vane).....	36
Figura 5 - Apresentação das misturas de geopolímero no programa experimental .....	46
Figura 6 - Molde cilíndrico de interior cônico .....	52
Figura 7 – (a) Reômetro rotacional Haake Mars III (b) placas paralelas: geometria utilizada na reologia das pastas .....	53
Figura 8 - Ilustração esquemática da geometria utilizada para o ensaio de reologia - placas paralelas .....	55
Figura 9 - Exemplo de curva de fluxo para determinação da tensão de escoamento. Faixa de taxa de cisalhamento em destaque .....	56
Figura 10 - Distribuição das porcentagens retidas: cinza volante não moída.....	62
Figura 11 - Distribuição das porcentagens retidas: cinza volante moída .....	62
Figura 12 – Difrátograma da cinza volante com a separação das fases cristalina e amorfa .....	65
Figura 13 - Difrátograma da cinza volante com a identificação das fases .....	66
Figura 14 - Curva de saturação dos aditivos .....	67
Figura 15 - Resultados de manutenção do espalhamento das misturas de traço 8MS0,50.....	69
Figura 16 - Resultados de manutenção do espalhamento das misturas de traço 8MS0,55.....	70
Figura 17 - Resultados de manutenção do espalhamento das misturas de traço 8MS0,60.....	71
Figura 18 - Resultados de manutenção do espalhamento das misturas de traço 12MS0,60.....	72
Figura 19 - Tensão de Escoamento para diferentes molaridades utilizando aditivo LS .....	74

Figura 20 - Tensão de Escoamento para diferentes molaridades utilizando aditivo PC .....	75
Figura 21 - Tensão de Escoamento para diferentes molaridades utilizando aditivo NS .....	75
Figura 22 – Viscosidade plástica para diferentes molaridades utilizando aditivo LS.....	77
Figura 23 - Viscosidade plástica para diferentes molaridades utilizando aditivo PC .....	77
Figura 24 - Viscosidade plástica para diferentes molaridades utilizando aditivo NS .....	78
Figura 25 - Tensão de escoamento para diferentes relações S em misturas com aditivo LS, PC e NS .....	80
Figura 26 - Tensão de Escoamento para as misturas de relação S0,5 ...	85
Figura 27 - Viscosidade plástica para as misturas de relação S0,5 .....	86
Figura 28 - Tensão de Escoamento para as misturas de relação S0,55 .	87
Figura 29 - Viscosidade plástica para as misturas de relação S0,55 .....	88
Figura 30 - Tensão de escoamento para as misturas de relação S0,6....	89
Figura 31 – Viscosidade plástica para as misturas de relação S0,6. ....	90
Figura 32 - Tensão de Escoamento para as misturas de relação 12M S0,6 (Aditivo LS e PC) .....	91
Figura 33 - Tensão de escoamento para as misturas de relação 12M 0,6(Aditivo NS).....	92
Figura 34 - Viscosidade plástica para as misturas de relação 12M S0,6	92
Figura 35 - Correlação para o aditivo LS das misturas de 8M S0,55....	94
Figura 36 - Correlação para o aditivo PC das misturas de 8M S0,55 ...	95
Figura 37 - Correlação para o aditivo PC das misturas de 8M S0,55 ...	95
Figura 38 - Determinação do regime de viscoelasticidade linear .....	98
Figura 39 – Ensaios de varredura de tempo para REF e aditivos LS, PC e NS .....	99
Figura 40 - Comparação dos módulos elásticos de armazenamento (REF, LS, PC e NS).....	100
Figura 41- Curva de fluxo das soluções de NaOH ensaiadas (2% de aditivo) .....	101
Figura 42 - Curva de fluxo das soluções de NaOH ensaiadas (3% de aditivo) .....	102
Figura 43 - Resultados de resistência à compressão aos 7 dias para diferentes tipos e teores de aditivos .....	106
Figura 44 - Curvas de fluxo das misturas de 8M S0,5 .....	129
Figura 45 - Curvas de fluxo das misturas de 8M S0,55 .....	131
Figura 46 - Curvas de fluxo das misturas de 8M S0,6 .....	133
Figura 47 - Curvas de fluxo das misturas de 12M S0,6 .....	135

- Figura 48 - Correlação para o aditivo LS das misturas de 8M S0,6.... 137
- Figura 49 - Correlação para o aditivo PC das misturas de 8M S0,6.... 137
- Figura 50 - Correlação para o aditivo NS das misturas de 8M S0,6 ... 138
- Figura 51 Correlação para o aditivo LS das misturas de 12M S0,6 .... 138
- Figura 52 - Correlação para o aditivo LS das misturas de 8M S0,6.... 139
- Figura 53 - Correlação para o aditivo LS das misturas de 8M S0,6.... 139





## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo das referências de literatura com a utilização de aditivos dispersantes em misturas de geopolímero .....	27
Tabela 2 - Resumo das referências de literatura com a utilização de aditivos dispersantes em misturas de geopolímero .....	29
Tabela 3 - Estudos com foco em reologia de geopolímeros.....	40
Tabela 4 - Características físico-químicas do hidróxido de sódio.....	48
Tabela 5 – Descrição dos aditivos dispersantes utilizados no programa experimental.....	49
Tabela 6 - Relação de óxidos das misturas de geopolímero.....	50
Tabela 7 - Características físicas da cinza volante usada em outros trabalhos .....	63
Tabela 8 - Composição química da cinza volante .....	64
Tabela 9 – Relação entre os tipos de aditivos e parâmetros estudados .....	72
Tabela 10 - Valores de deformação crítica obtidos e valores de referências da literatura.....	99
Tabela 11 - Resultados de viscosidade para as misturas de solução ativadora.....	103
Tabela 12 - ANOVA "two-way" para análise da influência dos fatores estudados na resistência mecânica .....	106
Tabela 13 - Resultados dos ensaios de espalhamento para todas as misturas produzidas.....	121
Tabela 14 - Resultados de tensão de escoamento e viscosidade segundo o modelo de Herschel-Bulkley para as misturas de S 0,5 .....	123
Tabela 15 - Resultados de tensão de escoamento e viscosidade segundo o modelo de Herschel-Bulkley para as misturas de S 0,55 .....	124
Tabela 16 - Resultados de tensão de escoamento e viscosidade segundo o modelo de Herschel-Bulkley para as misturas de S 0,6 .....	125
Tabela 17 - Resultados de tensão de escoamento e viscosidade segundo o modelo de Herschel-Bulkley para as misturas de 12M S 0,6.....	126
Tabela 18 - Valores de resistência média, desvio padrão e coeficiente de variação dos dados de resistência à compressão.....	127
Tabela 19 - ANOVA para os dados de resistência à compressão das pastas com aditivo LS .....	127
Tabela 20 - ANOVA para os dados de resistência à compressão das pastas com aditivo PC.....	127
Tabela 21 - ANOVA para os dados de resistência à compressão das pastas com aditivo NS.....	128
Tabela 22 - Resumo do teste de Tukey para resistência à compressão das pastas de geopolímero .....	128



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
1.1	OBJETIVOS .....	14
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>14</b>
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>14</b>
1.2	ESTRUTURA DO TRABALHO .....	14
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>15</b>
2.1	GEOPOLÍMEROS .....	15
<b>2.1.1</b>	<b>Matérias-primas</b> .....	<b>16</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Cinza Volante</b> .....	<b>18</b>
<b>2.1.3</b>	<b>Hidróxido de Sódio</b> .....	<b>19</b>
2.2	GEOPOLIMERIZAÇÃO .....	21
2.3	ADITIVOS DISPERSANTES .....	24
2.4	REOLOGIA .....	32
<b>2.4.1</b>	<b>Reometria rotacional</b> .....	<b>35</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Reometria oscilatória</b> .....	<b>37</b>
<b>2.4.3</b>	<b>Comportamento reológico de misturas geopoliméricas</b> ...	<b>39</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>45</b>
3.1	MATERIAIS .....	47
<b>3.1.1</b>	<b>Cinza Volante</b> .....	<b>47</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Hidróxido de Sódio</b> .....	<b>47</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Aditivos dispersantes</b> .....	<b>48</b>
3.2	PROPORCIONAMENTO E PREPARO DAS MISTURAS	49
3.3	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SATURAÇÃO DE ADITIVO .....	51
3.4	DETERMINAÇÃO DO ESPALHAMENTO .....	51
3.5	DETERMINAÇÃO DO COMP. REOLÓGICO .....	53
3.6	ENSAIOS COMPLEMENTARES DE REOLOGIA .....	57
<b>3.6.1</b>	<b>Reometria oscilatória</b> .....	<b>57</b>
<b>3.6.2</b>	<b>Reologia da solução ativadora</b> .....	<b>58</b>

3.7	DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA .....	59
3.7.1	Moldagem dos corpos de prova e cura térmica.....	59
3.7.2	Ensaio de resistência à compressão .....	60
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	61
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA CINZA VOLANTE .....	62
4.2	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SATURAÇÃO DO ADITIVO.....	66
4.3	DETERMINAÇÃO DO ESPALHAMENTO.....	68
4.4	DETERMINAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS PASTAS.....	74
4.4.1	Concentração Molar .....	74
4.4.2	Relação S (Solução Ativadora/Cinza) .....	79
4.4.3	Teor de Aditivo.....	84
4.4.4	Correlação entre Espalhamento e Reologia das Pastas ...	94
4.5	ENSAIOS COMPLEMENTARES DE REOLOGIA .....	98
4.5.1	Reometria oscilatória.....	98
4.5.2	Reologia da solução ativadora .....	101
4.6	DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA ....	105
5	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	109
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	112
	<b>APÊNDICE I: RESULTADOS DE MINI-SLUMP</b> .....	121
	<b>APÊNDICE II: RESULTADOS DE R. ROTACIONAL</b> .....	123
	<b>APÊNDICE III: RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E ANÁLISE ESTATÍSTICA</b> .....	127
	<b>APÊNDICE IV: CURVAS DE FLUXO OBTIDAS NOS ENSAIOS DE REOMETRIA ROTACIONAL</b> .....	129
	<b>APÊNDICE IV: CORRELAÇÃO ENTRE ESPALHAMENTO E PARÂMETROS REOLÓGICOS</b> .....	137

## 1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland está entre os materiais mais utilizados no mundo e apresenta uma grande versatilidade, podendo ser aplicado seja em argamassas ou concretos para os mais diferentes fins. Esse material possui uma grande aceitação no mercado da construção devido ao seu alto desempenho, uma relação custo/resistência boa e também pela facilidade de se encontrar matéria-prima para sua produção quase em qualquer lugar do mundo (TORRES-CARRASCO et al., 2015).

Contudo, a indústria cimenteira é constituída de processos complexos e demanda grandes quantidades de energia no processo de fabricação e moagem do clínquer. Além disso, a indústria do cimento emite um grande volume de gás carbônico na atmosfera durante o processo produtivo do cimento. Na fabricação de uma tonelada de cimento podem ser geradas, aproximadamente, 900 kg de CO<sub>2</sub>. Assim, a produção de cimento no mundo é responsável por uma grande emissão de gases estufa, uma faixa de aproximadamente de 5 a 7% das emissões globais causadas pelo homem (YANG et al., 2015; CHEN et al., 2010).

Devido aos problemas ambientais associados à produção do cimento Portland, surgem algumas alternativas tentando obter um desenvolvimento sustentável nesse ramo. Estas alternativas consideram a evolução tecnológica nas fábricas, a utilização de materiais alternativos como substituições parciais ou completas para os combustíveis fósseis e para as matérias-primas empregadas (resíduos ou subprodutos industriais) ou mesmo o desenvolvimento de novos materiais cimentícios mais ecologicamente eficientes (TORRES-CARRASCO et al., 2015).

Como material cimentício alternativo ao cimento Portland tradicional apresenta-se o cimento geopolimérico. O custo de produção do cimento geopolimérico pode ser inferior ao custo do cimento Portland, como também gera menos CO<sub>2</sub> em seu processo produtivo e pode ter um desempenho mecânico igual ou superior ao cimento tradicional. Entretanto, a produção desse material necessita de reagentes químicos que podem ser agressivos, como por exemplo o hidróxido de sódio, o que pode dificultar a aplicação desse material em campo. (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; REVUELTA, 2009; DAVIDOVITS, 2013; GARCÍA-LODEIRO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2013).

Esse material alternativo, seja usado puro, com filler ou reforçado com fibras, pode ser aplicado em alguns campos da indústria. Essas aplicações podem ser observadas nas indústrias automobilísticas e aeronáutica, na metalurgia, na engenharia civil, entre outros (DAVIDOVITS, 1994). A variedade de aplicações deste material incentiva a busca por maior entendimento de seu comportamento e suas propriedades, visando incentivar seu uso.

O processo pelo qual são produzidos os geopolímeros denomina-se geopolimerização e se desenvolve pela polimerização inorgânica de aluminossilicatos em meio de alta alcalinidade. A partir desta reação, os geopolímeros ganham características que fazem com que esses possam ser um material alternativo ao cimento Portland (DAVIDOVITS, 1991; DAVIDOVITS, 1999; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005).

Produzir um cimento geopolimérico requer um material aluminossilicato, um reagente alcalino e água. Apesar de ser essencial no processo de polimerização, a água não participa da formação dos compostos responsáveis pela resistência mecânica, mas age como um meio para a dissolução dos aluminossilicatos e álcalis presentes na reação. Assim, a água atua como meio fundamental para a geopolimerização (DAVIDOVITS, 1994; HARDJITO; RANGAN, 2005). Contudo, a relação líquido-sólido tem um grande efeito sobre a resistência mecânica do geopolímero, altas razões líquido/sólido podem gerar aumento de porosidade no material e diminuição da sua resistência (CHINDAPRASIRT, CHAREERAT E SIRIVIVATNANON, 2007; KONG, SANJAYAN, SAGOE-CRENTSIL, 2007).

Diante deste cenário, a adição de aditivos dispersantes se mostra uma opção para a redução da água utilizada nas misturas visando uma menor porosidade no material ou mesmo manter a quantidade de água utilizada com o objetivo de atingir uma boa trabalhabilidade.

Em muitos casos, a trabalhabilidade do geopolímero não se apresenta ideal para sua moldagem e aplicação prática, pois podem apresentar uma baixa trabalhabilidade e pega rápida. Esta situação foi constatada por alguns autores como Collins e Sanjayan (1999), Bakharev, Sanjayan e Cheng (1999) e (2000), Chindaprasirt, Chareerat e Sirivivatnanon (2007) e Rattanasak, Pankhet e Chindaprasirt (2011). Dessa forma, a utilização de aditivos dispersantes na mistura do geopolímero pode ser uma alternativa para contribuir na melhoria da trabalhabilidade das misturas.

Os aditivos dispersantes existentes no mercado foram fabricados para atender a demanda de materiais à base de cimento Portland e sua influência nesses materiais já foi amplamente estudada. Contudo, os estudos da influência dos aditivos sobre cimentos geopoliméricos são escassos. Isto limita a aplicação dos aditivos em misturas de geopolímero (RATTANASAK; PANKHET; CHINDAPRASIRT, 2011).

O trabalho de Cesari (2015), realizado no PPGEC-UFSC, abordou a influência do uso de aditivos dispersantes em pastas de geopolímero e serviu como uma referência local para o desenvolvimento desta pesquisa cujos resultados serão aprofundados na revisão teórica.

Segundo Puertas, Vargas e Alonso (2014), são poucos os estudos conduzidos na avaliação do comportamento reológico de pastas, argamassas e concretos geopoliméricos. Também são escassos os estudos que estudem a reologia de geopolímeros com uso de aditivos dispersantes. A presença desses pode afetar a reologia dos geopolímeros e alguns estudos conduzidos por diferentes autores produziram resultados contraditórios, sendo reportados resultados de aumento de fluidez nas misturas e outros resultados de comportamento anômalo devido à instabilidade do aditivo em meio alcalino (BAKHAREV; SANJAYAN; CHENG, 2000, PALACIOS; PUERTAS, 2005, BILIM et al, 2013). Assim, avaliar a reologia dos geopolímeros permite, na prática, produzir um material que tenha melhores características no estado fresco e consequentemente melhor trabalhabilidade.

Diante do exposto, esse trabalho visou ampliar o entendimento sobre o comportamento reológico de pastas de geopolímero produzidas com cinza volante e hidróxido de sódio com presença de aditivos dispersantes, através da avaliação dos principais parâmetros reológicos, a viscosidade plástica e a tensão de escoamento.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

O objetivo principal do presente trabalho foi avaliar a influência dos aditivos dispersantes sobre o comportamento reológico de pastas de geopolímeros produzidos a partir de cinza volante de baixo teor de cálcio e hidróxido de sódio como ativador alcalino.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral são destacados alguns objetivos específicos, elencados a seguir:

- a) Avaliar a fluidez das misturas através do ensaio de mini abatimento (mini-slump) e a existência de segregação entre aditivo e pasta, de maneira complementar.
- b) Determinar os parâmetros reológicos (tensão de escoamento e viscosidade) das pastas usando reometria rotacional.
- c) Determinar a influência dos aditivos no comportamento viscoelástico do geopolímero através de reometria oscilatória.
- d) Avaliar o efeito dos aditivos utilizados na resistência mecânica do material.

## 1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

No próximo capítulo, **capítulo 2**, aborda-se a revisão de literatura realizada contemplando os principais temas que envolvem o presente trabalho, sendo este: geopolímeros, aditivos dispersantes e o estudo da reologia.

No **capítulo 3** é apresentada a metodologia do programa experimental, detalhando como foram produzidas as misturas das pastas de geopolímero e como foi realizada a avaliação do comportamento reológico destas pastas.

Em seguida, o **capítulo 4** aborda os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho de dissertação e as discussões pertinentes.

O **capítulo 5** destina-se às considerações finais e para sugestões para trabalhos futuros, seguido das referências bibliográficas e dos apêndices.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 GEOPOLÍMEROS

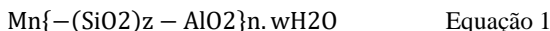
Os geopolímeros surgiram em meados da década de 70, na França, visando o desenvolvimento de um material não combustível e não-inflamável diante das catástrofes ocasionadas por evento de vários incêndios neste período. Os resultados da pesquisa de Joseph Davidovits deram origem a este novo material (DAVIDOVITS, 1991).

A análise de amostras de construções muito antigas mostrou a presença de materiais como calcários caulíníticos e hidróxido de sódio, contendo uma estrutura amorfa composta de aluminossilicatos (DAVIDOVITS, 2002a; DAVIDOVITS, 2002b). Com isso, buscando uma tecnologia a ser usada em polímeros inorgânicos, Davidovits produziu um material cuja síntese depende de um meio altamente alcalino com presença de aluminossilicatos, temperaturas abaixo de 150 °C e um nível de pressão atmosférico, gerando um aglomerante mineral que até então não havia sido trabalhado, considerando a literatura e as patentes da época (DAVIDOVITS, 1991).

Esse processo de síntese gera compostos amorfos a semicristalinos de estrutura tridimensional de materiais aluminossilicatos, que são denominados geopolímeros, polímeros minerais resultantes de uma geossíntese (policondensação). Essa geossíntese se manifesta na natureza em grande abundância e é baseada na habilidade do íon de alumínio induzir mudanças químicas e cristalográficas na estrutura da sílica (DAVIDOVITS, 1999). Como exemplo, pode-se comparar a composição dos geopolímeros aos materiais zeolíticos naturais que possuem sua composição química bastante similar. Porém, os geopolímeros exibem uma estrutura amorfa, enquanto os zeólitos apresentam uma rede cristalina (PALOMO et al., 1999; XU; VAN DEVENTER, 2000).

Tratando-se da terminologia dos geopolímeros baseados em aluminossilicatos, a denominação adotada foi poli(sialato), em que sialato é a abreviação para sílica-óxido-aluminato. A estrutura do sialato consiste numa rede de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados alternadamente pelo compartilhamento de todos os oxigênios. Íons positivos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ , etc) devem estar presentes nos vazios da rede para equilibrar a carga negativa do ânion de alumínio..

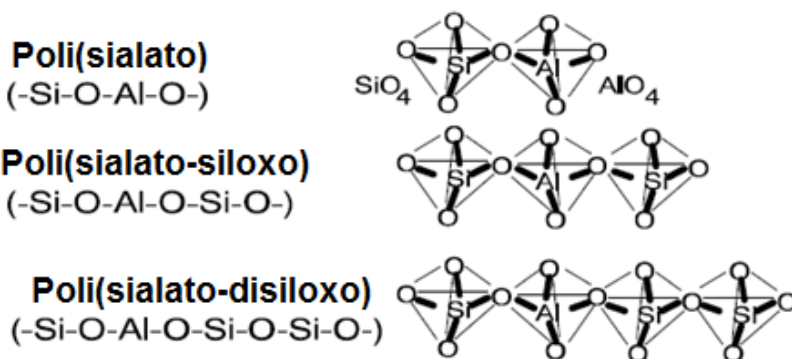
Poli (sialatos) possuem a seguinte fórmula empírica:



Na qual “z” é 1, 2 ou 3, “M” é o cátion do metal alcalino, “n” é o grau de policondensação e “w” é o número de moléculas de água. As estruturas tridimensionais de aluminossilicatos amorfas a semicristalinas podem ser denominadas, de acordo com a relação Si:Al, como mostrado na Figura 1 (DAVIDOVITS, 1991; DAVIDOVITS, 1994; DAVIDOVITS, 1999).

### 2.1.1 Matérias-primas

Figura 1 - Tipos de sialatos



Fonte: Davidovits (1994).

Os geopolímeros dependem basicamente de três componentes para sua obtenção, sendo estes: um material aluminossilicato como argilas calcinadas (argilas caulínicas, argilas lateríticas), rochas vulcânicas, rejeitos de minas e subprodutos industriais (escória de alto forno e cinzas volantes); os reagentes alcalinos usualmente utilizados nas misturas são hidróxidos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (ROH, R(OH)<sub>2</sub>), sais de ácidos fracos (R<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>S, RF), sais de ácidos fortes (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) e sais silicatos do tipo R<sub>2</sub>O(n)SiO<sub>2</sub>, onde R é um íon alcalino como sódio, potássio ou lítio; e por último, a responsável pela dissolução de todos estes componentes, a água. (DAVIDOVITS, 2013; PUERTAS; TORRES-CARRASCO, 2014; TORRES-CARRASCO; PALOMO; PUERTAS, 2014; PALOMO et al, 2014).

Segundo Repette (2010), as fontes de silicatos aluminosos mais utilizadas para produção dos cimentos geopoliméricos são cinzas volantes, escória de alto forno e metacaulim. Entretanto, muitos pesquisadores envolvidos em estudos abordando geopolímeros preferiam utilizar o metacaulim devido a sua alta taxa de dissolução no meio reagente, a sua facilidade de controle da relação Si:Al e a sua coloração branca (GOURLEY, 2003 apud HARDJITO e RANGAN, 2005). Contudo, a produção em massa de concreto utilizando metacaulim seria muito onerosa devido ao custo do material (HARDJITO; RANGAN, 2005). Assim, a utilização das cinzas volantes torna-se uma opção viável já que o emprego deste tipo de resíduo não necessita de qualquer tipo de tratamento térmico, como a calcinação, por exemplo. Entretanto, deve-se atentar caso as cinzas tenham alta variabilidade em suas composições químicas, o que pode dificultar seu emprego.

Em relação aos ativadores alcalinos, esses reagentes desempenham um papel muito importante na dissolução dos óxidos de silício e alumínio. Assim, os reagentes mais comuns que são geralmente utilizados na síntese dos geopolímeros são soluções alcalinas fortes à base de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, silicato de potássio ou silicato de sódio (SWANEPOEL; STRYDOM, 2002; BROUGH; ATKINSON, 2002; SOMNA et al, 2011).

Segundo Davidovits (2013), os geopolímeros não dependem de materiais tóxicos para sua produção, mas precisam de alguns componentes químicos que podem ser perigosos. Logo, esse autor sugere o uso dos chamados reagentes “user-friendly” que não necessitam de material de segurança para seu manuseio e podem ser facilmente usados em aplicações em grandes volumes sem grandes riscos. Exemplos desses reagentes alcalinos são a cal, cimento Portland, entre outros. Os reagentes mais comuns utilizados que são considerados perigosos, como hidróxido de sódio, devem ser manuseados seguindo práticas adequadas de segurança.

A seguir, alguns conceitos relativos as matérias-primas utilizadas para produção dos geopolímeros são abordados mais amplamente buscando um maior entendimento do papel destes materiais no processo de geopolimerização. Para este trabalho foram escolhidos a cinza volante, como fonte de silicatos aluminosos e o hidróxido de sódio, como ativador alcalino. A motivação para escolha destes materiais é esclarecida durante o decorrer deste capítulo.

## 2.1.2 Cinza Volante

Segundo American Concrete Institute **ACI 116R** (2000), cinza volante é definida como resíduo finamente dividido que resulta da combustão do carvão moído que é transportado pelos gases de combustão da área de queima para o sistema de remoção de partículas. As cinzas são removidas por um sistema de coleta de pó, podendo ser de forma mecânica ou através de precipitadores eletrostáticos, antes que esse material seja sujeitado à atmosfera. A cinza volante possui partículas esféricas, mais finas que o cimento Portland e a cal, numa faixa de diâmetro de 1 a 150  $\mu\text{m}$  (HARDJITO; RANGAN, 2005).

A cinza volante tem como sua principal aplicação a utilização em concretos à base de cimento Portland como adição mineral. Suas partículas esféricas contribuem na melhoria da trabalhabilidade das misturas e o tamanho pequeno das partículas também propicia o efeito filer, preenchendo os vazios no concreto, produzindo um concreto mais compacto e durável. Nos geopolímeros, a cinza volante serve como fonte de aluminossilicatos (HARDJITO; RANGAN, 2005).

Os componentes mais abundantes na composição das cinzas volantes são os óxidos de silício, alumínio, ferro e cálcio. Porém, a quantidade de sílica reativa na composição da cinza é um fator importante, pois, a sílica é o principal constituinte da estrutura formada na reação de ativação da cinza. O alto conteúdo de sílica reativa envolve a formação de uma maior quantidade de gel aluminossilicato alcalino, consequentemente uma maior resistência mecânica é gerada no material final (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2003).

Outras características que influenciam a utilização das cinzas volantes como fonte de material para geopolímeros são: o tamanho das partículas, o percentual de material não queimado (agem como partículas inertes, demandando uma relação líquido-sólido maior) e o conteúdo de fase vítrea. Estes fatores dependem do tipo de carvão usado, do grau de pulverização do carvão, do tipo de sistema de coleta, entre outros (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2003; HARDJITO; RANGAN, 2005).

Segundo Fernández-Jimenez e Palomo (2003), as principais características que levam a cinza volante a produzir um material com ótimas propriedades aglomerantes pela ativação alcalina são: perda ao fogo (LOI) inferior a 5%, o conteúdo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  inferior a 10%, baixo conteúdo de  $\text{CaO}$ , o conteúdo de sílica reativa entre 40 e 50% e o tamanho das partículas inferiores a 45  $\mu\text{m}$  num percentual de 80 a 90%.

A escolha das cinzas volantes como matéria-prima para produção de pastas de geopolímeros desenvolvidas neste trabalho é justificada pela disponibilidade local deste resíduo no Estado de Santa Catarina, material gerado no Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda, em Capivari de Baixo-SC. Além disso, como mencionado anteriormente, a cinza volante não necessita de qualquer tratamento térmico para ser utilizada. Finalmente, este trabalho visa continuar o desenvolvimento dos resultados alcançados por Livi (2013) e Cesari (2015), estudos realizados no PPGEC-UFSC, os quais utilizaram a cinza volante como fonte de aluminossilicato na produção de pastas de geopolímero.

### 2.1.3 Hidróxido de Sódio

O hidróxido de sódio é uma substância altamente alcalina, que se apresenta como um sólido branco, higroscópico, inorgânico, solúvel em água e cuja massa molar e o ponto de fusão e ebulição são 40 g/mol, 318 °C e 1390 °C, respectivamente (IFA<sup>1</sup>, 2012 apud LIVI, 2013). Esse material é comumente conhecido como soda cáustica e é disponível comercialmente em forma de flocos, pó ou pérolas (SHI; KRIVENKO; ROY, 2006).

A natureza do ativador alcalino e a disponibilidade de íons hidroxila em solução influenciam as propriedades do geopolímero, como por exemplo, em sua resistência mecânica. Assim que o ativador entra em contato com a fonte de aluminossilicato, os íons de Si e Al são liberados. A liberação desses íons depende da concentração do ativador já que a maior quantidade de íons hidroxila facilita a dissolução dos aluminossilicatos, favorecendo o aumento do grau de polimerização da mistura e uma maior formação do gel aluminossilicato alcalino. (KATZ, 1998; XU; VAN DEVENTER, 2000; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005; HARDJITO; RANGAN, 2005; PHAIR et al., 2003 apud KOMNITSAS; ZAHARAKI, 2007;).

Cheng e Chiu (2003) *apud* Khale e Chaudary (2007) relata que a concentração do ativador alcalino é o fator mais importante para a geopolimerização. Concentrações mais elevadas podem gerar maior resistência mecânica, entretanto, existe um limite para a concentração acima do qual gera perda de resistência, provavelmente pelo excesso de íons do metal alcalino.

<sup>1</sup> INSTITUT FÜR ARBEITSSCHUTZ DER DEUTSCHEN GESETZLICHEN UNFALLVERSICHERUNG, IFA. **GESTIS Substance Database: Sodium Hydroxide**. Sankt Augustin, Germany, p. 19. 2012.

Os trabalhos de Komnitsas e Zaharaki (2007) e Olivia, Sarker e Nikraz (2008) explicam que o tamanho do cátion alcalino também influencia no sistema. O cátion de sódio, por ter tamanho inferior ao cátion de potássio, por exemplo, tem menor grau de condensação. Porém, o cátion de sódio, por ser menor, possui mais facilidade de migrar na rede de gel aluminossilicato. O hidróxido de sódio também aumenta a concentração de  $\text{Na}_2\text{O}$ , o que gera um aumento na resistência do material. Isso ocorre porque a relação  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  é um fator importante na ocorrência da reação. A falta de  $\text{Na}_2\text{O}$  diminui o pH, o que interfere na cinética da polimerização. Esse ponto destaca o hidróxido de sódio como uma boa opção de ativador alcalino. Além disso, esse ativador possui custo relativamente baixo e existe um maior consenso sobre seus efeitos na reação de geopolimerização.

Vale ressaltar também, a influência do ativador e sua concentração na trabalhabilidade das misturas de geopolímero. Chindaprasirt, Chareerat e Sirivivatnanon (2007) estudaram a trabalhabilidade de geopolímeros produzidos a partir de cinza volante com alto teor de cálcio e observaram que a trabalhabilidade do geopolímero dependeu da concentração de  $\text{NaOH}$  e da relação  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ .

Um aumento na concentração de  $\text{NaOH}$  reduziu a fluidez da argamassa geopolimérica estudada. Porém, melhorias na trabalhabilidade da argamassa geopolimérica podem ser alcançadas com a adição de água extra, conseqüentemente reduzindo a concentração, ou uso de aditivo dispersante. Essa influência da concentração do ativador alcalino na trabalhabilidade e no comportamento reológico do geopolímero é uma das questões que serão abordadas no desenvolvimento desse trabalho.

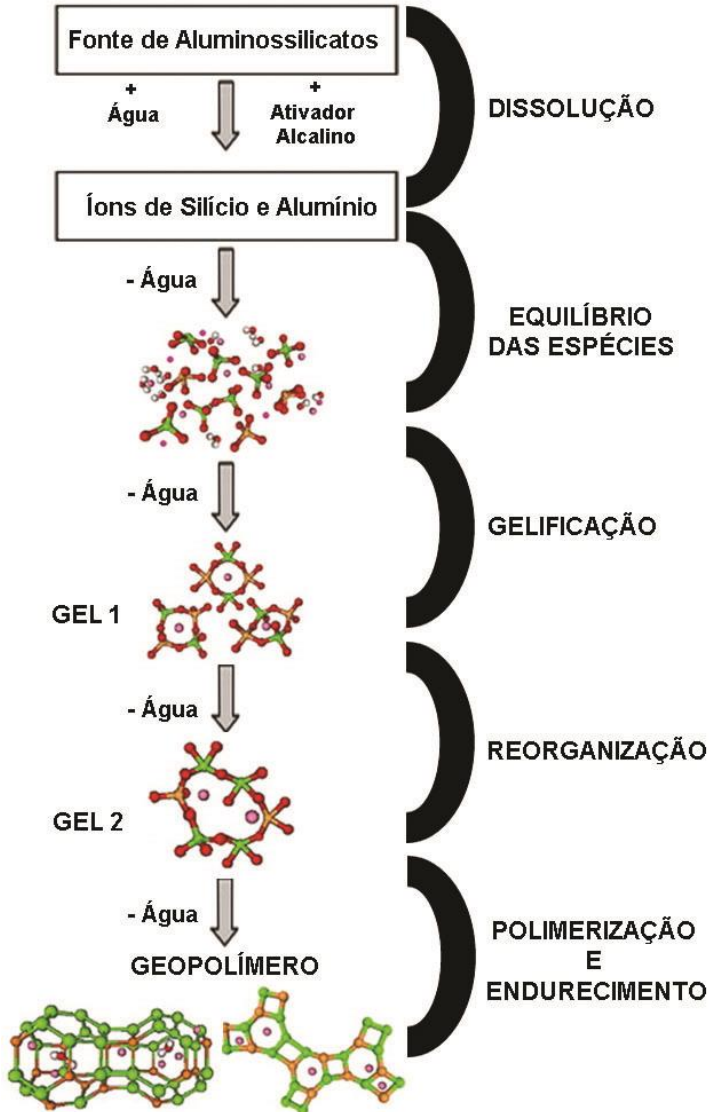
## 2.2 GEOPOLIMERIZAÇÃO

A geopolimerização é o processo baseado na ativação química de materiais inorgânicos. A alta alcalinidade na reação é necessária para promover a dissolução da sílica e alumina, por hidrólise de superfície das partículas. Os átomos de silício e alumínio reagem, em ambiente alcalino, para formar moléculas quimicamente e estruturalmente semelhantes a rochas naturais (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005; DUXSON et al., 2007; KHALE; CHAUNDHARY, 2007).

Vale ressaltar que o mecanismo exato pelo qual o geopolímero se estrutura e começa a apresentar resistência mecânica não é totalmente conhecido. Muitos mecanismos propostos se baseiam em etapas como a dissolução dos sólidos reagentes, transporte das partículas dissolvidas da superfície dos sólidos para uma fase gel, orientação, também reprecipitação (policondensação), por fim, a etapa de endurecimento. Um grande entrave experimental existente é que todas essas etapas se processam simultaneamente, logo é difícil examinar a evolução de cada uma separadamente (DAVIDOVITS, 1999; XU; VAN DEVENTER, 2003).

A Figura 2 ilustra as etapas da geopolimerização, segundo Davidovits (1999), Xu e van Deventer (2003) e Duxson et al. (2007).

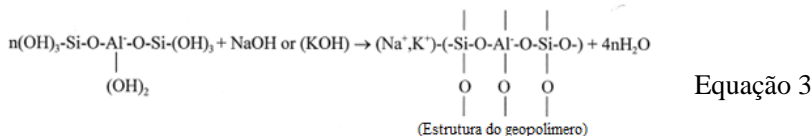
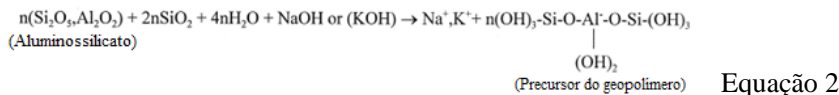
Figura 2 - Modelo conceitual de geopolimerização



Fonte: Adaptado de Duxson (2007)



Todo este processo foi descrito, também, por Davidovits (1991) e organizado em um esquema de reações que são apresentadas nas Equações 2 e 3.



É possível observar nas etapas finais do modelo conceitual na Figura 2 e também as Equações 2 e 3, mais evidente no último termo da Equação 3, que a água não é consumida, mas sim liberada ao longo do desenvolvimento das reações. A geopolimerização difere, portanto, da reação de materiais cimentícios à base de cimento Portland, na qual a água exerce um papel fundamental na hidratação dos grãos de cimento, resultando na posterior formação de C-S-H (silicato de cálcio hidratado).

A água, em uma mistura de geopolímero, não desempenha um papel nas reações químicas que são processadas durante a polimerização, mas sua presença promove a trabalhabilidade no seu manuseio (HARDJITO; RANGAN, 2005). Sendo assim, a água atua apenas como o meio no qual os aluminossilicatos e o ativador alcalino entram em contato, trabalhando na dissolução desses dois materiais. Portanto, controlar a quantidade de água na mistura é um quesito importante a ser considerado, já que seu excesso pode causar efeitos negativos como, por exemplo, a redução da resistência mecânica (KHALE; CHAUNDHARY, 2007).

A influência da água nas misturas pode ser tanto negativa como positiva. Em pequenas quantidades, a água pode promover os estágios de policondensação e endurecimento da mistura, devido ao aumento do poder de ativação. Os silicatos e aluminatos que fazem parte da geopolimerização se dissolvem mais rapidamente o que beneficia o grau de polimerização da reação. Entretanto, se a quantidade de água for muito pequena pode ser notado um efeito negativo, já que o transporte dos reagentes para a região dos sólidos seria dificultado. Assim, algumas partículas de sólidos não receberiam o ativador, baixando o grau de polimerização e também enfraquecendo o material. Um aumento da

viscosidade e uma redução da dispersão da mistura também seriam consequências da escassez de água na mistura geopolimérica (PANIAS; GIANNOPOULOU, 2006; THAKUR; GHOSH, 2009).

Como mencionando anteriormente, a quantidade de água em excesso também pode ser negativa. Quantidades muito elevadas induzem a formação de produtos de reação maiores, diminuindo a superfície específica e gerando a redução da resistência mecânica, devido ao aumento da porosidade no geopolímero (OLIVIA; SARKER; NIKRAZ, 2008).

Mesmo considerando a existência de uma quantidade ideal de água que fique entre os dois extremos apresentados, as misturas geopoliméricas muitas vezes se apresentam como misturas de baixa trabalhabilidade. Esta característica do estado fresco do geopolímero foi observada por diversos autores, como Collins e Sanjayan (1999), Bakharev, Sanjayan e Cheng (2000), Chindaprasirt, Chareerat e Sirivivatnanon (2007) e Rattanasak, Pankhet e Chindaprasirt (2011), os quais relataram uma dificuldade no manuseio das misturas devido à redução da trabalhabilidade e sua pega rápida. Diante desse cenário, uma alternativa para contribuir na solução desses problemas é a utilização de aditivos dispersantes nas misturas.

### 2.3 ADITIVOS DISPERSANTES

Segundo a ASTM (2003), aditivos são definidos como qualquer material que não seja o cimento hidráulico, agregados, água ou fibras, usados como componentes da argamassa ou concreto e que podem ser incorporados antes ou depois do início da mistura dos materiais.

Esses materiais apresentam uma série de vantagens com sua aplicação como, por exemplo: aumentar a fluidez do concreto sem aumentar a relação água/cimento, reduzir a exsudação e segregação, retardar ou acelerar o tempo de pega, acelerar as taxas de desenvolvimento da resistência nas primeiras idades, contribuir na redução do aquecimento devido ao calor de hidratação e aumentar a durabilidade do concreto em condições especiais de exposição.

Dentre os aditivos químicos para concretos e argamassas, existem os chamados redutores de água, os aditivos plastificantes, e também os redutores de água de alto desempenho, os aditivos superplastificantes. Esses aditivos podem ser utilizados para aumentar a resistência mecânica das misturas devido à redução da relação água/cimento proporcionada, entretanto, a principal função desses aditivos é melhorar a trabalhabilidade das misturas pela redução do atrito interno entre as partículas sólidas. Essa redução de atrito é atingida através da dispersão das partículas que é alcançada por meio de diferentes mecanismos, dependendo do tipo de aditivo.

Em aplicações de concreto à base de cimento Portland, os aditivos plastificantes ou redutores de água a uma dosagem de 0.05 a 1% da massa de cimento, reduzem a demanda de água em 6 a 10%. Os principais aditivos desta categoria são os aditivos à base de lignosulfonatos. Os aditivos superplastificantes, em comparação, atingem uma redução de água de 20 a 30% que geralmente pode ser obtida enquanto é mantida uma alta consistência do concreto. Os principais aditivos desta categoria são os aditivos à base de naftaleno formaldeído sulfonado, melamina formaldeído sulfonado e os policarboxilatos e poliacrilatos (RAMACHANDRAN, 1996).

Aditivos à base de lignosulfonatos agem na dispersão das partículas nas misturas de concreto de cimento Portland, melhorando propriedades do material tanto no estado fresco como no estado endurecido. Estes aditivos promovem uma boa manutenção da fluidez das misturas, embora tendam a retardar os tempos de pega do cimento e também incorporar ar à massa de concreto.

Aditivos à base de naftalenos sulfonados atuam bem em misturas de cimento Portland, contudo a manutenção da fluidez pode sofrer influência da temperatura ambiente e do consumo de cimento. Altas dosagens desse tipo de aditivo podem gerar retardo no tempo de pega. Os aditivos à base de condensados de melamina sulfonado também possuem a característica de retardar a pega. Aditivos à base de policarboxilatos ou poliacrilatos são aditivos de alta eficiência e são mais apropriados para aplicações em concretos e argamassas especiais. Esses últimos atuam na dispersão e na defloculação das partículas de cimento, provocando uma melhora significativa na fluidez das misturas durante uma longa duração e sem grande influência no tempo de pega do cimento (MARTIN, 2005; REPETTE, 2005; MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Além disso, todos esses tipos de aditivos dispersantes podem ser utilizados de diferentes formas para determinadas aplicações, porém o desempenho do aditivo está diretamente relacionado como seu modo de ação na mistura, principalmente tratando-se da ação do aditivo na superfície do grão de cimento, o que depende basicamente da formulação química do aditivo (MARTIN, 2005).

Assim como as misturas à base de cimento Portland, os geopolímeros também podem sofrer com problemas de pega rápida e baixa trabalhabilidade. Para melhorar a trabalhabilidade do material pode-se adicionar uma quantidade adicional de água às misturas (CHINDAPRASIRT; CHAREERAT; SIRIVIVATNANON, 2007). Entretanto, esse artifício apresenta um efeito prejudicial, já que atua na alteração da concentração do ativador alcalino, o que pode gerar uma redução da resistência mecânica do geopolímero. Logo, a utilização dos aditivos dispersantes pode ser uma alternativa para esses problemas.

Os aditivos plastificantes e superplastificantes foram projetados para atuar em misturas à base de cimento Portland e apesar dos diferentes tipos de cimento existentes, a ação dos aditivos nas misturas é conhecida e apresenta eficiência em suas aplicações. No entanto, o mesmo cenário não é apresentado quando se trata das misturas geopoliméricas.

O exato mecanismo de ação dos aditivos químicos nos geopolímeros ainda é pouco conhecido e a influência dos aditivos dispersantes nas propriedades reológicas do material fresco ainda é pouco explorada quando comparado aos estudos referentes a misturas à base de cimento Portland. Além disso, existem divergências nos resultados da utilização dos aditivos nas misturas de geopolímeros que variam de acordo com a fonte de aluminossilicatos empregada, o tipo de ativador alcalino e também a base química do próprio ativador.

Muitos aditivos sofrem de instabilidade química devido ao meio altamente alcalino aos quais são submetidos, perdendo assim, o efeito fluidificante buscado no geopolímero. Porém, com o desenvolvimento dos estudos, foram encontrados alguns tipos de aditivos que conseguiram atuar satisfatoriamente nas misturas geopoliméricas, resistindo aos ativadores alcalinos e mantendo sua estrutura química (NEMATOLLAHI; SANJAYAN, 2014b). Nas Tabela 1 e 2 a seguir são apresentados alguns estudos que visaram avaliar a influência dos aditivos dispersantes em misturas de geopolímeros.

Tabela 1 - Resumo das referências de literatura com a utilização de aditivos dispersantes em misturas de geopolímero

<b>Autor</b>	<b>Alumino-ssilicato</b>	<b>Ativador Alcalino</b>	<b>Tipo e Teor de Aditivo</b>	<b>Sistema</b>	<b>Resultados (Estado Fresco)</b>	<b>Resultados (Estado Endurecido)</b>
Bakharev, Sanjayan e Cheng (2000)	Escória de Alto Forno	1) Silicato de Sódio 2) Mistura de Hidróxido de Sódio e Carbonato de Sódio	LS e NS. (0,6 a 1% da massa de escória)	Concreto	Aumento da trabalhabilidade independentemente do tipo de ativador usado, com o aditivo LS. O aditivo NS contribuiu inicialmente para o aumento da fluidez do concreto, mas dez minutos após a incorporação do aditivo houve completa perda de fluidez da mistura.	O aditivo LS causou redução na resistência inicial até os 14 dias, enquanto o aditivo NS causou redução de 25% na resistência aos 28 dias.
Puertas et al (2003)	Escória de Alto Forno e Cinza volante	1) Hidróxido de Sódio 2) Mistura de Silicato de Sódio e Hidróxido de Sódio	CV e CP (2% da massa de escória e de cinza volante)	Pasta e Argamassa	O uso dos aditivos não aumentou a fluidez das pastas de escória ativada. Nas pastas de cinza volante com aditivo CV não houve aumento da fluidez, perdendo trabalhabilidade com o passar do tempo. Com o uso do aditivo CP, as pastas ganharam fluidez no estágio inicial, mas após 60 min apresentaram desempenho similar às pastas de referência.	Não houve alterações significativas na resistência das argamassas como uso dos aditivos, quando comparados às misturas de referência.

Hardjito et al (2004)	Cinza Volante	1) Mistura de Silicato de Sódio e Hidróxido de Sódio	NS. Até 3,5% da massa de cinza volante	Concreto	A incorporação de aditivo redutor de água à base de naftaleno, até aproximadamente 2% da massa de cinza volante, pode melhorar a trabalhabilidade do concreto fresco, sem interferência na resistência à compressão.	De 2% para 3,5% (valor máximo empregado), houve uma redução de 18,5% na resistência à compressão.
Palacios, Banfill e Puertas (2008)	Escória de Alto Forno	Hidróxido de Sódio	NS. (0 a 2% da massa de escória)	Pasta e Argamassa	O aditivo plastificante à base de naftaleno diminuiu drasticamente a tensão de escoamento em pastas e argamassas.	-

Legenda: CV – copolímero vinílico; CP – copolímero poliacrilato; LS – lignosulfonato; MS – melamina sulfonado; NS – naftaleno sulfonado; PC – policarboxilato

Tabela 2 - Resumo das referências de literatura com a utilização de aditivos dispersantes em misturas de geopolímero

<b>Autor</b>	<b>Alumino- silicato</b>	<b>Ativador Alcalino</b>	<b>Tipo e Teor de Aditivo</b>	<b>Sistema</b>	<b>Resultados (Estado Fresco)</b>	<b>Resultados (Estado Endurecido)</b>
Criado et al (2009)	Cinza Volante	Mistura de Silicato de Sódio e Hidróxido de Sódio	LS, MS e PC.(0,8% da massa de cinza volante)	Pasta	O aditivo LS apresentou um comportamento anômalo atribuído à segregação ocorrida nas pastas. O aditivo MS não se mostrou muito efetivo e não teve efeito sobre o espalhamento da mistura. O aditivo PC, apesar de também ser quimicamente instável, manteve algum efeito plastificante, sendo devido ao efeito da repulsão estérica existente nos aditivos de terceira geração, segundo os autores.	-
Kong e Sanjayan (2010)	Cinza Volante	Mistura de Silicato de Sódio e Hidróxido de Potássio	PC (3,3%) e NS (1,2%)	Concreto	A adição dos aditivos químicos influenciou na melhora da trabalhabilidade das misturas muito fracamente.	Entretanto, houve interferência significativa na resistência dos concretos, chegando a 54% de redução comparado ao concreto de referência.

Laskar e Bhattachar- jee (2012)	Cinza Volante	Mistura de Silicato de Sódio e Hidróxido de Sódio	LS e PC (0 a 1,5% de aditivo)	Concreto	O plastificante e superplastificante melhoraram a trabalhabilidade do concreto para concentrações molares de NaOH de até 4M. O aditivo LS se mostrou mais eficiente que o aditivo PC, entretanto, a adição do aditivo LS gerou segregação no concreto para dosagens acima de 1,5% da massa de cinza. Acima de 4M, os aditivos geraram efeitos adversos no “slump” e nos parâmetros reológicos das misturas, contudo, o LS ainda apresentou melhor performance que o aditivo PC	-
Nematollahi e Sanjayan (2014a)	Cinza Volante	1) Hidróxido de Sódio (apenas usado com aditivo NS) 2) Mistura de Silicato de Sódio e Hidróxido de Sódio	6 tipos. 3 PC, 2 NS e 1 MS. (1% de teor de aditivo)	Pasta	O uso do aditivo NS promoveu um aumento do espalhamento de 136% nessas misturas comparados às pastas de referência. Nas demais misturas, houve melhorias no espalhamento das misturas com exceção da pasta com aditivo MS, com redução de 3%. Os aditivos PC foram os que se mostraram mais efetivos, resultando no aumento de espalhamento na faixa de 39 a 45%, comparado às pastas de referência	-

Legenda: CV – copolímero vinílico; CP – copolímero poliacrilato; LS – lignosulfonato; MS – melanina sulfonado; NS – naftaleno sulfonado; PC – policarboxilato



Além dos autores citados nas Tabelas 1 e 2, para a presente pesquisa, utilizou-se como referência local, o estudo de Cesari (2015), o qual consistiu em uma Dissertação de Mestrado produzida no PPGEC/UFSC e utilizou cinza volante e hidróxido de sódio, como ativador. Assim como, dois tipos de aditivo (LS e PC, teor de 0 a 1,2%), com foco no estudo do espalhamento e na resistência mecânica de pastas de geopolímero.

Cesari (2015) observou que houve um maior espalhamento, em ensaios de mini-slump, com o aumento do teor de aditivo LS. O aditivo PC apresentou comportamento oposto. Para resistência mecânica, o aditivo LS reduziu de forma significativa a resistência à compressão tanto a 1 dia quanto aos 28 dias. Já para o aditivo PC, percebeu-se uma tendência de acréscimo da resistência inicial, além da melhoria em alguns casos para resistência aos 28 dias.

Muitos estudos na literatura, incluso alguns dos quais foram aqui apresentados, relatam a instabilidade química que os aditivos podem sofrer nas misturas geopoliméricas devido ao meio de alta alcalinidade. Palacios e Puertas (2005) investigaram a estabilidade química de cinco tipos de aditivos sendo esses: dois aditivos à base de policarboxilatos, copolímero vinílico, melanina sulfonado e naftaleno sulfonado, através da análise por espectrometria de infravermelho.

Os aditivos foram submetidos a três tipos de ativadores alcalinos: hidróxido de cálcio (pH 12.40), hidróxido de sódio (pH 13,6) e silicato de sódio (pH 13,4). Os aditivos sujeitos à solução de hidróxido de cálcio não sofreram alterações em suas estruturas químicas, o que justifica o bom desempenho desses em misturas à base de cimento Portland. Em um meio de alta alcalinidade apresentado com os outros dois tipos de ativadores (pH 13-13.6), os aditivos sofreram mudanças estruturais.

Diante do apresentado, é possível observar que existe uma grande variabilidade nos resultados encontrados na literatura os quais variam de acordo com os tipos de fontes de aluminossilicatos, de ativadores alcalinos e dos aditivos dispersantes utilizados, que podem sofrer mudanças estruturais, como visto anteriormente.

Desta forma, o estudo da reologia das misturas geopoliméricas se mostra uma alternativa muito eficiente para avaliar a influência dos aditivos químicos em geopolímeros, já que pesquisas nesse âmbito permitem caracterizar com precisão o comportamento do material no estado fresco.

## 2.4 REOLOGIA

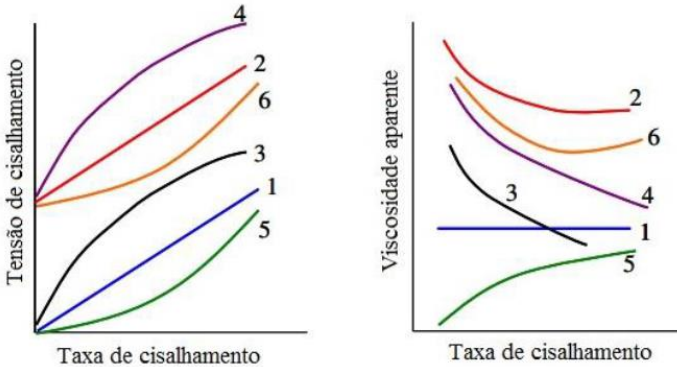
Os materiais cimentícios são amplamente utilizados em diversas aplicações, principalmente na construção civil. Para que esses materiais atinjam seu estado final, eles devem passar por um estado fresco, onde as misturas apresentam plasticidade durante um determinado período. As principais propriedades ligadas a esse estado fresco são a trabalhabilidade, as propriedades reológicas, a tixotropia, a perda de abatimento, o tempo de pega, a segregação e exsudação na mistura. Assim, muitas questões práticas da aplicação dessas misturas, como bombeamento, espalhamento, moldagem ou compactação estão ligadas diretamente ao seu comportamento reológico (KOVLER; ROUSSEL, 2011).

Devido a uma abordagem cada vez mais científica acerca do estudo reológico ao longo das últimas décadas, tem se tornado possível prever propriedades das misturas no estado fresco, assim como dosar e selecionar os materiais para atender o desempenho desejado (BANFILL, 2006).

Segundo Banfill (2003), a reologia é ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria, considerando as relações entre tensão, deformação, taxa de deformação e tempo. O comportamento dos fluidos pode ser definido por duas grandezas básicas: a viscosidade e a tensão de escoamento. A viscosidade é promovida pelo atrito interno entre as partículas e tida como a relação de proporcionalidade entre a taxa e tensão de cisalhamento impostas ao fluido, e a tensão de escoamento pode ser definida como a tensão mínima para que seja iniciado o escoamento do fluido (ROMANO; CARDOSO; PILEGGI, 2011). A caracterização reológica consiste basicamente em aplicar tensões e deformações controladas nos fluidos a serem estudados.

A Figura 3 apresenta as curvas de diversos comportamentos reológicos, independentes do tempo.

Figura 3 - Curvas que descrevem o comportamento reológico de fluidos: (1) newtoniano; (2) binghamiano; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante; (6) dilatante com tensão de escoamento



Fonte: Adaptado de Hackley, Ferraris (2001) apud Carlesso (2015).

O fluido newtoniano é caracterizado pelo comportamento mais simples, onde a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional a taxa de cisalhamento, esta relação é caracterizada pela viscosidade que é constante para diferentes taxas de cisalhamento e não apresenta variação temporal. Os fluidos newtonianos não apresentam tensão inicial de cisalhamento, como pode ser notado na Equação 4, na qual  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa);  $\mu$  a viscosidade (Pa.s); e  $\dot{\gamma}$  a taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ).

$$\tau = \mu(\dot{\gamma}) \quad \text{Equação 4}$$

O fluido de Bingham apresenta uma tensão de cisalhamento inicial, além da relação de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento aplicada e a taxa de cisalhamento, conforme Equação 5, em que:  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa);  $\tau_0$  é a tensão de escoamento (Pa);  $\dot{\gamma}$  a taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ); e  $\eta_{\infty}$  a viscosidade plástica de Bingham (Pa.s).

$$\tau = \tau_0 + \eta_{\infty}(\dot{\gamma}) \quad \text{Equação 5}$$

Os fluidos pseudoplásticos são aqueles nos quais o aumento da taxa de cisalhamento ocasiona uma redução progressiva da viscosidade. Os fluidos dilatantes, opostamente aos pseudoplásticos, apresentam o aumento progressivo da viscosidade do fluido diante do aumento da tensão de cisalhamento aplicada.

Outro modelo que é bastante utilizado na avaliação da reologia de materiais cimentícios é o modelo de Herschel-Bulkley, em que os fluidos apresentam um comportamento seguindo a lei de potência com a tensão de cisalhamento inicial existente, como é mostrado na Equação 6, na qual  $k$  é o índice de consistência (Pa.s<sup>n</sup>); e  $n$  o índice de comportamento (adimensional).

$$\tau = \tau_0 + k (\dot{\gamma})^n \quad \text{Equação 6}$$

O comportamento reológico de pastas de cimento em estado fresco pode ser considerado bastante complexo, já que depende de vários fatores de diferente natureza, tais como: fatores físicos (razão água-cimento, forma e tamanho do grão, etc.), fatores químicos e mineralógicos (composição do cimento, modificações da estrutura no processo de hidratação, etc.), condições de mistura (tipo do misturador, tempo de mistura, etc.), condições das medidas (instrumentos de medida, procedimentos, etc.) e a presença de aditivos (PAPO; PIANI, 2004).

O mesmo pode acontecer com as misturas de geopolímero, já que existem alguns fatores que podem modificar a reologia das misturas como, por exemplo, a relação líquido-sólido, a concentração e a natureza dos ativadores alcalinos, assim como a presença ou não de aditivos dispersantes na mistura.

Koehler e Fowler (2003) agruparam os métodos de caracterização reológica obtidos pelo National Institute of Standards and Technology (NIST) (FERRARIS et al., 2001; BROWER; FERRARIS, 2003). As categorias foram divididas segundo o tipo de fluxo produzido durante o ensaio, podendo esse ser classificado em teste de fluxo livre, fluxo confinado, de vibração e de cisalhamento sob fluxo rotacional. Os reômetros rotacionais aplicam conceitos tradicionais de reometria aos materiais cimentícios enquanto os demais métodos visam simular as condições de fluxo (KOEHLER; FOWLER, 2003).

Testes como o do Funil V (fluxo confinado) ou o abatimento do tronco de cone (fluxo livre) apenas caracterizam o fluxo sob uma única condição de tensão ou taxa de cisalhamento, esses tipos de testes são chamados monoponto. Banfill (2006) relata que esse tipo de teste é inadequado para fluidos complexos, pois não importa se o tratamento dos dados é bem elaborado, sempre o resultado obtido retratará apenas uma indicação de viscosidade aparente do fluido a uma determinada tensão de cisalhamento.

A avaliação do comportamento reológico de fluidos e suspensões é melhor realizada através de técnicas multiponto, utilizando diferentes taxas e tensões de cisalhamento. Essas técnicas possibilitam que sejam

identificados os parâmetros reológicos fundamentais, como tensão de escoamento e viscosidade (ROMANO; CARDOSO; PILEGGI, 2011).

Neste trabalho, os testes utilizados na avaliação do comportamento reológico das misturas de geopolímero foram focados em reometria rotacional, possibilitando ampliar o entendimento acerca do tema e comparar com os estudos existentes.

### **2.4.1 Reometria rotacional**

A reometria rotacional possibilita o estudo dos parâmetros reológicos, viscosidade e tensão de escoamento, por meio de uma análise que considera esses parâmetros em função de variáveis como tempo e temperatura. Com apenas um ensaio é possível realizar a caracterização reológica do material estudado e adequar o mesmo à aplicação desejada. A reometria rotacional possibilita o entendimento detalhado da influência de cada componente sobre o comportamento reológico dos materiais cimentícios no estado fresco.

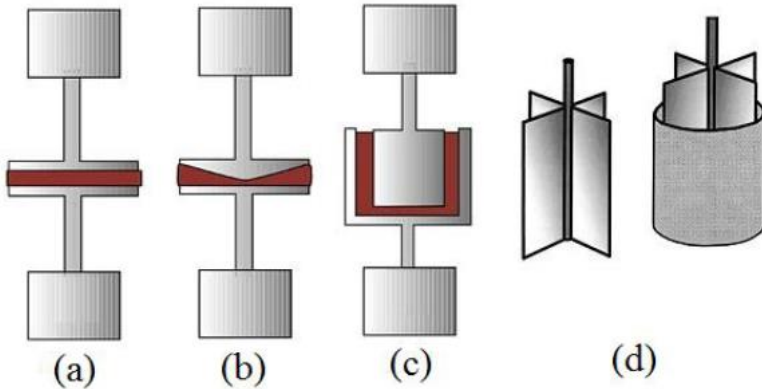
Os reômetros utilizados atualmente consistem basicamente em dois tipos de funcionamento: (i) reômetros que operam com o controle do torque aplicado ao fluido, que é associado proporcionalmente à tensão de cisalhamento, sendo medido o cisalhamento resultante; (ii) reômetros que controlam o cisalhamento aplicado ao fluido, sendo medida a força necessária para determinada tensão de cisalhamento imposta.

“Reômetros de torque são indicados para avaliações em que as solicitações de tensão controlam o fluxo do material, enquanto os equipamentos de cisalhamento são mais indicados para avaliações do comportamento reológico em diversas taxas de fluxo” (ROMANO; CARDOSO; PILEGGI, 2011, p. 466).

Um exemplo de reômetro é o Haake Mars III. Esse equipamento possui um recipiente na parte inferior para dispor o material a ser analisado, esse recipiente ajuda na fixação da geometria escolhida. Sua parte superior do equipamento contém uma mesa móvel em que a haste é fixada a um conjunto de molas calibradas que fazem a leitura do torque.

A haste pode ser substituída por diferentes geometrias para a avaliação do comportamento reológico do fluido. As geometrias mais utilizadas para materiais cimentícios são mostradas na Figura 4 a seguir.

Figura 4 – Tipo de geometrias mais utilizadas (a) placas paralelas de superfície lisa ou ranhurada; (b) placas paralelas com placa superior cônica; (c) cilindros concêntricos; e (d) cilindro concêntrico aletado (vane)



Fonte: Carlesso (2015)

Ao iniciar o ensaio, a mesa desce para que a haste permaneça em contato com a amostra. O movimento rotacional da haste força o fluido a escoar e a resistência imposta por este fluido, devido a sua viscosidade, resulta em um torque que se contrapõe ao torque aplicado pelo equipamento.

Esse torque causado pelo material é transferido pelo sistema de molas e seu valor é registrado. Parâmetros como tempo total de duração do teste, velocidade máxima de rotação e o período de leitura dos parâmetros reológicos podem ser controlados pelo operador. Uma curva de escoamento pode ser obtida através da realização de medidas sucessivas de tensão de cisalhamento para diferentes taxas.

### 2.4.2 Reometria oscilatória

Os ensaios oscilatórios são bem apropriados para avaliar a estruturação de misturas tixotrópicas após um pré-cisalhamento, pois as amplitudes de tensão são muito pequenas e as frequências são médias, o que permite que as moléculas se conectem novamente (SCHRAMM, 2006). Segundo Poulesquen, Frizon e Lambertin (2011), é possível avaliar as reações do processo de geopolimerização pela observação das propriedades viscoelásticas do geopolímero usando os testes oscilatórios no regime de viscoelasticidade linear. A influência dos aditivos na estruturação da mistura de geopolímero também poderia ser observada nesse contexto.

O ensaio oscilatório baseia-se na aplicação de uma deformação ou tensão senoidal sobre a amostra ensaiada. A deformação é atribuída com uma amplitude  $\gamma_0$  e com uma velocidade angular  $\omega$ , como descrita na Equação 7. A tensão resultante é medida em função da amplitude de tensão, da velocidade angular  $\omega$  e o ângulo de fase  $\delta$  entre a tensão e a deformação, como descrito na Equação 8.

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega.t) \quad \text{Equação 7}$$

$$\tau = \tau_0 \text{sen}(\omega.t + \delta) \quad \text{Equação 8}$$

É possível relacionar a tensão e a deformação, introduzindo o termo módulo complexo  $G^*$  o que é definido como:

$$|G^*| = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \quad \text{Equação 9}$$

$G^*$  representa a resistência total de uma substância sujeita a uma deformação. Esse módulo complexo pode ser definido como um número complexo como descrito a seguir:

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{Equação 10}$$

Nesta equação são:

$$G' = G^* \cos \delta = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (\text{módulo elástico}) \quad \text{Equação 11}$$

$$G'' = G^* \sin \delta = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (\text{módulo viscoso}) \quad \text{Equação 12}$$

$G'$  caracteriza a rigidez da amostra, indicando como a energia de tensão é armazenada durante o teste e pode ser recuperada quando a tensão é liberada. Essa é a energia despendida na deformação de um sólido elástico.  $G''$  caracteriza a resistência ao escoamento da amostra ao fluxo. Essa energia despendida para induzir o fluxo é irreversivelmente perdida, sendo dissipada como calor de cisalhamento (BARNES et al, 1993; KHOURY, 2003; SCHRAMM, 2006).

Um material viscoelástico vai apresentar uma resposta entre um sólido Hookeano de resposta puramente elástica ( $G' = G^*$  e  $G'' = 0$ ,  $\delta = 0^\circ$ ), e um líquido Newtoniano de resposta puramente viscosa, ( $G' = 0$  e  $G'' = G^*$ ,  $\delta = 90^\circ$ ). Diante dos valores obtidos é possível avaliar o comportamento do material. Uma vez que a componente elástica ( $G'$ ) for superior à componente viscosa ( $G''$ ), o material terá comportamento de um sólido viscoelástico. Logo, quando essa relação for contrária o material irá apresentar o comportamento de um líquido viscoelástico (SCHRAMM, 2006).

Assim, observar a evolução do módulo de armazenamento durante um ensaio oscilatório é uma boa opção para avaliar as reações no processo de geopolimerização. Entretanto, para que seja possível avaliar a viscoelasticidade de suspensões é preciso garantir que as medidas das propriedades reológicas sejam realizadas dentro da faixa de regime elástico linear, no qual o módulo elástico é independente da deformação aplicada. Dentro dessa faixa, inferior à deformação crítica, é possível garantir que a estrutura do material não seja alterada (SCHULTZ, 1991; SCHULTZ e STRUBLE, 1993; NACHBAUR et al, 2001).

Os trabalhos de Poulesquen, Frizon e Lambertin (2011) e Favier et al (2013) utilizaram ensaios oscilatórios em misturas de geopolímeros. Esses trabalhos utilizaram metacaulim como material precursor e conseguiram relacionar o desenvolvimento das reações químicas no processo de geopolimerização com os módulos elástico e viscoso, considerando também a variação de parâmetros como diferentes tipos de ativadores e variação na temperatura. Os trabalhos que utilizam a técnica de reometria oscilatória com misturas de geopolímeros são bastante escassos, portanto as duas referências citadas serviram de base para utilizar essa ferramenta e ampliar o entendimento da estruturação das misturas estudadas, sendo com ou sem a incorporação de aditivos.



### 2.4.3 Comportamento reológico de misturas geopoliméricas

O comportamento reológico de produtos baseados em cimento Portland comum tem sido estudado amplamente, com objetivo principal de determinar e prever as características no estado fresco e endurecido de pastas, argamassas e concretos. Contudo, a reologia dos geopolímeros tem sido muito menos estudada. Segundo Palomo et al (2005) e Puertas et al (2014), apesar dos avanços que foram realizados no entendimento das propriedades do estado endurecido dos geopolímeros, a escassez de estudos que consideram a reologia desse material impede seu desenvolvimento tecnológico.

A partir dos estudos encontrados na literatura é possível perceber que a influência no comportamento reológico de misturas geopoliméricas pode se processar através de vários fatores como: a relação líquido-sólido, que está ligada à concentração molar da solução ativadora; a reologia das misturas também pode depender da relação  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ; a natureza do ativador alcalino; assim como, a presença ou não de aditivos dispersantes na mistura de geopolímero (PALACIOS; BANFILL; PUERTAS, 2008; CRIADO et al, 2009; PUERTAS et al, 2014; ROMAGNOLI et al, 2014).

A seguir na Tabela 3 são apresentadas, em resumo, algumas pesquisas que abordam o estudo da reologia de misturas geopoliméricas e, mais especificamente, como o comportamento reológico desse material pode ser influenciado pelos aditivos e outros fatores.

Tabela 3 - Estudos com foco em reologia de geopolímeros

Autor	Materiais Usados	Tipo e Teor de Aditivo	Pré-Cisalhamento	Ciclo de Cisalhamento	Observações	Resultados
Palomo et al (2005)	Cinza Volante (4 Fontes diferentes). Hidróxido de Sódio	-	2 min a 50 s <sup>-1</sup> . Próximos ciclos com 5 min.	0 a 10 s <sup>-1</sup> 10 a 200 s <sup>-1</sup> 200 a 0 s <sup>-1</sup> em 5 s Em 20 passos iguais	O ciclo foi repetido gerando 4 ou 5 curvas de fluxo.	A relação líquido-sólido e concentração do ativador alcalino influenciaram diretamente na tensão de escoamento e na viscosidade. Maior concentração e maior fração de sólidos apresentaram valores mais altos de viscosidade e tensão de escoamento.
Palacios, Banfill e Puertas (2008)	Escória de Alto Forno. 1) Mistura de Silicato de Sódio e Hidróxido de Sódio 2) Hidróxido de Sódio	PC, MS, CV e RR. De 0 a 2% (para massa de escória)	2 min a 200 s <sup>-1</sup> .	1 a 10 s <sup>-1</sup> (1 min). 10 a 200 s <sup>-1</sup> (1 min). 200 a 50 s <sup>-1</sup> (1 min)	O próximo ciclo começou em 200 s <sup>-1</sup> . Testes realizados 5,10,15,20 e 25 min depois da mistura.	O modelo de Herschel-Bulkley melhor ajustou os resultados das misturas com silicato de sódio, enquanto as misturas produzidas com NaOH melhor ajustaram o modelo de Bingham. Nas misturas com adição de aditivo, a maior redução na tensão de escoamento foi encontrada na mistura que utilizou NaOH com ativador e aditivo NS. Os aditivos não alteram a viscosidade plástica das pastas que se manteve constante.

Criado et al (2009)	Cinza Volante . Combinação de Silicato de Sódio e Hidróxido de Sódio	LS, MS e PC. (0,8% da massa de cinza volante)	-	1 min em 50, 100, 150, 200, 250 rpm. 1 min em 200, 150, 100 e 50 rpm	-	O aditivo LS gerou segregação nas pastas não possível estudar precisamente seu efeito na reologia da pasta. O aditivo MS produziu uma redução inicial na viscosidade e na tensão de escoamento da pasta que apenas permanece por um curto período. O aditivo PC resultou nas misturas uma redução na viscosidade e tensão de escoamento, assim como um aumento no espalhamento da pasta.
Romagnoli et al (2012)	Metacaulim. Combinação de Silicato de Sódio e Hidróxido de Sódio	PS (0,1 e 0,2% da massa de metacaulim)	-	0 a 300 s <sup>-1</sup> e 300 a 0 s <sup>-1</sup> em 300 s. Fim do ciclo com 10 s em 0 s <sup>-1</sup>	Fim do ciclo com 10 s em 0 s <sup>-1</sup>	A relação líquido-sólido apareceu como o parâmetro mais importante, influenciando tanto na viscosidade quanto na tensão de escoamento das misturas, onde esses parâmetros cresciam com o aumento do conteúdo de sólidos. A incorporação de aditivo PA teve um efeito pouco significativo dentre os fatores estudados.

Legenda: CV – copolímero vinílico; CP – copolímero poliácrlato; LS – lignosulfonato; MS – melanina sulfonado; NS – naftaleno sulfonado; PC – policarboxilato; PS – poliácrlato de sódio (em pó)

Autor	Materiais Usados	Tipo e Teor de Aditivo	Pré-Cisalhamento	Ciclo de Cisalhamento	Observações	Resultados
Puertas et al (2014)	Escória de Alto Forno. 1) Hidróxido de Sódio 2) Mistura de Hidróxido e Carbonato de Sódio 3) Silicato de Sódio	-	2 min a 100 s <sup>-1</sup> .	0 a 10 s <sup>-1</sup> (1 min). 10 a 100 s <sup>-1</sup> (1 min). 100 a 50 s <sup>-1</sup> (1 min). 50 a 0 s <sup>-1</sup> (1 min).	Ciclo repetido por 6 vezes com intervalo de 5 min entre ciclos	As pastas ativadas com NaOH se ajustaram melhor ao modelo de Bingham. As pastas ativas com silicato se ajustaram melhor ao modelo de Herschel-Bulkley. O aumento da concentração das ativadores induziu um aumento na viscosidade e na tensão de escoamento, devido ao aumento da concentração de íons hidroxila e carbonatos que favorecem a dissolução da escória e uma maior formação de produtos do processo de policondensação.
Romagno li et al (2014)	Cinza Volante. Combinação de Silicato de Sódio e Hidróxido de Sódio	PS (0,1 e 0,2% da massa de metacaulim)	1 min a 100 s <sup>-1</sup> . Seguido de 60 s de descanso	0 a 400 Pa. 100 pontos medidos	-	Todas as amostras puderam ser melhor ajustadas pelo modelo de Herschel-Bulkley. A fração de sólidos foi o fator mais influente na viscosidade aparente. O tipo do dispersante usado teve efeito moderado na reologia do sistema

estudado, em particular na tensão de escoamento.

---

Xie e Kayali (2016)	2 Tipos de Cinza Volante (Baixo e Alto Teor de Ca). Mistura de Hidróxido de Sódio e Silicato de Sódio	PC e NS. (Até 2% da massa de cinza volante)	-	0.1 a 20 s <sup>-1</sup> e 0.1 a 20 s <sup>-1</sup> em 10 min.	-	Foi notado melhor efeito do aditivo PC nas misturas de cinza com alto teor de cálcio, devido a forte ligação entre os cátions de cálcio e cadeia longa de moléculas aniônicas do aditivo. O mesmo resultado não ocorreu para cinza volante com baixo teor de cálcio. O aditivo NS apresentou resultados similares para os tipos de cinza usados. A redução apresentada na tensão de escoamento e na viscosidade não suficiente para um benefício na trabalhabilidade.
---------------------	---	---	---	--	---	---

---

Legenda: NS – naftaleno sulfonado; PC – policarboxilato; PS – poliacrilato de sódio

Através dos estudos apresentados é possível constatar que a reologia do material geopolimérico é afetada por diversos fatores. A natureza do ativador alcalino pode afetar o comportamento reológico devido a maior liberação de íons que promovem a formação dos produtos de polimerização ou mesmo devido à viscosidade do próprio ativador que consequentemente afeta a viscosidade plástica da mistura geopolimérica, como no uso de soluções de silicato de sódio.

A concentração desses ativadores também influencia diretamente na reologia desse material, gerando aumento na tensão de escoamento das misturas. A presença de aditivos dispersantes é outro fator que tem influência sobre o comportamento reológico dos geopolímeros, entretanto, essa influência só é significativa para determinadas combinações de ativadores e fontes de aluminossilicatos, gerando o efeito desejado de redução da tensão de escoamento e da viscosidade das misturas.

Portanto, o presente trabalho buscou expandir o entendimento existente considerando a avaliação do comportamento reológico de pastas de geopolímero produzidas com cinza volante e NaOH com a presença de aditivos dispersantes.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos que foram utilizados no desenvolvimento do programa experimental visando cumprir os objetivos propostos neste trabalho, os quais foram definidos com intuito de continuar os estudos desenvolvidos no PPGEC/UFSC na área de geopolímeros, mais especificamente geopolímeros à base de cinza volante e hidróxido de sódio.

Para a presente pesquisa foram adotados os mesmos parâmetros de dosagem e materiais utilizados por Cesari (2015). Para avaliação do comportamento reológico dos geopolímeros foram usados procedimentos encontrados em trabalhos que abordaram a reologia de geopolímeros da literatura.

Os geopolímeros estudados foram produzidos a partir de composições baseadas em cinza volante como fonte de aluminossilicatos e o hidróxido de sódio como ativador químico, além de água para dissolução do ativador em meio aquoso.

Foram produzidas misturas de geopolímero variando-se a concentração molar da solução ativadora (M), a relação mássica entre a solução ativadora e a cinza volante (S), o tipo e o teor de aditivo dispersante empregado. Os fatores citados foram variados da seguinte forma:

- Relação molar entre o hidróxido de sódio e a água (M): 8M e 12M;

- Relação mássica entre a solução ativadora e a cinza volante (S): 0,50; 0,55; 0,60;

- Aditivo dispersante: policarboxilato (PC), lignosulfonato de sódio (LS) e naftaleno sulfonato de sódio (NS);

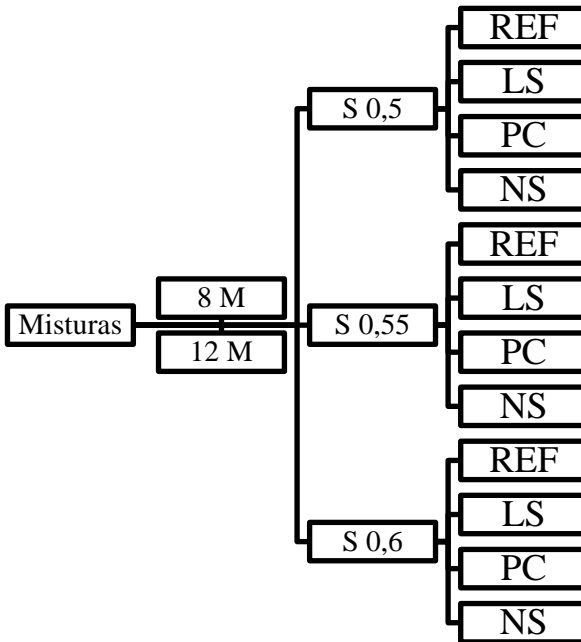
- Teor de aditivo dispersante: os teores de aditivos utilizados nas pastas de geopolímeros foram adotados a partir do teste de saturação do aditivo, previamente realizado, através do ensaio de espalhamento (mini-slump).

Após a definição dos teores de aditivos, o espalhamento das misturas foi determinado através dos ensaios de mini abatimento de tronco de cone (mini-slump) podendo avaliar a fluidez do material no seu estado fresco.

Posteriormente, foram realizados os ensaios de reologia utilizando reometria rotacional buscando avaliar o comportamento reológico das misturas ensaiadas. Para determinar, no reômetro, a geometria utilizada que melhor descrevia o comportamento reológico do material, foram realizados ensaios com diferentes geometrias, sendo estas: placas paralelas com superfícies lisas e placas paralelas com superfícies ranhuradas. Estas são geometrias disponíveis no reômetro utilizado nos ensaios de reologia, os quais serão aprofundados posteriormente neste Capítulo.

Na Figura 5, o esquema apresentado agrega as misturas que foram produzidas no programa experimental inicial deste trabalho. Na primeira coluna de dados se destacam as concentrações molares da solução ativadora (8 M e 12 M) e na segunda coluna estão as relações mássicas entre solução ativadora/cinza volante (S 0,5; S 0,55 e S 0,60). A terceira, mostra o tipo de aditivo utilizado (LS – lignosulfonato de sódio, PC – policarboxilato de sódio ou NS – naftaleno sulfonado), considerando também as misturas de referência (REF).

Figura 5 - Apresentação das misturas de geopolímero no programa experimental





## 3.1 MATERIAIS

### 3.1.1 Cinza Volante

Como fonte de aluminossilicato foi utilizada a cinza volante oriunda da Central Termoelétrica de Jorge Lacerda, fornecida pela empresa Tractebel Energia. Essa cinza possui granulometria superior à granulometria encontrada na literatura. Assim, procedeu-se a moagem da cinza com intuito de aproximar o tamanho das partículas aos valores mais utilizados para aplicação em geopolímeros.

A moagem da cinza volante foi feita em moinho de bolas AMEF, modelo AMBI 480 X 400 contendo 120 bolas de aço de 29,7 mm de diâmetro e 1310 g de massa unitária, em conjunto com 150 bolas de 19,2 mm e 360 g. A moagem foi realizada em lotes de 6 kg de cinza volante. Cada lote de cinza foi moído em cinco ciclos de 90 minutos, com processo similar ao descrito por Cesari (2015).

Para caracterizar a cinza volante utilizada no programa experimental foi realizada a determinação da granulometria das partículas, utilizando granulômetro a laser da marca CILAS, modelo 1064, por via úmida.

Com intuito de complementar a caracterização do material também serão apresentados nos resultados os ensaios de fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios X (DRX) realizados por Livi (2013). A composição química da cinza volante foi determinada por meio de FRX com um analisador Philips Analytical PW 2400. A difração de raios-X foi realizada em um aparelho da marca Rigaku, modelo mini Flex II, do departamento de Física da UFSC, utilizando tubo de cobre (comprimento de onda  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), intervalo de análise de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  e  $90^\circ$ , passo de  $0,05^\circ$  e tempo de 1s.

### 3.1.2 Hidróxido de Sódio

Como ativador alcalino utilizou-se o hidróxido de sódio em escamas da marca Unipar Carbocloro. As características físico-químicas do material são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Características físico-químicas do hidróxido de sódio

<b>CARACTERÍSTICA</b>	<b>RESULTADO</b>
Alcalinidade total	97,5%
Carbonatos (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	< 0,60%
Cloretos (NaCl)	< 0,03%
Ferro (Fe)	< 6,0 ppm
Massa específica	2,13 g/cm <sup>3</sup>

Soluções de concentrações molares de 8M e 12M foram preparadas com água destilada, sempre com 24h de antecedência ao uso devido à liberação de calor da reação. A massa de hidróxido de sódio necessária para cada solução foi determinada a partir da Equação 13, onde [NaOH] é a concentração molar da solução de hidróxido de sódio (M ou mol/L), m é a massa de soluto (g), M a massa molecular do soluto (40 g/mol) e V o volume do balão volumétrico (500 mL).

$$[\text{NaOH}] = \frac{m}{M \times V} \quad \text{Equação 13}$$

### 3.1.3 Aditivos dispersantes

Foram utilizados três tipos de aditivos dispersantes: aditivo à base de lignossulfonato de sódio (LS), aditivo à base de policarboxilato de sódio (PC) e aditivo à base de naftaleno sulfonado de sódio (NS). Os aditivos utilizados foram o MIRA™ RT 118 (LS), ADVA™ CAST 585 (PC) e o (LS) da marca GRACE Construction Products e foram fornecidos pelo fabricante. Algumas características são descritas na Tabela 5.

Tabela 5 – Descrição dos aditivos dispersantes utilizados no programa experimental

CARACTERÍSTICA	MIRA™ RT 118 (LS)	ADVA™ CAST 585 (PC)	DARACEM 19 (NS)
Classificação (ABNT NBR 11768:2011)	Redutor de água/Plastifi- cante PR/PA/PN	Superplasti- ficante SPII	Superplastificante SP-I R/ SP-I A/ SP-I N
Aspecto	Líquido	Líquido	Líquido
Cor	Marrom escuro	Amarelo claro a âmbar	Marrom escuro
Massa específica	1,185 g/cm <sup>3</sup>	1,060 g/cm <sup>3</sup>	1,21 g/cm <sup>3</sup>

O teor de aditivo máximo utilizado por Cesari (2015) foi de 1,2% da massa de cinza volante, contudo, muitos autores trabalharam com valores superiores a esse limite para que houvesse real influência do aditivo nas misturas. Assim, teores superiores ao limite citado também foram estudados e determinados através da verificação do teor de saturação dos aditivos nas misturas geopoliméricas. A realização do teste de saturação do aditivo dispersante é melhor descrita posteriormente neste capítulo.

### 3.2 PROPORCIONAMENTO E PREPARO DAS MISTURAS

Determinada a relação mássica entre solução e cinza volante a ser utilizada (0,5; 0,55 e 0,6), calculou-se a massa de cinza volante necessária para o volume de pasta a ser aplicado para cada ensaio realizado, sendo esses: espalhamento, reometria rotacional e resistência à compressão. Inicialmente, a massa de cinza volante foi calculada usando as Equações 14 e 15, deixando a Equação 15 em função da massa de cinza.

$$S = \frac{m_{SA}}{m_{CV}} \quad \text{Equação 14}$$

$$V_{pasta} = \frac{m_{CV}}{d_{CV}} + \frac{m_{SA}}{d_{SA}} \quad \text{Equação 15}$$

Onde  $m_{SA}$  é a massa da solução ativadora (g),  $m_{CV}$  a massa de cinza volante (g),  $d_{SA}$  a massa específica da solução ativadora ( $g/cm^3$ ) e  $d_{CV}$  a massa específica da cinza volante ( $g/cm^3$ ). A partir da massa de cinza para o dado volume de pasta, calculou-se a massa de solução ativadora necessária através da Equação 16.

$$m_{SA} = S * m_{CV} \quad \text{Equação 16}$$

A massa de aditivo utilizado em cada mistura foi relativa à massa de cinza volante presente na mesma. Na prática, para se otimizar a pesagem dos materiais, foi fixada a massa de cinza volante em valores redondos, por exemplo 100 gramas, de forma que o volume final de pasta atendesse à utilização nos ensaios mantendo uma sobra de 15% de material.

A Tabela 6 exibe as razões molares entre os óxidos nas misturas de geopolímero produzidas. As misturas de 12 M e relação S 0,5 e 0,55 não foram produzidas, pois não apresentaram trabalhabilidade em testes prévios, o mesmo comportamento foi percebido por Cesari (2015).

Tabela 6 - Relação de óxidos das misturas de geopolímero produzidas

C. Molar	Relação S	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O
8M	0,5		0,15	0,99	13,57
	0,55	4,75	0,17	1,09	13,60
	0,6		0,18	1,18	13,62
12M	0,6	4,75	0,25	1,18	9,14

O procedimento de preparo das misturas foi realizado conforme os trabalhos de Livi (2013) e Cesari (2015). Os materiais para a pasta de geopolímero foram pesados em balança devidamente calibrada e mantidos em sala com temperatura e umidade do ar controladas até o momento do preparo da mistura.

A mistura dos materiais foi feita em um misturador mecânico com haste do tipo cawles da marca TEDEMIX, modelo ML-03, potência de 0,75 HP a uma frequência de 25 Hz, equivalente a 1500 rpm.

O processo de mistura consistiu nas seguintes etapas:

- a) Em um recipiente para mistura colocou-se a quantidade de solução ativadora necessária para produção da pasta.
- b) Iniciando a mistura, foi adicionada aos poucos a massa de cinza volante determinada e misturado por 2 minutos, buscando homogeneizar a pasta.
- c) Pausa de 1 minuto para raspar as paredes do recipiente e adicionar o aditivo.
- d) Mistura de 2 minutos para incorporar a cinza desprendida das paredes do recipiente e o aditivo quando adicionado, completando 5 minutos de ciclo de mistura.

### 3.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SATURAÇÃO DE ADITIVO

Foram obtidos oito pontos na curva espalhamento (mini-slump) x teor de aditivo, variando de 0,5 a 4% de teor de aditivo em intervalos de 0,5%. O valor de 4,0% foi o teor máximo utilizado no trabalho de Hardjito e Rangan (2005) e o mais alto teor encontrado nos trabalhos consultados na revisão teórica do presente trabalho.

Ensaio foram realizados a uma temperatura de  $20 \pm 2$  °C e após definir o teor de saturação, foram adotados teores de aditivo que permitissem retratar uma tendência de comportamento da influência desse material na pasta de geopolímero.

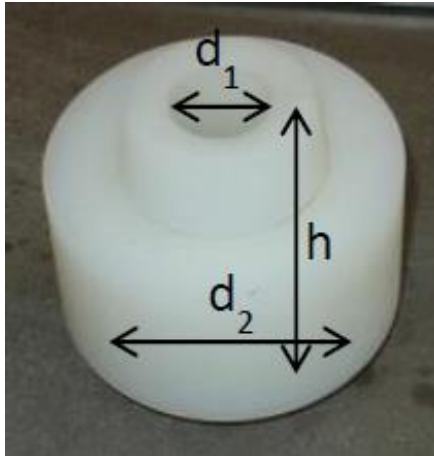
### 3.4 DETERMINAÇÃO DO ESPALHAMENTO

O espalhamento das misturas de geopolímeros foi medido por meio do ensaio de mini-slump ou mini abatimento. O método do mini abatimento é uma adaptação do método descrito por Kantro (1980) (apud MONTE, 2008), sendo similar ao ensaio de abatimento realizado em misturas de cimento Portland.

Os ensaios foram realizados utilizando um molde cilíndrico de interior cônico invertido cujas dimensões são: diâmetros de 19 mm (d1) e 38 mm (d2) e altura (h) de 57 mm, como mostrado na Figura 6.

Basicamente, o ensaio consiste em preencher o molde cilíndrico apoiado em uma superfície plana. Ao completar com a pasta, remove-se o molde permitindo que a pasta possa fluir sobre a superfície. Após 1 minuto para estabilização da pasta, mediu-se dois diâmetros perpendiculares utilizando um paquímetro. O valor médio foi calculado e apresentado nos resultados de espalhamento.

Figura 6 - Molde cilíndrico de interior côncavo



Fonte: Cesari (2015)

Esse método permite observar qualquer segregação que possa existir no material como também observar a ocorrência de exsudação na mistura. Uma grande vantagem deste método é utilizar uma pequena quantidade de material e conseguir avaliar as características citadas.

O ensaio foi repetido a cada 30 minutos durante uma hora para cada mistura com o objetivo de avaliar a manutenção do espalhamento. Antes de cada ensaio foi feita uma homogeneização manual da mistura utilizando espátula.

Avaliar a manutenção do espalhamento das misturas é um ponto importante, já que permite determinar o comportamento do material ao longo do tempo. Considerando que numa aplicação prática o uso do material não se faz de forma imediata, conhecer como o material se comporta ao longo do tempo torna-se muito relevante.

### 3.5 DETERMINAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO

Os ensaios de reometria foram realizados em um reômetro rotacional, da marca Thermo Scientific, modelo Haake Mars III, com torque máximo de 200 N.mm e velocidade de rotação máxima de 1500 rpm, conforme a Figura 7, localizado no Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil – NANOTEC/ UFSC.

Algumas das pastas foram testadas com diferentes geometrias, com intuito de identificar qual era a mais adequada para a avaliação do comportamento reológico. Carlesso (2015) trabalhou a reologia de pastas de cimento Portland, usando o mesmo reômetro citado anteriormente, e determinou que a melhor geometria para descrever o comportamento reológico das pastas utilizando o mesmo reômetro foi a de placas paralelas com superfície ranhurada.

Esta opção permitiu evitar o deslizamento das amostras na superfície das placas. Em outras geometrias as pastas eram desestruturadas pela geometria não sendo possível, em muitos casos, captar as variações da tensão de cisalhamento com o aumento da taxa de cisalhamento. Após os testes realizados, a geometria que apresentou resultados satisfatórios foi a de placas paralelas com superfície ranhurada, já que esta geometria não apresentou o deslizamento da mistura como na geometria de superfície lisa.

Figura 7 – (a) Reômetro rotacional Haake Mars III (b) placas paralelas: geometria utilizada na reologia das pastas



(a)



(b)

Fonte: Carlesso (2015)

Pesquisas abordando o estudo da reologia de geopolímeros apresentadas na revisão teórica utilizaram várias fontes de aluminossilicatos, além da cinza volante, e diante do exposto foi possível verificar que existia uma grande variedade na metodologia dos ciclos de cisalhamento para avaliar o comportamento reológico das pastas geopoliméricas. Desta forma, foram realizados testes prévios para determinar qual método de ciclo de cisalhamento forneceria melhores resultados.

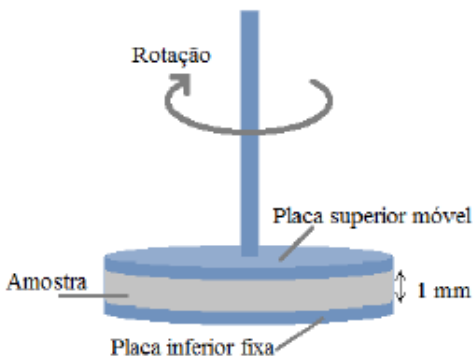
Após a realização dos testes iniciais foi determinada a metodologia que a seguir para o ensaio de reometria. Este procedimento foi implementado no software RheoWin Job Manager, programa próprio do reômetro utilizado para configurar as rotinas de ensaio e é apresentado a seguir:

- a) Primeiramente foi estabelecido um pré-cisalhamento com duração de 120 s a uma taxa de  $100 \text{ s}^{-1}$ . O objetivo de aplicar o pré-cisalhamento antes de cada ensaio é assegurar a todas amostras um estado de referência de tensões e deformações, conforme Favier et al (2013).
- b) O primeiro trecho da curva ascendente compreendeu entre  $0,05$  a  $10 \text{ s}^{-1}$  com 20 segundos para aquisição de cada ponto. O tempo de espera de 20 segundos foi usado para atingir a estabilidade na tensão aplicada na amostra. Foram obtidos 10 pontos no trecho com distribuição logarítmica para que a concentração dos pontos fosse próxima ao zero visando melhor resultado na obtenção da tensão de escoamento.
- c) O segundo trecho da curva ascendente compreendeu entre 10 a  $100 \text{ s}^{-1}$  com 20 segundos para aquisição de cada ponto.
- d) A curva descendente foi dividida tal como a curva ascendente.

Definidos os ciclos de cisalhamento, esses foram realizados em tempos pré-definidos de 5, 30 e 60 minutos (após o primeiro contato da cinza com a solução ativadora), utilizando-se uma amostra para cada tempo. O volume aplicado foi de aproximadamente 1,5 ml de pasta para o ensaio na geometria utilizada e o “gap” do reômetro foi de 1 mm. Um esquema é ilustrado pela Figura 8.



Figura 8 - Ilustração esquemática da geometria utilizada para o ensaio de reologia - placas paralelas



Fonte: Carlesso (2015)

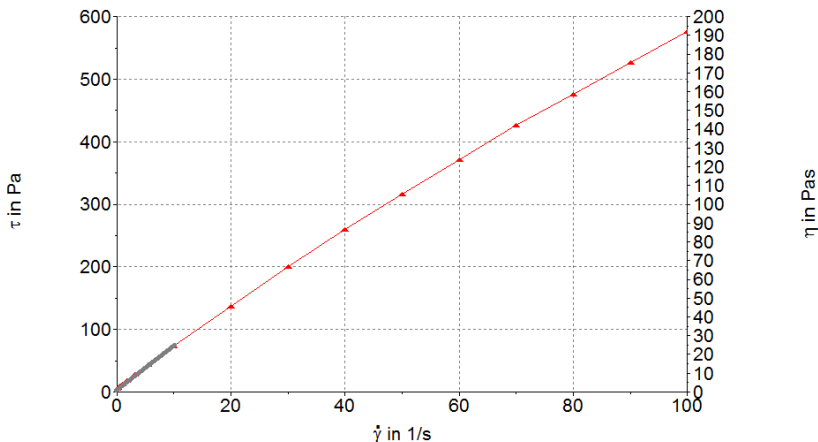
Em todas as medições, a viscosidade plástica e a tensão de escoamento foram obtidas a partir da curva descendente, pois, em termos práticos, esses valores são mais relevantes já que consideram o material em escoamento, principalmente, se tratando da tensão de escoamento. A tensão de escoamento dinâmica, obtida pela curva descendente, representa a tensão a qual o fluido para de fluir após cisalhamento, como, por exemplo, um concreto submetido a um processo de bombeamento.

As medidas foram feitas em temperatura de  $23,0 \pm 0,2^\circ \text{C}$ , controladas através de um banho termostático acoplado ao equipamento. O modelo utilizado para determinar os parâmetros reológicos matematicamente foi o modelo de Herschel-Bulkley, já que este modelo se ajustou melhor às curvas de fluxo obtidas, como alguns estudos na literatura também demonstraram. Foi realizado um teste prévio de repetibilidade dos ensaios de reometria e foi garantida uma variação inferior a 5%, assim foram realizados um ensaio por amostra.

Desta forma, a tensão de escoamento foi calculada a partir da regressão da curva pelo modelo de Herschel-Bulkley considerando o segundo trecho da curva descendente, como na Figura 9, a fim de se aproximar do valor de tensão mais preciso, através da Equação 17. ~

$$\tau = \tau_0 + k (\dot{\gamma})^n \quad \text{Equação 17}$$

Figura 9 - Exemplo de curva de fluxo para determinação da tensão de escoamento. Faixa de taxa de cisalhamento em destaque



A partir do valor de tensão de escoamento fixado, determinaram-se os parâmetros  $K$  e  $n$  considerando toda a curva descendente, empregando novamente a regressão no modelo de Herschel-Bulkley. A viscosidade foi calculada utilizando os valores dos parâmetros obtidos seguindo a equação proposta por De Larrard, Ferraris e Sedran (1998), mostrada na Equação 18.

$$\mu' = \frac{3K}{n+2} \gamma_{max}^{n-1} \quad \text{Equação 18}$$

O valor de  $\dot{\gamma}_{max}$  (taxa máxima de cisalhamento alcançada durante o ensaio de reologia) foi de  $100 \text{ s}^{-1}$ . Foram produzidas no total 117 curvas de fluxo através das quais foi possível identificar a influência dos fatores estudados como a concentração molar da solução ativadora, a relação mássica de solução e cinza volante, o tipo e o teor de aditivo, sendo todos estes estudados ao longo do tempo (5, 30 e 60 min de mistura).

## 3.6 ENSAIOS COMPLEMENTARES DE REOLOGIA

### 3.6.1 Reometria oscilatória

Visando estudar a possível estruturação (gelificação) causada pelos aditivos nas pastas de geopolímero foram realizados ensaios de reometria oscilatória. Inicialmente, foi determinada, através de um teste de varredura de tensão, qual seria a faixa de regime elástico linear do material, no qual o módulo elástico independe da deformação aplicada. Foram usadas misturas de 8M S0,55, pois era possível trabalhar com a mistura de referência e o efeito do aditivo não era minimizado como em misturas com relação líquido-sólido mais alta.

A varredura de tensão seguiu os seguintes passos:

- a) Como foi utilizado um volume de amostra muito reduzido optou-se pela mistura manual, seguindo o mesmo tempo de mistura já mencionado para demais pastas. Esta etapa foi realizada com a amostra de referência.
- b) Pré-cisalhamento inicial de 3 min a  $100 \text{ s}^{-1}$ , com o objetivo de assegurar à amostra um estado de referência de tensões e deformações e também para desestruturar o material já que era desejado medir a possível recuperação da estrutura gel formada pela influência dos aditivos
- c) Varredura de tensão, com variação de 0,2 a 2 Pa no modo de tensão controlada (CS Mode), com frequência de 1 Hz. A faixa dos valores de tensão utilizados foi determinada através de alguns testes prévios. O teste foi realizado três vezes para confirmar o valor da deformação crítica ( $\gamma_c$ ), valor que caracteriza o fim do regime elástico linear.

Determinada a faixa de regime elástico linear, através da deformação crítica ( $\gamma_c$ ) obtida pela varredura de tensão, procedeu-se uma varredura de tempo para verificar a estruturação da mistura ao longo do tempo. A qual consistiu nos seguintes passos:

- a) Pré-cisalhamento inicial de 3 min a  $100 \text{ s}^{-1}$ .
- b) Varredura de tempo, no modo de deformação controlada (CD Mode), com frequência de 1 Hz e 50% da deformação crítica por um período de 5400 s, o valor de frequência foi baseado no trabalho de Favier et al (2013). Foram ensaiadas misturas com 2% de teor de aditivo para os três aditivos usados e também uma mistura de referência. Todos os ensaios de reometria oscilatória foram realizados a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

O desenvolvimento do módulo elástico ( $G'$ ) e o módulo viscoso ( $G''$ ) foram analisados durante o período de ensaio para os diferentes tipos de aditivos.

### **3.6.2 Reologia da solução ativadora**

Com objetivo de avaliar a influência do meio alcalino nos aditivos utilizados no estudo (LS, PC e NS), foram realizados ensaios de reometria rotacional com misturas de 8M e S0,55 retirando-se a cinza volante do sistema, possibilitando analisar apenas a interação solução ativadora-aditivo. Para estes ensaios foi utilizada a geometria de cilindros coaxiais que permite avaliar a reologia de líquidos. Os seguintes passos foram realizados para esse ensaio:

- a) Em um béquer misturou-se a quantidade de solução ativadora e aditivo mantendo a relação S0,55. Foram usados 2 e 3% de teor de aditivo. Esses teores foram escolhidos por serem os mais elevados utilizados no trabalho e porque esperava-se que fosse mais evidente a interação solução-aditivo.
- b) A solução e os aditivos foram misturados utilizando um agitador magnético por 5 min.

- c) Foram utilizados 3,5g da mistura para o ensaio e o mesmo ciclo de cisalhamento aplicado para as misturas de geopolímero, que foram descritas no item 3.5. Todos os ensaios foram realizados a 25 °C. Foram feitos ensaios em duplicatas para verificar se existia variação significativa e confirmar o resultado obtido.

### 3.7 DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA

O objetivo principal de avaliar a resistência mecânica das misturas geopoliméricas foi determinar a influência de altos teores de aditivo, considerando que esses teores de aditivo podem causar efeitos negativos na resistência à compressão do material, conforme o exposto no trabalho de Hardjito et al (2004). Contudo, é necessário deixar claro que o material produzido foi inicialmente idealizado para uma função não estrutural.

#### 3.7.1 Moldagem dos corpos de prova e cura térmica

Anteriormente à confecção das misturas e à moldagem dos corpos de prova, foi realizada uma preparação dos moldes, protegendo sua superfície com uma folha de PVC rígido. Esse processo é importante, pois facilita o desmolde, além de minimizar a ocorrência de possíveis traumas gerados durante a retirada dos corpos de prova dos moldes. Foram usados moldes prismáticos de 4x4x16 cm, pois a sua desmoldagem era mais fácil, e misturas de 8M e relação S0,55 para esta etapa.

O procedimento de moldagem baseou-se em prescrições da NBR 13279/2005 e nos trabalhos estudados contendo resistência mecânica de geopolímeros como tema. Realizada a preparação dos moldes, as pastas de geopolímero foram dispostas nos moldes em duas camadas e foi realizada uma vibração da mistura em mesa vibratória por 10 segundos, com o intuito de diminuir a porosidade nos corpos de prova.

A cura térmica dos corpos de prova foi processada em estufa microprocessada de secagem por um período de 22 horas a 65° C, conforme os resultados expostos por Livi (2013) como melhor período e temperatura de cura para obter um desempenho mecânico ótimo.

Terminado o período de cura, as portas da estufa foram mantidas abertas ainda com os moldes no seu interior visando evitar falhas nos corpos de prova geradas por diferença abrupta de temperatura. Uma hora após o término do período de cura térmica, os moldes contendo os corpos de prova foram retirados da estufa e estes foram desmoldados.

### **3.7.2 Ensaio de resistência à compressão**

Após o período de cura térmica, os corpos de prova ficaram sujeitos a temperatura ambiente do laboratório (25-30°C, umidade de 70%) até a idade de 7 dias para que fosse realizado o rompimento dos corpos de prova. Foram utilizadas as metades dos corpos de prova prismáticos que tinham sido previamente rompidos à flexão. Os resultados de resistência não são apresentados, pois não eram foco do trabalho.

Na a realização de todos os ensaios de resistência à compressão utilizou-se a prensa de sistema hidráulico da marca SOLOTEST, com capacidade máxima de 196 kN para o ensaio de compressão do Laboratório de Materiais e Construção Civil – LMCC/UFSC.

As velocidades de carga utilizadas para todos os ensaios de resistência à compressão foi de  $500 \pm 50$  N/s, conforme NBR 13279/2005. Seis corpos de prova foram ensaiados para cada mistura de geopolímero produzida, número mínimo para que o erro fosse inferior a 15%.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, apresenta-se a caracterização da cinza volante utilizada nesta pesquisa. O resultado do teste de saturação do aditivo é apresentado posteriormente. Este ensaio governou a determinação de quais teores foram utilizados no programa experimental deste trabalho. Logo em sequência, os resultados de determinação de espalhamento e sua manutenção são apresentados em gráficos e discutidos. Estes resultados foram agrupados de acordo com os fatores de dosagem estudados. Os resultados da determinação do espalhamento não foram submetidos a tratamentos estatísticos, uma vez que não existe repetição no ensaio.

Já os resultados de determinação do comportamento reológico foram agrupados de diversas maneiras, possibilitando a avaliação dos fatores: a concentração molar da solução ativadora, a relação mássica entre cinza volante e solução, o tipo de aditivo e o teor de aditivo empregado. Estes resultados serão apresentados em forma de gráfico e avaliados para cada uma das variáveis citadas.

Procurou-se estabelecer uma comparação de tendência com os resultados de espalhamento dos autores citados no item 2.2.3, mas principalmente com Bakharev, Sanjayan e Cheng (2000), Criado et al. (2009), Laskar e Bhattacharjee (2012), Nematollahi e Sanjayan (2014a). Já no caso da resistência à compressão a comparação pode ser feita com os resultados de Hardijito et al (2004), Palacios e Puertas (2005), Kong e Sanjayan (2010) e Nematollahi e Sanjayan (2014a). Entretanto, é importante mencionar que os trabalhos citados acima utilizaram diferentes fontes de aluminossilicatos, diferentes tipos de ativadores e até mesmo diferentes metodologias para o estudo da reologia dos materiais analisados.

Os resultados de resistência à compressão com as idades de 7 dias, que tiveram objetivo de avaliar a influência do aditivo na resistência mecânica do material, foram submetidos, com 95% de confiabilidade, a uma análise de variância (ANOVA) para verificação de diferenças significativas entre as amostras e à comparação múltipla de médias pelo teste de Tukey com o emprego do software PAST. A fim de otimizar a leitura os resultados das análises estatísticas estão apresentados no APÊNDICE III deste trabalho.

#### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CINZA VOLANTE

Com objetivo de diminuir a granulometria da cinza volante utilizada foi realizado um processo de moagem, como especificado na metodologia deste trabalho. As distribuições granulométricas das cinzas não moída e após o processo de moagem são mostradas nas Figura 10 e 11.

Figura 10 - Distribuição das porcentagens retidas: cinza volante não moída

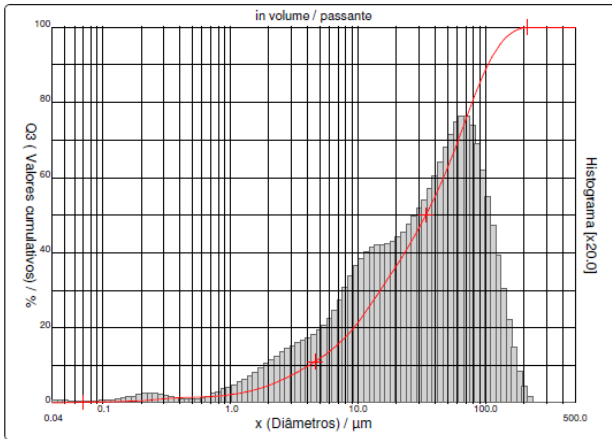
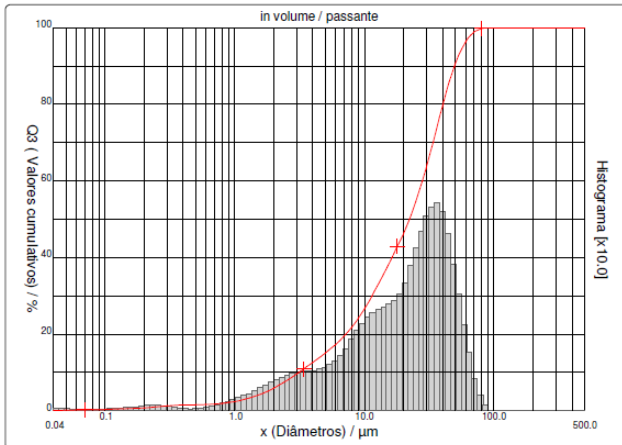


Figura 11 - Distribuição das porcentagens retidas: cinza volante moída





Uma comparação entre a cinza utilizada neste trabalho e em outras pesquisas é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 - Características físicas da cinza volante usada em outros trabalhos

<b>IDENTIFICAÇÃO</b>	<b>MASSA ESPECÍFICA (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>DIÂMETRO (µm)</b>
<b>Termoelétrica Jorge Lacerda (Não Moída)</b>	2,36	90% < 104,54 50% < 33,94
<b>Termoelétrica Jorge Lacerda (Moída)</b>	2,36	90% < 49,51 50% < 22,28
Hardjito e Rangan (2005)	1,58	80% < 46,67
Fernández-Jiménez e Palomo (2005)	-	90% < 45,00 50% < 10,00
Panias, Giannopolou e Perraki (2007)	-	50% < 75,00
Criado et al. (2007)	-	90% < 45,00
Diaz-Loya, Allouche e Vaidya (2011)	-	90% < 81,26 80% < 78,56 50% < 64,96

Fonte: Adaptado de Livi (2013)

Obteve-se uma redução no diâmetro médio das partículas (D50) que passou de 45,54 µm para 24,63 µm. Desta forma, a granulometria da cinza aproximou-se aos valores apresentados nos trabalhos mostrados na Tabela 4. A massa específica da cinza volante foi determinada por Livi (2013) e apresentou um valor igual a 2,36 g/cm<sup>3</sup>. Este valor foi determinado através do método de picnometria, conforme prescrito na ABNT NBR 6508:1984.

A composição química da cinza volante empregada neste trabalho é mostrada na Tabela 8 e foi determinada no trabalho de Livi (2013) por meio de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) com um analisador Philips Analytical PW 2400.

Tabela 8 - Composição química da cinza volante

<b>CINZA</b>	
<b>ELEMENTO</b>	<b>VOLANTE (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	64,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2
K <sub>2</sub> O	2,0
CO <sub>2</sub> *	1,5
CaO	1,4
TiO <sub>2</sub>	1,4
MgO	0,6
Na <sub>2</sub> O	0,2
SO <sub>3</sub>	0,2

\* O teor de CO<sub>2</sub> representa o valor da perda ao fogo (L.O.I.) à temperatura de 1000° C.

Fonte: Livi (2013).

A reatividade da cinza pode ser analisada através da soma dos óxidos reativos presentes na cinza volante (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). O percentual total dos óxidos reativos na cinza chega a 89,2%. Segundo Fernández-Jiménez e Palomo (2003), este valor caracteriza o material como tendo boa reatividade. Ainda segundo estes autores, os teores de CO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são adequados para a ativação alcalina, devendo estes serem inferiores a 5 e 10%, respectivamente. Contudo, o teor de sílica mostra-se superior à faixa recomendada pelos autores (entre 40 e 50%). O teor de óxido de cálcio apresentou-se baixo (1,40%), o que é um ponto positivo, já que segundo Hardjito e Rangan (2005), o excesso de cálcio pode influenciar negativamente no processo de policondensação. De acordo com a ASTM, a cinza utilizada seria classificada como classe F, um cinza de baixo teor de cálcio.

Através das medidas de difração de raios X (DRX) foi possível realizar análise qualitativa e quantitativa das fases cristalinas, realizada por Livi(2013). Essa autora utilizou uma estimativa visual para a separação da fase cristalina e amorfa. Os resultados foram de 31% para fase cristalina e 69% de fase amorfa. O percentual da fase amorfa influencia diretamente na reatividade da cinza.

Nas Figura 12 e 13 são apresentados os padrões difratométricos com a separação das fases cristalina e amorfa e com a identificação das fases, respectivamente. Assim, mesmo que tenha sido apresentado que o total de óxidos reativos é de 89,2%, é possível afirmar que não existe a reatividade total desses óxidos, considerando a parcela da fase cristalina na cinza volante utilizada como precursor do geopolímero.

Figura 12 – Difratoograma da cinza volante com a separação das fases cristalina e amorfa

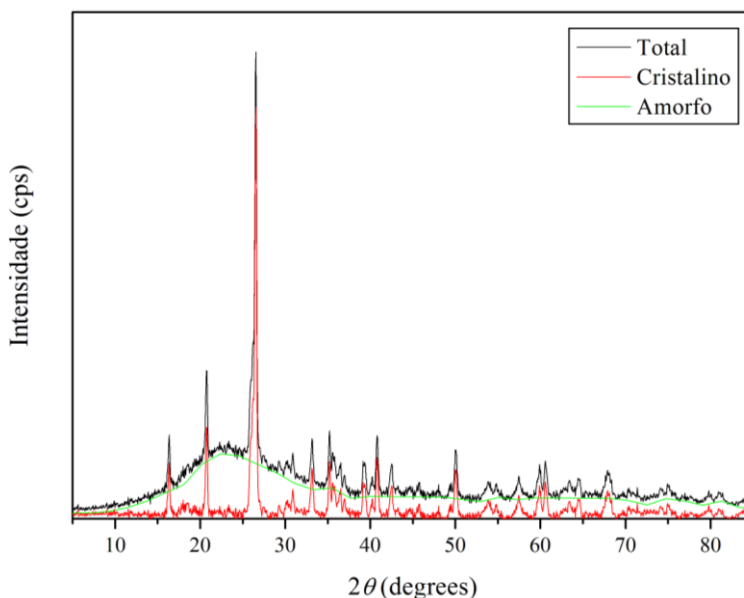
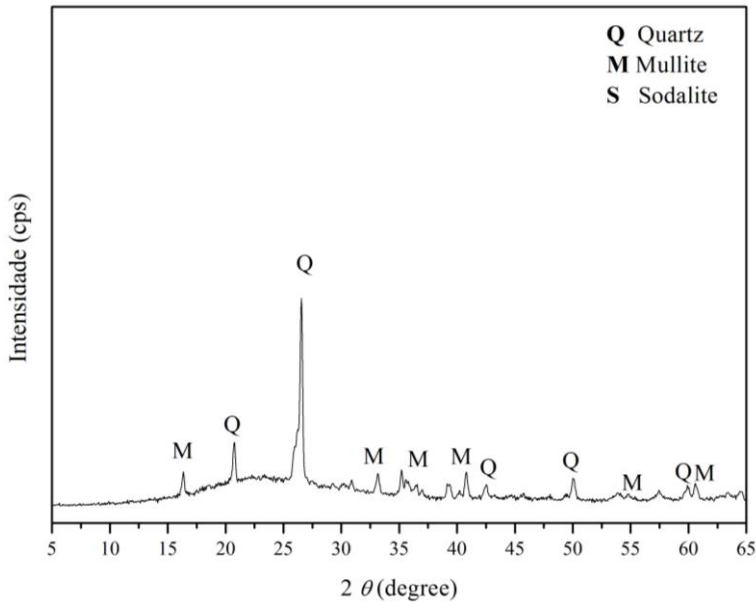


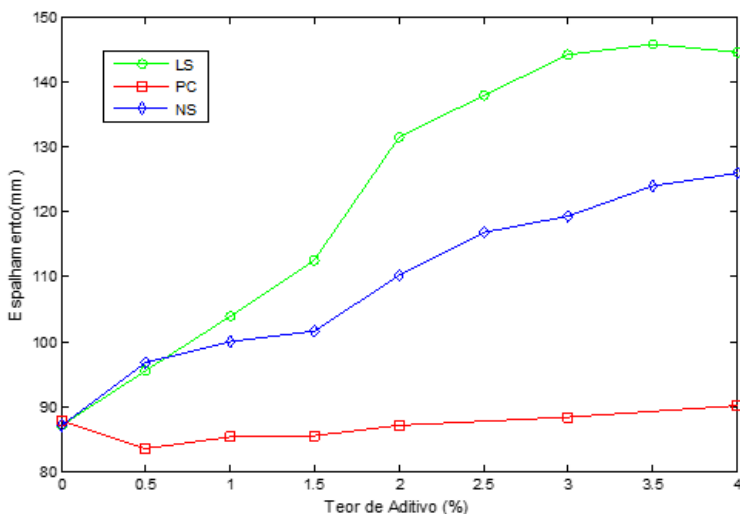
Figura 13 - Difratoograma da cinza volante com a identificação das fases



#### 4.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SATURAÇÃO DO ADITIVO

Foram obtidos nove pontos na curva espalhamento (mini-slump) x teor de aditivo, variando o teor de aditivo, em intervalos de 0,5%, até o máximo de 4%. Misturas de relação mássica S igual a 0,55 e com solução ativadora de concentração molar igual a 8M foram usadas como referência neste ensaio. A partir de cada tipo de aditivo dispersante foi gerada uma curva e o gráfico com estas curvas é exibido na Figura 14 :

Figura 14 - Curva de saturação dos aditivos



A partir dos ensaios utilizando o aditivo à base de lignossulfonato de sódio foi possível constatar o excesso de aditivo acima da dosagem de 3%. A adição de aditivo além deste teor não causou efeito significativo, tendo um aumento inferior a 5% no espalhamento da pasta. Desta forma, o teor citado seria o máximo o qual ainda se verificaria efeito dispersante sem apresentar grandes sinais de segregação entre a pasta e o aditivo.

O aditivo à base de naftaleno sulfonado apresentou uma leve incorporação de ar na pasta com teores acima de 1,5% e houve segregação entre a pasta e o aditivo para teores acima de 3,5%, evidenciando o excesso do dispersante. Já era esperado que o efeito do aditivo à base de poliacrilato não fosse tão positivo, baseando-se nos resultados de Cesari (2015), como é possível observar na Figura 14, mas manteve-se esse aditivo com o objetivo de estudar seu efeito na reologia do material. Diante destes resultados, os teores de aditivos adotados foram 1, 2 e 3% em relação à massa de cinza volante, buscando obter uma tendência de comportamento.

### 4.3 DETERMINAÇÃO DO ESPALHAMENTO

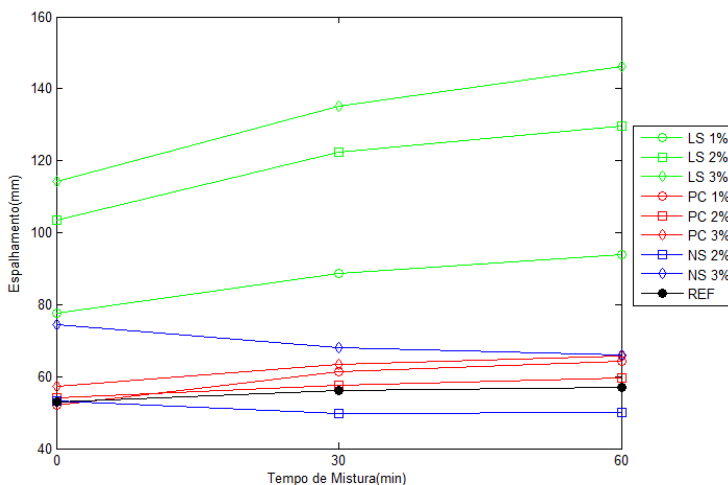
A seguir são apresentados os gráficos produzidos a partir dos resultados dos ensaios de determinação do espalhamento e manutenção ao longo do tempo para as pastas geopoliméricas produzidas (Figura 15 a 18). Os dados foram agrupados de acordo com seus traços das misturas com o intuito de apresentar o comportamento das pastas ao longo do tempo e também facilitar a comparação entre diferentes tipos de aditivos e teores, considerando também a mistura de referência.

Considerando a relação S igual a 0,5, em relação ao lignosulfonato, foi possível observar o crescimento do espalhamento com o aumento do teor de aditivo, visto na Figura 15. Para todos os teores deste aditivo houve ganhos no espalhamento ao longo do tempo. Foi o aditivo LS que apresentou resultados de espalhamento mais expressivos, entre 40 a 109%, comparado à mistura de referência no tempo inicial.

Com o aditivo PC os ganhos no espalhamento não ultrapassaram 5% em comparação à mistura de referência. A mistura com teor de 2% apresentou pior resultado e a mistura de teor 3% mostrou melhor desempenho, mas provavelmente isso pode ter ocorrido pelo aumento de líquido na mistura.

Para os resultados do naftaleno sulfonado verificou-se que o comportamento desse aditivo foi semelhante ao policarboxilato, onde apenas a amostra de teor 3% obteve ganho na fluidez em relação à mistura de referência. A amostra de teor 1% não apresentou espalhamento, desta forma não é exibida no gráfico na Figura 15.

Figura 15 - Resultados de manutenção do espalhamento das misturas de traço 8MS0,50

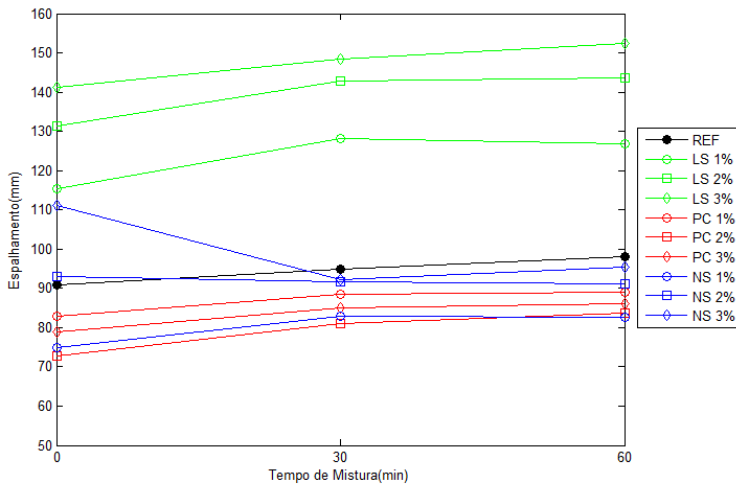


Observa-se, na Figura 16, que para as misturas com relação S igual a 0,55, considerando o uso do lignosulfonato, o comportamento das amostras foi semelhante aos resultados exibidos para relação S 0,5. O aumento do teor de aditivo resultou no claro aumento na fluidez da pasta. A mistura com teor de 3% de aditivo apresentou sinais de segregação entre a pasta e aditivo, mostrando excesso de aditivo na mistura. Houve um ligeiro aumento do espalhamento das pastas ao longo do tempo.

Para o aditivo PC, o desempenho do aditivo cai ainda mais quando comparado às misturas de relação S igual a 0,5. Nenhuma amostra apresenta resultados acima da mistura de referência. Durante o período de ensaio, os resultados permanecem praticamente estáveis, com um leve aumento do espalhamento durante os 30 minutos iniciais.

O aditivo NS apresentou um comportamento intermediário entre os outros tipos de aditivos. O aumento do teor de aditivo resultou em aumento de espalhamento com resultados superiores à mistura de referência para 3% de aditivo, entretanto, durante o período de ensaio houve perda de fluidez, onde as amostras obtiveram resultados inferiores à mistura de referência.

Figura 16 - Resultados de manutenção do espalhamento das misturas de traço 8MS0,55



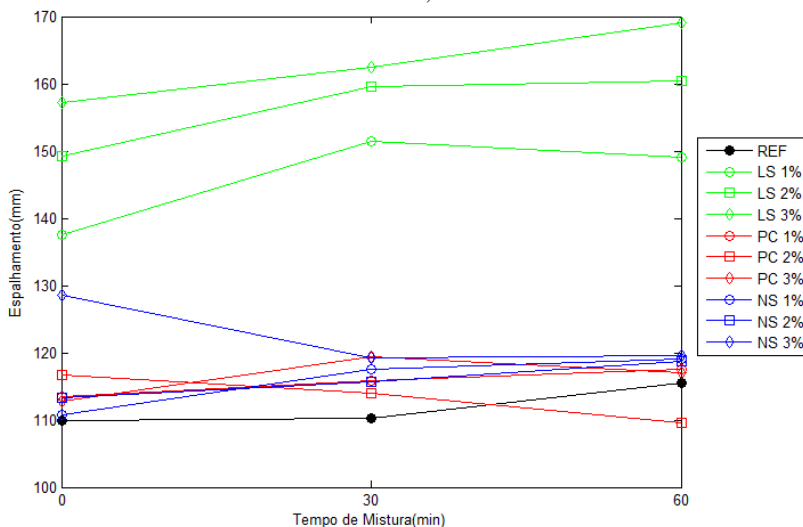
Para as misturas com mais alta relação solução-cinza, apresentadas na Figura 17, nas pastas que se utilizaram o lignossulfonato manteve-se o comportamento como as demais amostras trabalhadas e houve ainda o benefício pelo aumento da relação líquido-sólido, como esperado. As amostras utilizando o policarboxilato apresentaram resultados levemente melhores, provavelmente devido ao aumento de líquido nas misturas o que inibiu o efeito negativo, causado pelo aditivo, apresentado nas misturas mais secas.

A mistura de teor de aditivo igual a 2% foi a única que apresentou espalhamento inferior à mistura de referência ao final do ensaio. As demais misturas apresentaram resultados ligeiramente superiores à mistura de controle.

O aumento da relação S beneficiou as misturas utilizando o aditivo à base de naftaleno. Para estas misturas seguiu-se a tendência das misturas com S igual a 0,55, onde houve aumento do espalhamento inicial com o aumento do teor de aditivo, contudo também foi verificada a perda da fluidez com o tempo. O resultado final de espalhamento foi praticamente igual para os teores estudados e levemente superior à mistura de referência.



Figura 17 - Resultados de manutenção do espalhamento das misturas de traço 8MS0,60



Para as misturas com molaridade igual a 12M não foram realizados os ensaios para as misturas de relação S igual a 0,5 e 0,55, pois as mesmas não apresentaram espalhamento. Somente as misturas com relação solução-cinza igual a 0,6 possibilitaram a realização do ensaio de mini-slump.

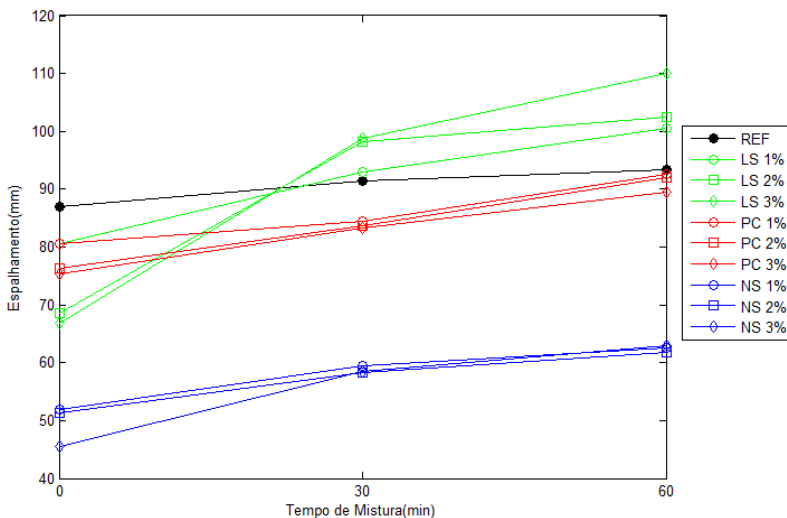
Como pode ser observado na

Figura 18, com o aumento da molaridade da solução ativadora de 8M para 12M, o espalhamento das misturas diminuiu consideravelmente. A mistura de referência (12M) teve uma diminuição de 21% no espalhamento, comparado à referência de 8M, considerando o tempo inicial de ensaio.

Em relação à utilização dos aditivos, diante do aumento da concentração molar da solução ativadora, nenhum dos três aditivos conseguiu manter o mesmo desempenho apresentado nas misturas de menor molaridade. Apesar do aditivo à base de lignossulfonato apresentar resultado até 28% inferior (3% de teor) à mistura de referência no tempo inicial de ensaio, o uso do aditivo demonstrou um espalhamento crescente, atingindo resultados superiores ao controle para todos os teores no tempo final de ensaio.

O policarboxilato também teve crescimento no espalhamento durante o ensaio, mas não chegou a superar a mistura de referência. O aditivo à base de naftaleno foi que teve seu desempenho mais afetado pelo aumento da molaridade. Seus resultados chegaram a ser 33% inferiores à mistura de controle, considerando o tempo final de ensaio. A segregação entre aditivo e pasta observada para algumas pastas de 8M não foi percebida nas pastas de 12M.

Figura 18 - Resultados de manutenção do espalhamento das misturas de traço 12MS0,60



A seguir é exibida uma tabela resumo que condensa como a utilização de cada tipo de aditivo influencia em cada parâmetro estudado, sendo esses o aumento do teor de aditivo, da relação mássica de solução e cinza volante, da molaridade da solução ativadora e a manutenção do espalhamento ao longo do período de ensaio.

Tabela 9 – Relação entre os tipos de aditivos e parâmetros estudados

Tipo de Aditivo	Teor de Aditivo	Relação S	Molaridade	Manutenção do Espalhamento
LS	+++	+++	-	+++
PC	+	+	-	+
NS	+	+	-	+

Legenda: +++ Alta influência positiva; + Baixa influência positiva; - Influência negativa.

A influência do aumento de relação solução-cinza volante e da concentração molar no espalhamento das amostras pode ser facilmente explicada. Para o aumento da relação líquido-sólido, seu aumento representa diretamente o aumento de água na mistura que age como lubrificante para as partículas de cinza volante. O aumento da concentração molar de 8M para 12M ocasiona o aumento de soluto na mistura e, concomitantemente, a menor presença de solvente (água) gerando menor lubrificação das partículas sólidas, demonstrando um menor espalhamento como visto anteriormente.

Contudo, mesmo considerando estes fatores que seriam benéficos ao aumento da fluidez das pastas, os aditivos tiveram desempenho abaixo do esperado, principalmente os aditivos à base de policarboxilato e naftaleno sulfonado, considerando o desempenho em pastas de cimento Portland.

Tratando-se do modo de ação dos aditivos esperava-se que o policarboxilato pudesse apresentar melhor desempenho devido à ação da repulsão eletrostática e estérica, enquanto o naftaleno e o lignossulfonato apenas contam com a repulsão eletrostática na repulsão das partículas. Contudo esse comportamento não aparece nos resultados apresentados e em estudos como os de Bakharev, Sanjayan e Cheng (2000) e Laskar e Bhattacharjee (2012) que apresentaram resultados nos quais o lignossulfonato teve melhor desempenho, comparado aos aditivos estudados neste trabalho.

Isso contradiz o trabalho de Criado et al (2009) que obteve melhores resultados com a utilização do policarboxilato em pastas geopoliméricas a partir de cinza volante de baixo teor de cálcio, apresentando menores valores de viscosidade e maiores valores de espalhamento. Esta pesquisa avaliou os parâmetros reológicos do material ativado com uma solução de 12,5M de NaOH (85%) e silicato de sódio (15%), sendo o uso do silicato um ponto que difere deste trabalho. As pesquisas encontradas na literatura também mostram contradições similares quando se trata da utilização do aditivo à base de naftaleno sulfonado.

O estudo da reologia serve para melhor compreender a ação de cada aditivo nas pastas de geopolímero, sendo possível ter mais precisão e maior compreensão através da determinação dos parâmetros reológicos. A seguir são apresentados os resultados dos ensaios de reometria rotacional que possibilitaram expandir o entendimento sobre a influência dos aditivos dispersantes nas pastas geopoliméricas.

#### 4.4 DETERMINAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS PASTAS

Foram consideradas quatro variáveis durante os ensaios de reometria visando determinar como a mistura geopolimérica iria se comportar em relação aos seus parâmetros reológicos. Esses quatro fatores, já citados na metodologia desse trabalho, foram os seguintes: a concentração molar da solução ativadora (CM), a relação solução ativadora/cinza volante (RS), o tipo de aditivo (LS – lignosulfonato de sódio, PC – policarboxilato de sódio e NS – naftaleno sulfonado de sódio) e o teor de aditivo utilizado (TA). Gráficos foram gerados dos resultados obtidos dos valores de tensão de escoamento e viscosidade em função do tempo. As variáveis CM, RS e TA foram avaliadas separadamente através dos respectivos gráficos e o tipo de aditivo foi considerado durante a análise dos outros fatores. Foram calculados se existiam diferenças significativas entre os grupos utilizando análise de variância (ANOVA).

##### 4.4.1 Concentração Molar

Foram utilizadas as misturas de 8MS0,6 e 12MS0,6 para avaliar o efeito da concentração molar da solução ativadora no geopolímero estudado. Os seus resultados de tensão de escoamento e viscosidade são mostrados nas Figura 19 a 24, considerando os três tipos de aditivos utilizados.

Figura 19 - Tensão de Escoamento para diferentes molaridades utilizando aditivo LS

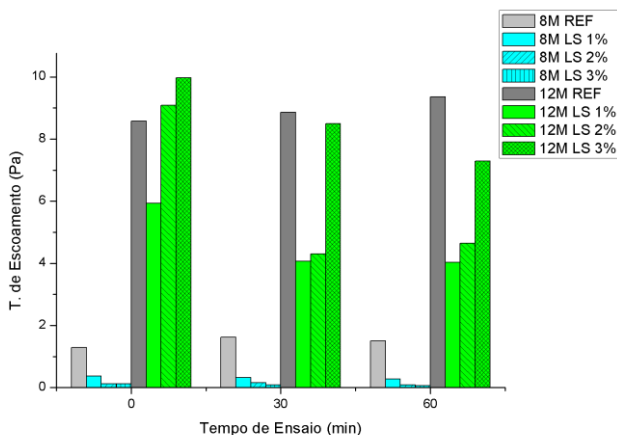


Figura 20 - Tensão de Escoamento para diferentes molaridades utilizando aditivo PC

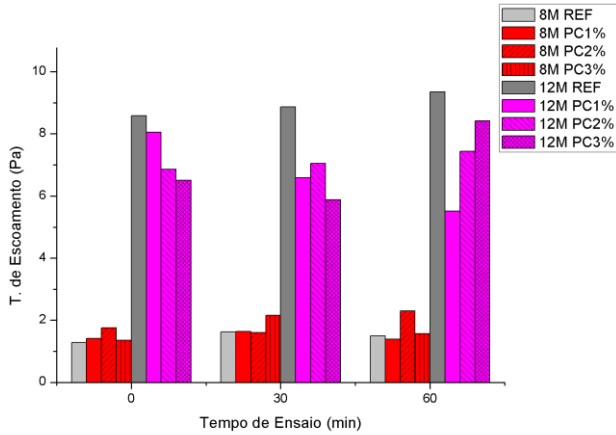
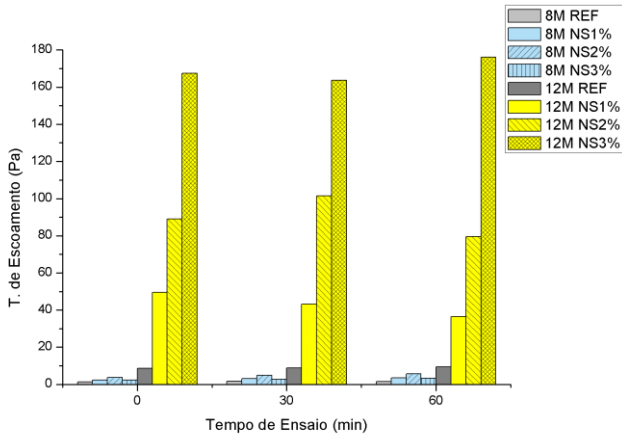


Figura 21 - Tensão de Escoamento para diferentes molaridades utilizando aditivo NS



O aumento da concentração molar resultou em um visível aumento da tensão de escoamento e quando usado o aditivo LS percebeu-se um efeito anômalo. Para as misturas de 12M, o aumento do teor de aditivo implicou no aumento da tensão de escoamento da mistura. Apenas o teor de 1% resultou em uma redução significativa da tensão de escoamento em relação à mistura de referência. Os demais teores não tiveram diferença significativa, com uma confiança de 95%. Contudo, o teor de 2% mostrou redução durante o período de ensaio, mesmo que estatisticamente não seja significativo. O tempo de mistura também não apresentou variação significativa.

O comportamento reológico demonstrado com o uso do aditivo LS, para a molaridade mais alta, foi oposto ao apresentado nas outras misturas de menor molaridade, nas quais o aditivo teve efeito plastificante e contribuiu na redução da tensão de escoamento. Isso indica que o aditivo LS sofreu o efeito negativo do aumento da molaridade, principalmente considerando o tempo inicial do ensaio.

Nas misturas utilizando o aditivo PC, observou-se aumento significativo na tensão limite quando foi aumentada a molaridade das misturas. Entretanto, observou-se que tanto para misturas de 8M quanto para misturas de 12M não houve diferenças significativas considerando os valores de referência. Isso mostra que mesmo com o aumento do teor de aditivo, o aditivo PC não apresentou efeito plastificante quando se consideram misturas de molaridade mais alta. O tempo de mistura também não apresentou variação significativa.

O aumento da concentração molar resultou em um visível aumento da tensão de escoamento quando usado o aditivo NS. Esse aumento é muito elevado considerando o que foi apresentado comparando aos outros aditivos. As misturas de 12M mostram um aumento de aproximadamente o dobro da tensão de escoamento para cada acréscimo no teor de aditivo. A utilização do aditivo NS apresentou um efeito consideravelmente negativo na tensão de escoamento e o aumento do teor de aditivo parece representar uma forte influência na aglomeração das pastas ensaiadas, considerando os resultados expostos.

Figura 22 – Viscosidade plástica para diferentes molaridades utilizando aditivo LS

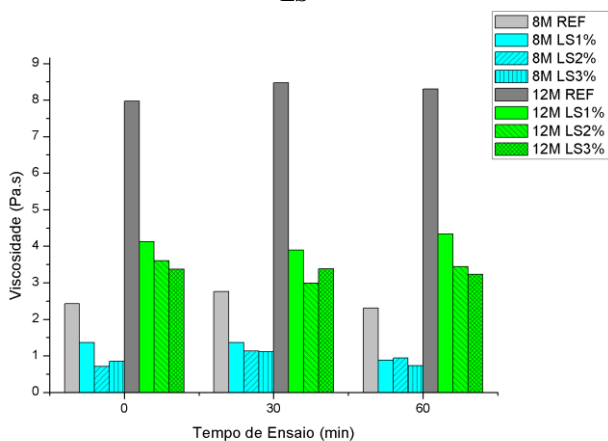


Figura 23 - Viscosidade plástica para diferentes molaridades utilizando aditivo PC

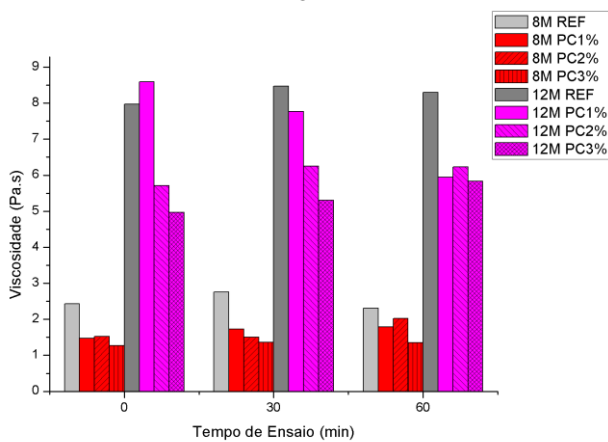
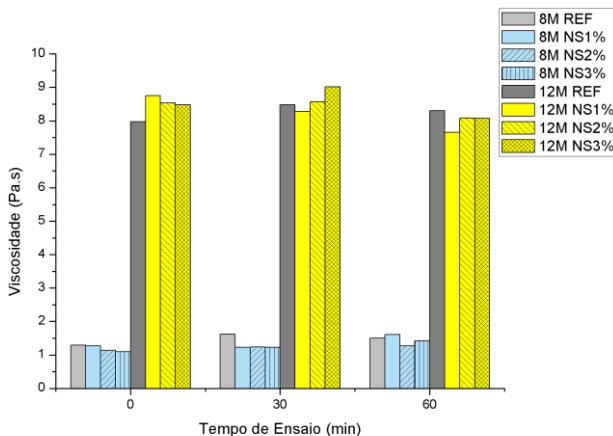


Figura 24 - Viscosidade plástica para diferentes molaridades utilizando aditivo NS



Considerando a viscosidade da plástica do material, o aumento da concentração molar da solução ativadora também produziu um aumento da viscosidade do geopolímero, assim como visto na tensão de escoamento do material. Nas misturas de 12M, o aumento no teor de aditivo LS favoreceu a redução da viscosidade das pastas. Contudo, não foi notada diferença significativa entre 2 e 3% de teor de aditivo, logo um teor de aditivo de até 2% é um valor suficiente para redução da viscosidade da mistura estudada.

Para as misturas com incorporação do aditivo PC, a partir de 2% de aditivo notou-se uma redução significativa na viscosidade das pastas. Nas misturas de molaridade igual 12M, os valores de viscosidade convergem, assim a utilização do teor de 3% pode se mostrar pouco eficiente na redução da viscosidade, considerando os valores atingidos pelos demais teores. O mesmo pode se afirmar para as misturas de 8M.

A utilização do aditivo NS não apresentou qualquer benefício na redução da viscosidade das misturas, comparado à mistura de referência não foi notada nenhuma diferença significativa. Entre os aditivos utilizados, o aditivo NS foi o que teve o desempenho mais comprometido diante do aumento da concentração molar da solução ativadora. O aumento da molaridade influenciou diretamente na eficiência dos aditivos.



Os aditivos LS e PC ainda foram menos afetados com o aumento da molaridade, diferente do aditivo NS que apresentou valores de tensão limite dezenas de vezes superiores aos apresentados nas demais misturas. Para viscosidade plástica, o aditivo LS apresentou melhor desempenho entre os aditivos estudados.

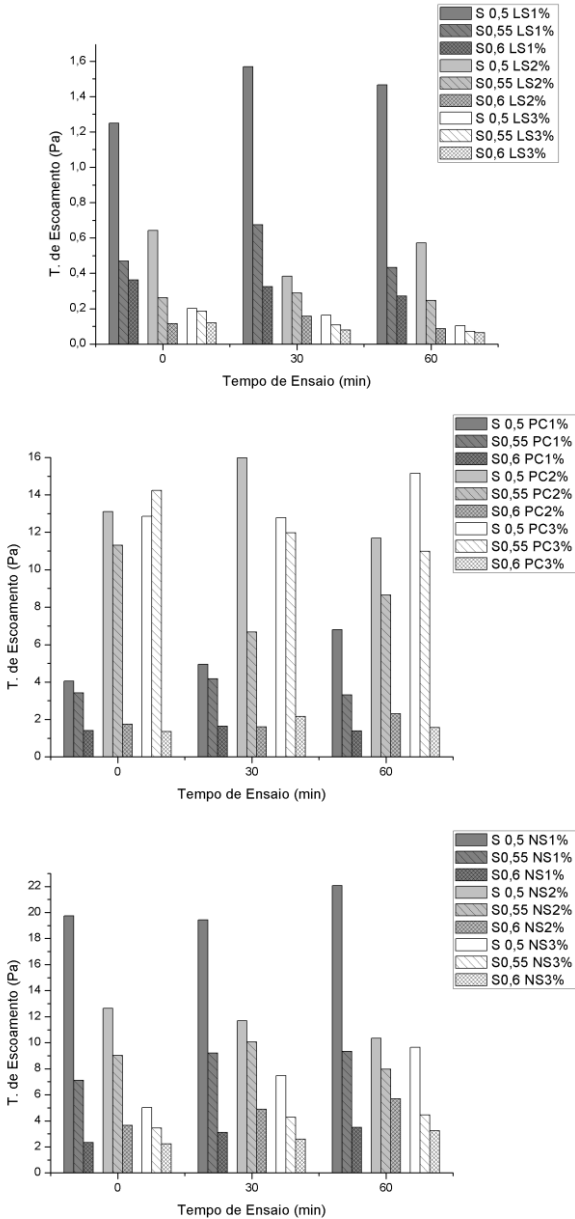
Diante dos resultados obtidos é possível verificar que o aumento da molaridade afeta negativamente a tensão de escoamento e a viscosidade nas pastas de geopolímeros estudadas e os aditivos utilizados apresentaram diferentes comportamentos. Essa influência da concentração do ativador alcalino também foi vista nos trabalhos de Chindaprasirt, Chareerat e Sirivivatnanon (2007) e Laskar e Bhattacharjee (2012) e Puertas et al (2014).

Os últimos autores explicam que o aumento da concentração do ativador gera um aumento na tensão de escoamento e na viscosidade plástica devido ao crescimento na concentração de íons hidroxila, o que favorece uma dissolução mais intensa e formação dos produtos de reação (gel aluminossilicato). O aumento da fração de sólidos na mistura também é um fator que pode contribuir no aumento dos parâmetros reológicos analisados, já que existe uma maior concentração de soluto em solução causando um maior atrito interno entre as partículas da mistura de geopolímero.

#### **4.4.2 Relação S (Solução Ativadora/Cinza)**

Para avaliar o efeito da relação solução ativadora/cinza volante no geopolímero estudado, as misturas de 8MS0,5, 8MS0,55 e 8MS0,6 foram produzidas e os resultados dos parâmetros reológicos são expostos na Figura 25 e Figura 26 considerando os três teores de aditivos utilizados e os respectivos tipos de aditivos.

Figura 25 - Tensão de escoamento para diferentes relações S em misturas com aditivo LS, PC e NS



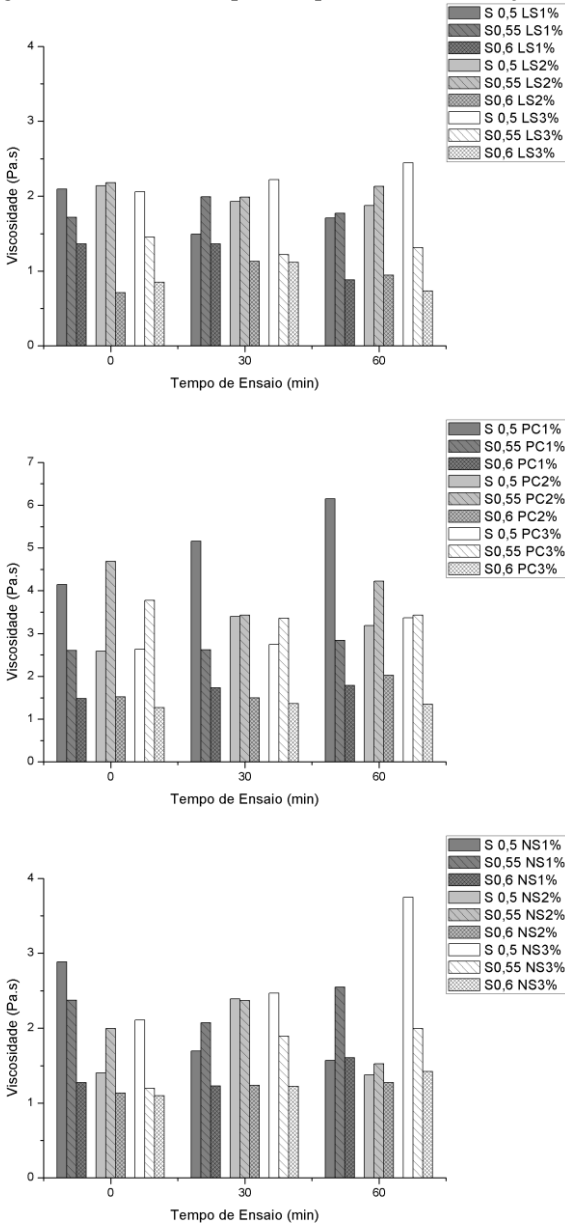
Observando a Figura 25 é possível perceber que o aumento da relação solução ativadora/cinza influenciou diretamente na diminuição da tensão de escoamento das misturas de geopolímero estudadas. Dessa forma demonstra-se um comportamento semelhante ao que ocorre com o aumento da relação água/cimento em misturas de cimento Portland.

Para as misturas com aditivo LS, é notado que o aditivo tem melhor desempenho nas misturas mais secas com maior redução na tensão de escoamento, já que nas misturas mais fluidas a relação líquido-sólido parece governar mais a redução desse parâmetro reológico. Para as misturas com aditivo PC percebeu-se um efeito negativo do aumento do teor de aditivo e em muitos casos o aumento da relação S não apresentou diferenças significativas e somente misturas com relação S mais alta apresentaram redução significativa na tensão limite. As misturas com aditivo NS, assim como as com aditivo LS, mostraram uma redução clara ao se aumentar a relação líquido-sólido, entretanto, os valores de tensão apresentados são superiores aos valores das misturas com aditivo LS.

Em geral foi possível perceber que o valor mais alto de relação S atinge valores baixos de tensão, entre 3 e 0,5 Pa, para qualquer aditivo usado. Assim, essa relação S parece dispensar o uso do aditivo plastificante, já que o desempenho dos aditivos é mais significativo em misturas mais secas. Dessa forma, seria interessante estudar até mesmo relações líquido-sólido inferiores as que foram estudadas nesse trabalho, já que essa relação também pode afetar o desenvolvimento da resistência mecânica tal como em misturas de cimento Portland.

Os resultados obtidos para viscosidade plástica das misturas geopoliméricas com diferentes relações S estudadas são apresentadas na Figura 26.

Figura 26 - Viscosidade plástica para diferentes relações S



O comportamento apresentado para a viscosidade foi menos influenciado pelo aumento da relação S quando comparado aos resultados de tensão de escoamento.

Para as misturas com aditivo LS com o aumento do teor de aditivo as diferenças entre os valores de viscosidade foram sendo mais significativas. Para as misturas com aditivo LS somente são observadas diferenças significativas nos teores de 2 e 3%. Para as misturas com aditivo PC, o aumento da relação S gerou uma diminuição na viscosidade das misturas, contudo, para os teores de 2 e 3% essa redução somente é significativa quando consideradas as misturas de relação S igual a 0,6. Isso mostra que o aditivo PC consegue interferir negativamente na viscosidade das misturas e esse efeito é superior ao aumento da relação líquido-sólido. Considerando as misturas com aditivo NS, estatisticamente não foram percebidas diferenças significativas entre as misturas variando a relação S.

Para todos os aditivos utilizados, o aumento da relação S causou efeito direto na redução da tensão de escoamento, esse comportamento era esperado pois existe uma maior quantidade de líquido no sistema comparada à quantidade de partículas sólidas de cinza volante, logo a lubrificação dessas partículas é facilitada, o que contribui na redução dos parâmetros reológicos das misturas estudadas. Mesmo com alguns resultados diversos, nos casos da viscosidade plástica, a tendência geral de redução do parâmetro reológicos pôde ser verificada.

### 4.4.3 Teor de Aditivo

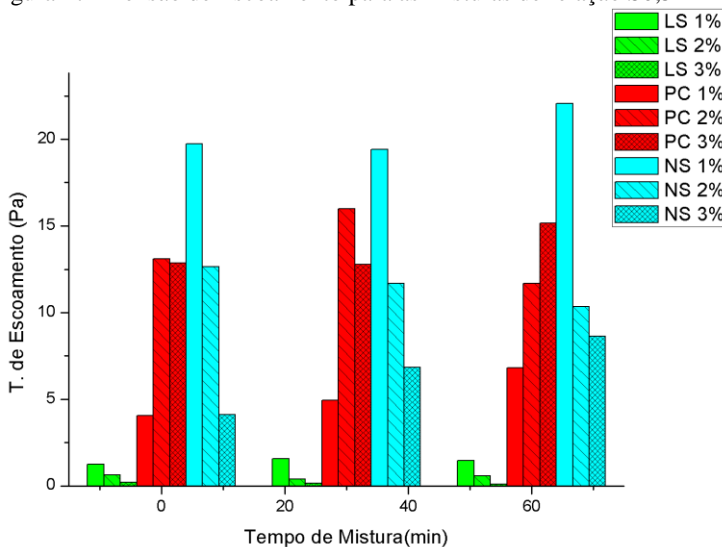
Para avaliar a influência de teor de aditivo foram consideradas as três variáveis estudadas, sendo essas: a concentração molar do ativador, a relação solução ativadora/cinza volante e o tipo de aditivo (LS, PC e NS). Assim possibilitou-se produzir resultados que permitiram fazer uma análise pormenorizada de como se processa o efeito do teor de aditivo diante das variáveis citadas durante o período dos ensaios.

Os resultados dos parâmetros reológicos foram agrupados por relação S e molaridade do ativador em gráficos de colunas para que a comparação do efeito do teor de aditivo seja melhor determinada. Inicialmente, os resultados das misturas de S0,5 são mostrados e segue-se com o aumento da relação S para as misturas de 8M. São exibidos resultados de três relações solução/ cinza para as misturas de 8M e os resultados de uma relação solução-cinza (S0,6) para as misturas de 12M, sempre considerando os três tipos de aditivos dispersantes estudados.

Na análise dos resultados da influência do teor de aditivo também são consideradas as misturas de referência, sem a adição de aditivo dispersante. Dessa forma, foi possível avaliar qual o real efeito dos aditivos nas misturas de geopolímero e se esses aditivos apresentaram o efeito dispersante. Para as misturas de relação solução/cinza igual a 0,5 não foi possível realizar o ensaio de reometria para a pasta de referência porque essa mistura apresentava baixa trabalhabilidade e superava o limite de força normal do reômetro utilizado não sendo possível atingir o gap necessário para o ensaio. O ensaio ainda foi realizado com gap superior ao utilizado nas demais misturas mas demonstrou resultados instáveis dificultando a obtenção dos parâmetros reológicos do material.

Os resultados obtidos para a tensão de escoamento das misturas de geopolímero de 8M S0,5 são apresentados na Figura 27:

Figura 27 - Tensão de Escoamento para as misturas de relação S0,5

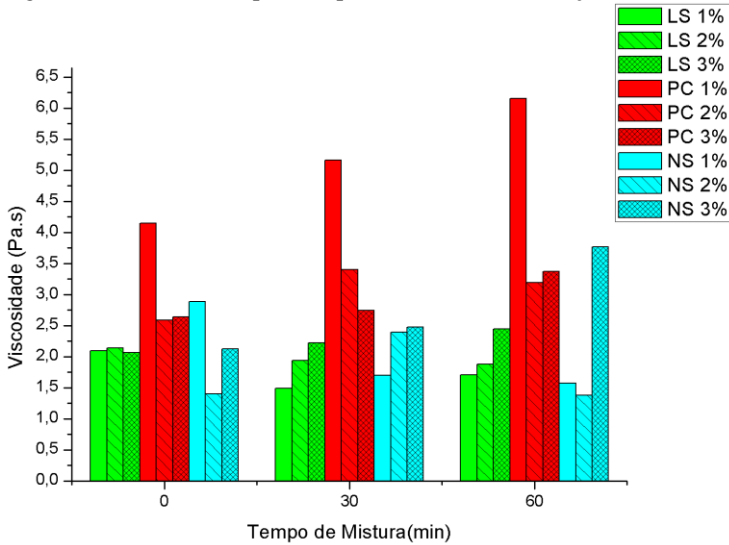


Para a mistura mais seca, o aditivo LS apresenta o melhor resultado entre os aditivos estudados. É possível observar no gráfico na Figura 27 que o efeito do aditivo LS é o mais significativo entre os aditivos estudados para misturas de relação S0,5. O teor de 2% demonstra uma considerável redução da tensão de escoamento, de 1,5 Pa para 0,2 Pa, em comparação ao teor de 1%.

Considerando o uso do aditivo PC, o aumento do teor de aditivo influenciou a mistura negativamente. A partir do teor de 2%, a adição em 1% do teor de aditivo resultou na elevação da tensão de escoamento de 4 Pa, no teor de aditivo de 1%, para 12 Pa, no teor de 2% de aditivo, triplicando o valor desse parâmetro reológico, considerando o tempo final de ensaio. O acréscimo no teor de aditivo para 3% também apresentou um aumento na tensão de escoamento. Isso pode evidenciar alguma aglomeração causada pelo aditivo PC sendo mais pronunciado com o aumento do seu teor.

O aditivo NS influencia negativamente na tensão limite para o menor teor estudado, apresentando os maiores valores apresentados para essas misturas. O aumento do teor de aditivo resulta numa redução dos valores de tensão, entretanto os valores obtidos são muito superiores aos apresentados nas misturas com aditivo LS.

Figura 28 - Viscosidade plástica para as misturas de relação S0,5

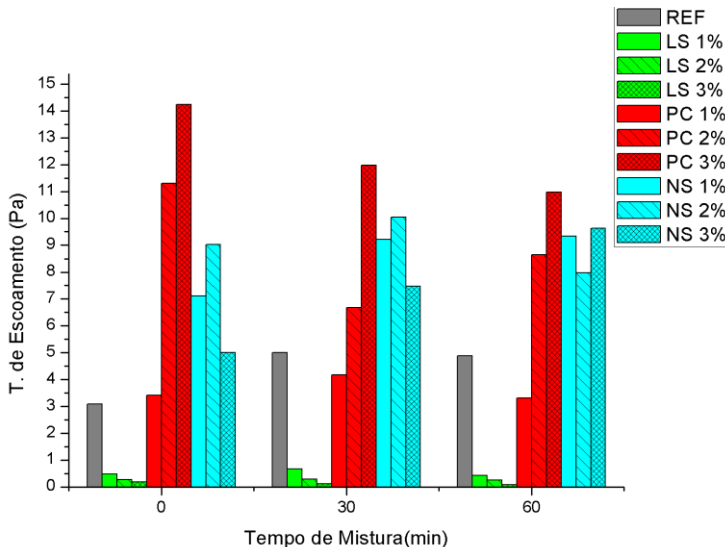


Tratando-se da viscosidade do material, mostrado na Figura 28, o aditivo LS apresentou-se estável, sem diferenças significativas com aumento no teor de aditivo. O aditivo PC apresentou um aumento significativo para o teor de 1%. O aumento do teor de aditivo favoreceu a redução da viscosidade. O aditivo NS não apresentou diferenças significativas entre os valores obtidos



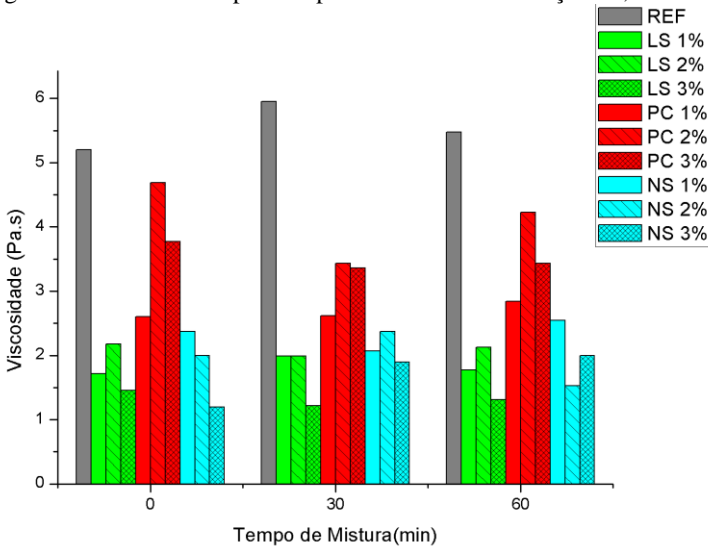
Os resultados obtidos das misturas com relação S 0,55 são apresentados nas Figura 29 e 30:

Figura 29 - Tensão de Escoamento para as misturas de relação S0,55



As misturas de S0,55 utilizando aditivo LS apresentaram uma redução significativa quando comparadas à mistura de referência, estando muito abaixo dos valores determinados com uso dos demais aditivos. Nessas misturas, a utilização do aditivo PC aumenta a tensão de escoamento diretamente com o aumento do teor de aditivo, como visto nas misturas de relação S0,5 e os valores de tensão são superiores à mistura de controle. O aditivo NS também apresenta um efeito adverso nas misturas de S0,55, apresentando valores superiores à mistura de referência, principalmente quando considerados os teores de 1 e 2%.

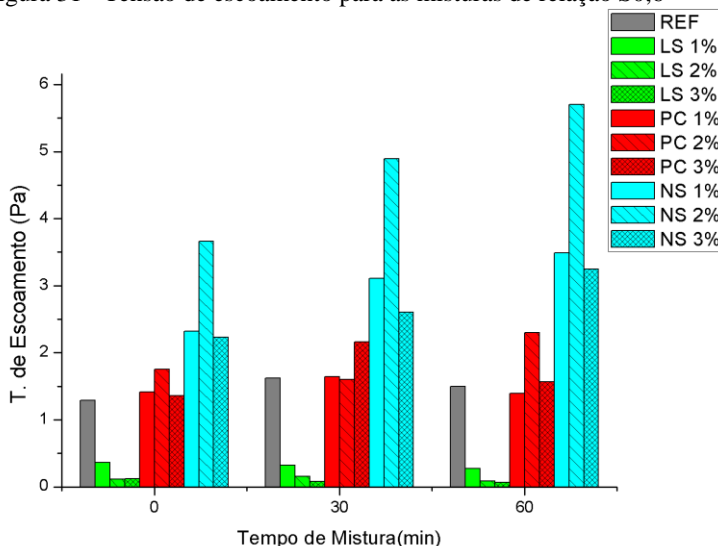
Figura 30 - Viscosidade plástica para as misturas de relação S0,55



Para a viscosidade do material, os aditivos LS e NS apresentaram melhores resultados quando comparados à mistura de referência, como visto na Figura 30. Todos os valores determinados ficaram abaixo dos valores de controle, entretanto, os resultados para o aditivo PC mostram que esse aditivo tende a causar um aumento na viscosidade principalmente para o teor de 2%.

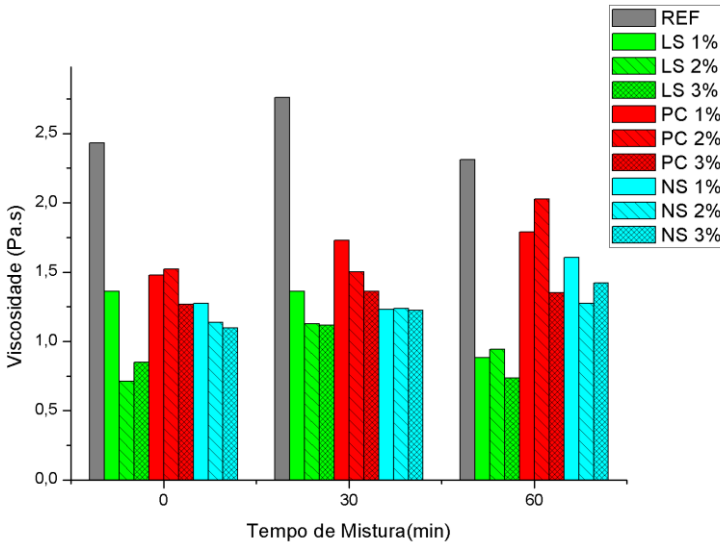
Os resultados obtidos das misturas com relação S 0,6 são apresentados a seguir (Figuras 31 e 32).

Figura 31 - Tensão de escoamento para as misturas de relação S0,6



As misturas de relação S0,6 apesar de já apresentarem consistência fluida devido a sua relação solução-cinza mais alta também obtiveram efeito positivo na tensão de escoamento com a adição do LS e com o aumento do teor. Os aditivos PC e NS tiveram efeito negativo, como pode ser observado na Figura 31, e apresentaram valores de tensão superiores à mistura de referência. Logo, nem mesmo o aumento da relação líquido-sólido foi suficiente contra a influência do aditivo.

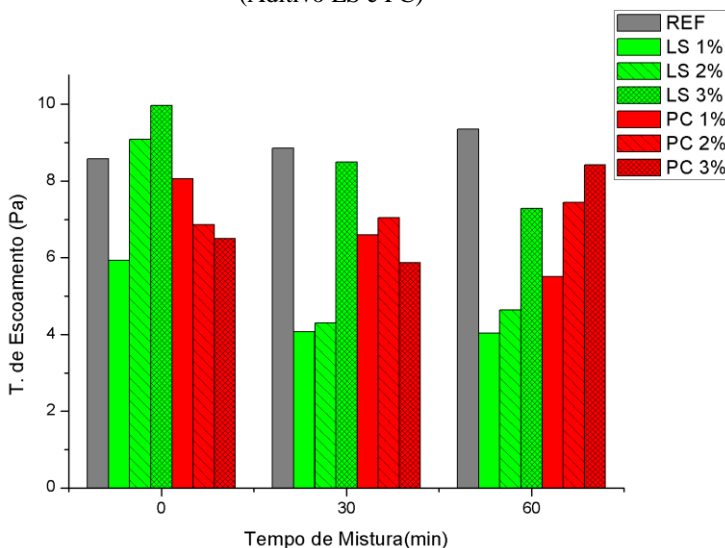
Figura 32 – Viscosidade plástica para as misturas de relação S0,6.



Para os resultados de viscosidade, visto na Figura 32, os três tipos de aditivos apresentam valores inferiores à mistura de referência, entretanto, o aumento do teor de aditivo não causa variações significativas nos valores de viscosidade para todos os tipos de aditivos estudados. Assim, a relação líquido-sólido parece governar a viscosidade das misturas e minimizando o efeito do aditivo para as misturas de relação S 0,6.

Os resultados obtidos das misturas com relação S 0,6 e 12M são apresentados nas Figura 33, 34 e 35:

Figura 33 - Tensão de Escoamento para as misturas de relação 12M S0,6 (Aditivo LS e PC)



Para o aditivo LS, as pastas de geopolímero com aumento da concentração molar da solução ativadora, de 8M para 12M, mostraram um comportamento diferente ao que vinha sendo observado em relação à tensão de escoamento nas misturas de 8M. A relação direta entre o aumento do teor de aditivo e o decréscimo na tensão limite não foi mantida e o teor de 1% apresentou melhor resultado. O aditivo PC apresentou valores próximos à mistura de referência e não houve diferenças significativas entres esses valores, considerando a análise estatística. O aumento do teor também não apresentou variações significativas entre si.

O aditivo NS teve um efeito adverso nas misturas de molaridade mais alta. O uso desse aditivo provocou um enorme crescimento nos valores de tensão de escoamento. Assim os resultados para esse aditivo são apresentados na Figura 34 separadamente.

Figura 34 - Tensão de escoamento para as misturas de relação 12M 0,6(Aditivo NS)

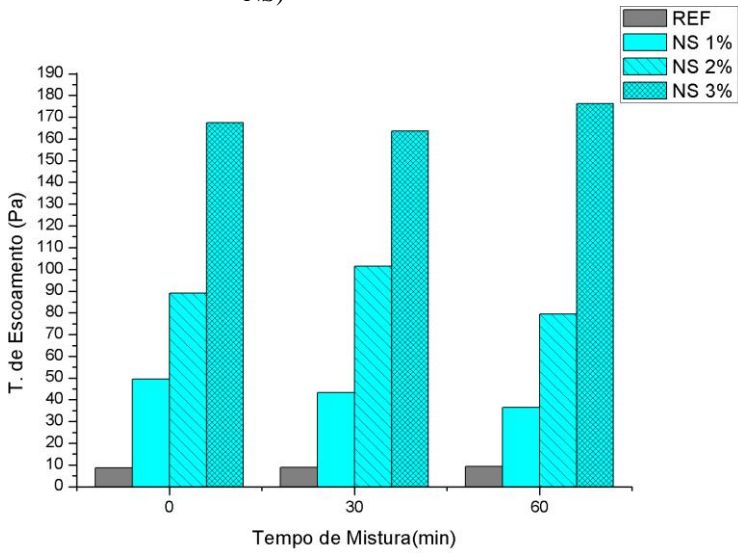
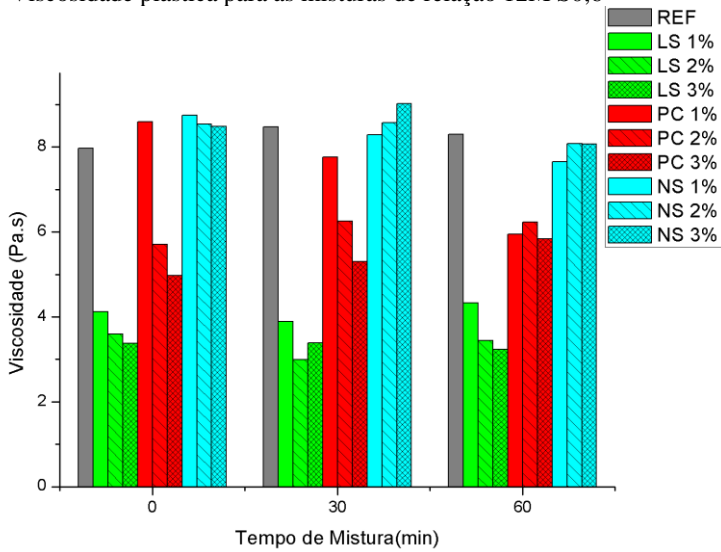


Figura 35 - Viscosidade plástica para as misturas de relação 12M S0,6



Para os resultados de viscosidade, os valores apresentados são melhores para o aditivo LS que mesmo nas misturas de molaridade mais alta demonstrou algum efeito na redução da viscosidade, com uma redução de 50%, em média, comparado à mistura de referência. Contudo, o aumento do teor de aditivo tem efeito pouco significativo na redução da viscosidade.

Para o aditivo PC, maiores teores apresentaram melhores resultados. Essa melhora pode ter sido por conta da maior quantidade de líquido na mistura, já que o teor de 1% mostrou resultados elevados superiores à mistura de referência, o que demonstra a já vista anteriormente tendência do aditivo PC em aglomerar o material.

O aditivo NS não mostrou qualquer efeito plastificante perante a mistura de controle. Sendo este o aditivo que sofreu um maior efeito negativo com o aumento da molaridade, como visto quando foi analisada a concentração molar da solução ativadora.

Diante dos resultados expostos foi possível observar que cada tipo de aditivo estudado influi de forma diversa nas pastas de geopolímero produzidas. O aditivo LS apresentou o melhor efeito dispersante diante dos aditivos estudados, contudo o aditivo parece ter melhor ação dispersante em misturas de molaridade mais baixa.

Em muitos casos foi percebido que o aumento do teor de aditivo não influenciou tanto na redução dos parâmetros reológicos, assim teores até 2% parecem ser suficientes para redução dos parâmetros reológicos. Vale ressaltar que, diferente dos outros dois aditivos, não ficou claro um efeito de aglomeração ou estruturação com a utilização desse aditivo.

Os aditivos PC e NS interferem na reologia das pastas de forma diferente. Nas misturas estudadas, em muitos casos foi possível perceber a tendência de crescimento dos parâmetros reológicos podendo ser devidos a uma possível aglomeração da pasta ou da formação de uma estrutura de gel.

#### 4.4.4 Correlação entre Espalhamento e Reologia das Pastas

Diante dos resultados expostos procedeu-se com a tentativa de verificar a existência de alguma correlação entre os resultados obtidos com o espalhamento das misturas no mini-slump e os resultados obtidos para os parâmetros reológicos, de forma a averiguar se estes dois tipos de ensaios poderiam ter alguma relação direta na maneira como os aditivos influenciavam na pasta de geopolímero. Essa correlação baseou-se na abordagem realizado por Criado et al (2009), a partir da diferença dos resultados das misturas com aditivos e os resultados das misturas de referência e são expressados em percentual em um eixo onde se expressa a redução e o aumento dos valores.

Foram usadas as misturas de 8M S 0,55, 8M S0,6 e 12M S0,6 para realizar as correlações entre os ensaios e foram considerados os resultados de tempo inicial de ensaio. Nas Figura 36, 37 e 38 são apresentadas as correlações para as misturas de 8M S0,55, as demais correlações são apresentadas no APÊNDICE IV.

Figura 36 - Correlação para o aditivo LS das misturas de 8M S0,55

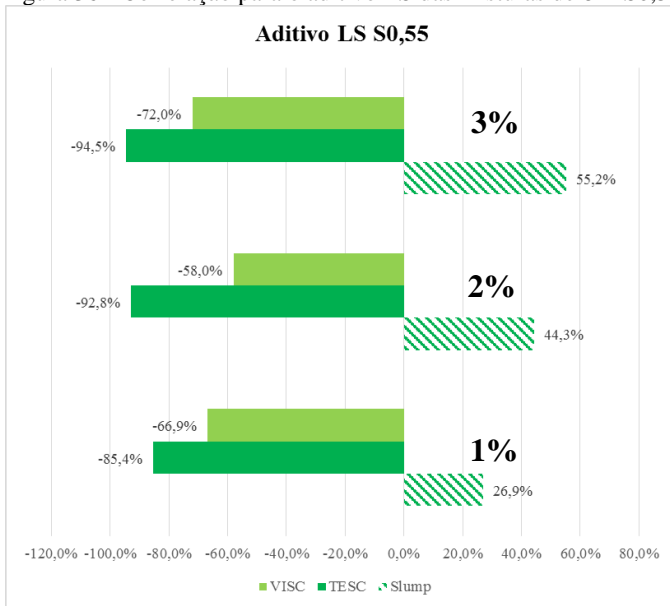




Figura 37 - Correlação para o aditivo PC das misturas de 8M S0,55

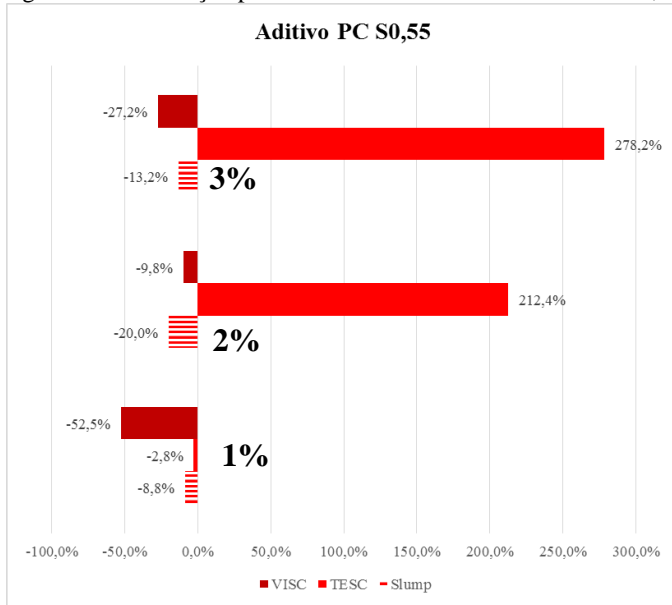
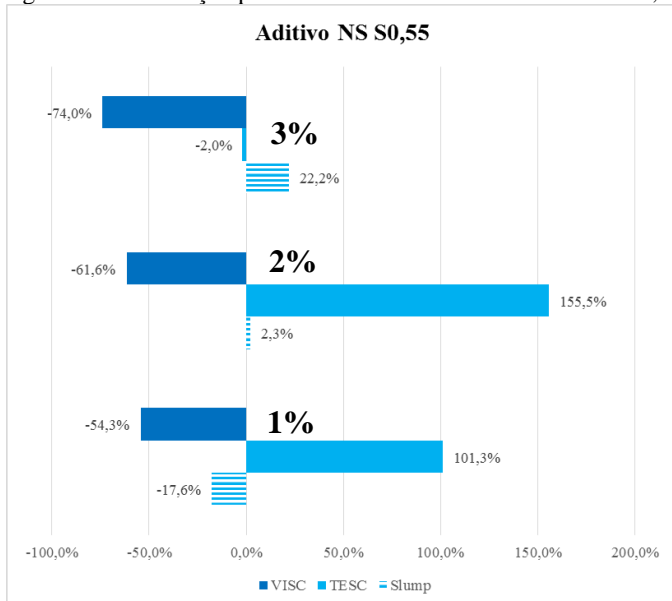


Figura 38 - Correlação para o aditivo PC das misturas de 8M S0,55



Para as misturas de relação S 0,55, as misturas com aditivo LS mostraram relação direta entre o espalhamento e a tensão de escoamento, já a viscosidade não segue uma relação direta, variando de acordo com o teor de aditivo. Para o aditivo PC, não existe relação direta entre o espalhamento e a tensão de escoamento, devido ao efeito negativo do aditivo, assim como para viscosidade que varia de acordo com o teor de aditivo, contudo não de forma linear. Para o aditivo NS, a relação entre o espalhamento e a tensão de escoamento não é direta. O aumento do slump não significou diretamente a redução da tensão limite. Para o caso da viscosidade, o aumento do espalhamento também significou a redução da viscosidade para as misturas de relação S 0,55 utilizando o aditivo NS.

Nas misturas de relação S0,6, para o aditivo LS, apresentou-se uma relação direta entre o espalhamento e a tensão de escoamento, já a viscosidade não segue uma relação direta, variando de acordo com o teor de aditivo. Para o aditivo PC, não existe relação direta entre o espalhamento e a tensão de escoamento, tal como as misturas de S0,55. Assim como para viscosidade que varia de acordo com o teor de aditivo. Nas misturas com aditivo NS, A relação entre o espalhamento e a tensão de escoamento não é direta. O aumento do slump não significou diretamente a redução da tensão limite.

Existem variações poucos significativas no espalhamento, enquanto a variação na tensão de escoamento é bem mais significativa, principalmente considerando o aumento para 2% de aditivo. Para o caso da viscosidade, o aumento do espalhamento também significou a redução da viscosidade para as misturas de relação S 0,55 utilizando o aditivo NS, mesmo que de forma moderada.

Por fim nas misturas de 12M S0,6, as correlações também mostraram o efeito adverso apresentado no aumento da molaridade. Para o aditivo LS, O aumento da molaridade causou uma alteração na relação entre o espalhamento e a tensão de escoamento. A redução do espalhamento devido ao aumento do teor de aditivo não refletiu na redução da tensão limite que aumentou com o aumento do teor de aditivo. A viscosidade apresentou uma relação mais direta com o espalhamento, na qual a redução do espalhamento relacionou-se diretamente com a redução da viscosidade.

Para o aditivo PC foi visto que existe relação direta entre o espalhamento e a tensão de escoamento. Ambos decresceram com o aumento do teor de aditivo. Já para viscosidade essa relação não se apresentou de forma direta já que houve aumento e redução desse parâmetro para diferentes teores de aditivos. Para o aditivo NS, a relação entre o espalhamento e a tensão de escoamento apresentou uma relação direta inversa, onde a redução do espalhamento relacionou-se com o aumento linear da tensão de escoamento. Para o caso da viscosidade, também foi constatado uma relação direta, onde a redução do espalhamento com o aumento do teor de aditivo também significou uma redução na viscosidade da mistura.

Não é possível afirmar que haja uma relação direta entre os resultados de espalhamento e os resultados dos parâmetros reológicos, visto que esses resultados variaram para os diferentes teores utilizados. Contudo, o aditivo LS que apresentou melhor desempenho entre os estudados também apresentou uma relação mais direta entre o espalhamento da mistura e tensão limite e viscosidade, no caso das misturas de molaridade mais alta. Com aumento da molaridade e o seu efeito adverso no aditivo LS apenas a viscosidade apresenta uma relação mais clara com o espalhamento da pasta. Para os demais aditivos não é possível estabelecer uma relação clara entre os resultados de min-slump e a reologia da pasta provavelmente devido ao efeito adverso causado por esses aditivos na pasta de geopolímero.

## 4.5 ENSAIOS COMPLEMENTARES DE REOLOGIA

### 4.5.1 Reometria oscilatória

Através dos ensaios complementares de reometria oscilatória buscou-se entender melhor como os aditivos utilizados poderiam influenciar na estruturação das pastas de geopolímeros. A necessidade de estudar a viscoelasticidade do material surgiu ao observar que misturas com incorporação de aditivo NS apresentavam altos valores de tensão de escoamento aparentando a formação de uma estrutura gel durante o período dos ensaios.

Inicialmente foi determinado o limite da região de viscoelasticidade linear (RVL) para que os ensaios de varredura de tempo fossem realizados dentro dessa faixa, onde as tensões e deformações não são suficientes para destruir a estrutura de equilíbrio do material e a relação tensão deformação é constante.

Foram realizados dois ensaios de varredura de tensão para determinar a RVL e também para testar a repetitividade do ensaio. Essas curvas são apresentadas juntos com valores obtidos dos ensaios e valores de trabalhos da literatura para comparação na Figura 39 e Tabela 10, respectivamente.

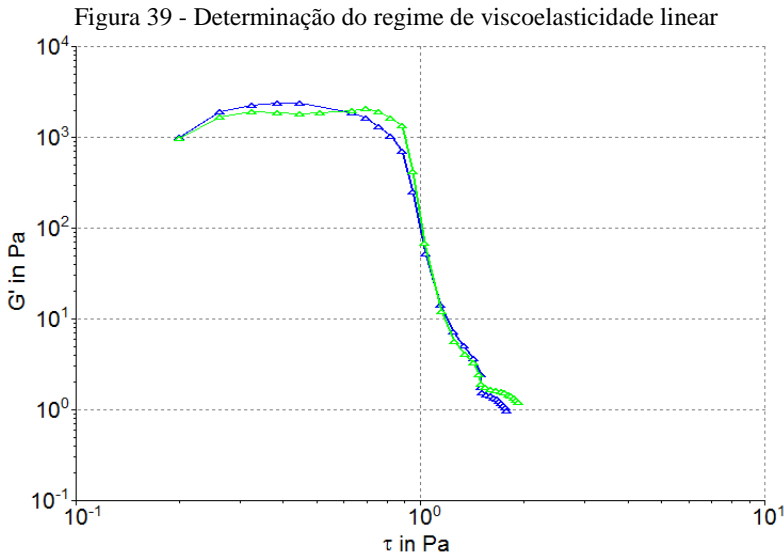


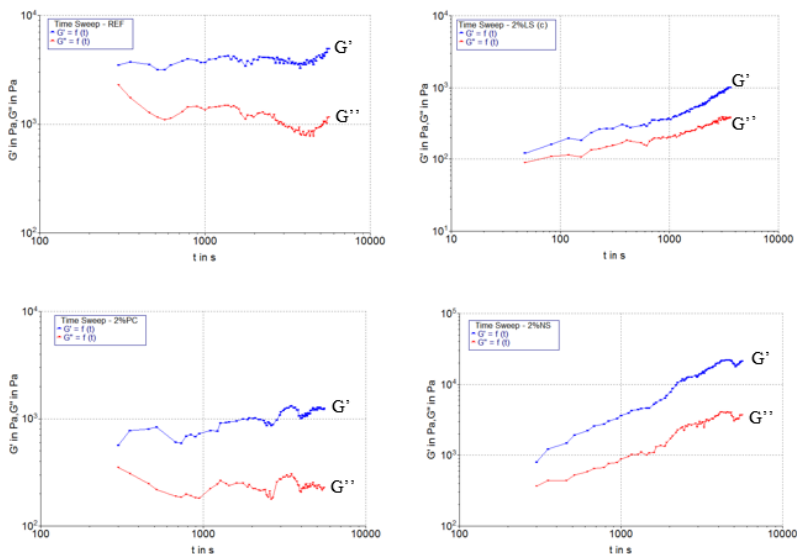
Tabela 10 - Valores de deformação crítica obtidos e valores de referências da literatura

	Material utilizado	Deformação Crítica ( $\gamma_c$ )
<b>Amostra 1</b>	Cinza Volante	0,050%
<b>Amostra 2</b>	Cinza Volante	0,053%
<b>Poulesquen, Frizon e Lambertin (2011)</b>	Metacaulim	0,150%
<b>Favier et al (2013)</b>	Metacaulim	0,100%
<b>Nachbaur et al (2001)</b>	Cimento Portland	0,030%

Para as amostras de geopolímero ensaiadas, o limite da faixa de viscoelasticidade foi de 0,05%. Esse valor ficou entre os valores observados na literatura para geopolímeros utilizando metacaulim e misturas de cimento Portland, como visto na Tabela 10. Todos os ensaios de varredura de tempo foram realizados com uma deformação de  $2,5 \times 10^{-4}$ , 50% da deformação crítica como usado por Favier et al (2013), e frequência de 1 Hz.

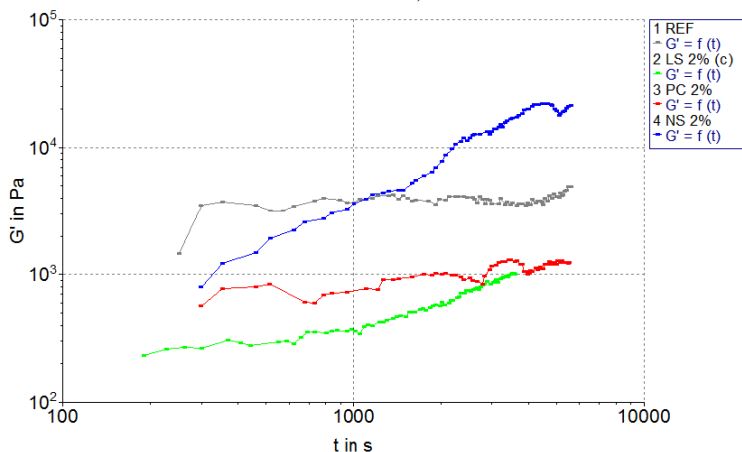
Os resultados dos ensaios de varredura de tempo para a mistura de referência e para os aditivos utilizados são apresentados na Figura 40:

Figura 40 – Ensaios de varredura de tempo para REF e aditivos LS, PC e NS



A Figura 40, mostrada anteriormente, exibe a evolução da componente elástica ( $G'$ ) e da componente viscosa ( $G''$ ) da pasta em função do tempo. O valor da componente elástica ( $G'$ ) foi sempre maior que o da componente viscosa ( $G''$ ), o que significa que o comportamento sólido é predominante durante o período de ensaio. A Figura 41 apresenta a evolução do módulo de armazenamento ( $G'$ ) para todas as misturas que foram ensaiadas.

Figura 41 - Comparação dos módulos elásticos de armazenamento (REF, LS, PC e NS)



É possível observar, considerando a mistura de referência, que durante o período de ensaio (5400s) não existe crescimento considerável do módulo de armazenamento ( $G'$ ). Logo mesmo que haja a dissolução dos aluminossilicatos da cinza volante pela solução de hidróxido de sódio e que esses compostos se organizem para formar uma rede tridimensional, possivelmente não existe rigidez suficiente nessas ligações para que a mistura apresente resistência. Esse resultado é condizente com o fato de que as misturas de geopolímero apresentavam trabalhabilidade por longos períodos e para que apresentassem resistência mecânica era necessária a cura térmica.

Os resultados também confirmaram que o uso do aditivo NS causa a formação de uma estrutura gel que pode ser confirmada pelo aumento do módulo elástico ( $G'$ ), representando a formação de um sólido do ponto de vista viscoelástico. A mistura com aditivo LS inicialmente resultou no aumento do módulo de armazenamento.

Foi observado que houve secagem nas partes da amostra em contato com ar durante o ensaio. Isso ocorreu possivelmente pela baixa viscosidade da amostra e uma tendência de separação da fase sólida da fase líquida. Logo, a parte da amostra em contato com ar endurecia ao longo do período do ensaio, propiciando um aumento no módulo de armazenamento.

Assim, optou-se por trocar a geometria de placa paralela para cilindros coaxiais, geometria mais apropriada para mistura de baixa viscosidade e obteve-se o resultado mostrado na Figura 41, resultando em comportamentos reológicos condizentes aos observados nos ensaios de reometria rotacional para os diferentes tipos de aditivos estudados.

#### 4.5.2 Reologia da solução ativadora

Foram realizados ensaios de reometria rotacional utilizando a geometria de cilindros coaxiais, com o objetivo de ampliar o entendimento da influência do meio altamente alcalino nos aditivos estudados. Foi considerado principalmente o efeito que a adição do aditivo teria na viscosidade da solução, assim tendo um parâmetro de comparação entre as misturas. Os resultados são mostrados a seguir e agregam os valores de viscosidade obtidos na Tabela 11 e as curvas de fluxo geradas nas Figura 42 e 43.

Figura 42- Curva de fluxo das soluções de NaOH ensaiadas (2% de aditivo)

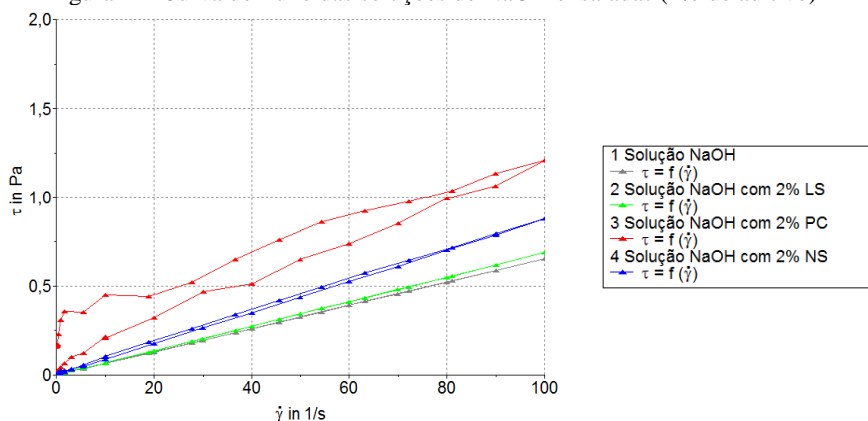
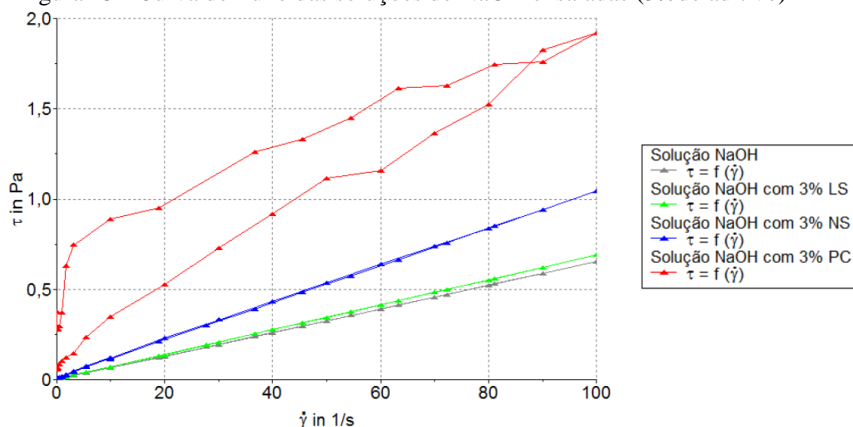


Figura 43 - Curva de fluxo das soluções de NaOH ensaiadas (3% de aditivo)



É possível observar nas curvas de fluxo que todas as soluções, exceto a solução com aditivo PC, apresentaram comportamento de um líquido newtoniano, partindo a origem com relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. As soluções com aditivo LS demonstraram um comportamento praticamente idêntico à solução de referência. As soluções com aditivo NS apresentaram um leve aumento na viscosidade da solução ativadora, como visto nas Figura 42 e 43. Já as soluções com aditivo PC demonstraram um comportamento diferente das demais soluções, onde observaram áreas de histerese, evidenciando uma maior energia necessária para desestruturar as amostras.

Na Tabela 11 é possível verificar melhor essas diferenças nos resultados obtidos através das diferenças obtidas na viscosidade das amostras. Para determinar os valores de viscosidade foram usadas as curvas descendentes e os modelos de Newton para todas as soluções, exceto a solução com aditivo PC, para qual utilizou-se o modelo de Herschel-Bulkley que apresentou melhor ajuste.



Tabela 11 - Resultados de viscosidade para as misturas de solução ativadora

Solução	mPas	Qui-quadrado	r	%Diferença REF
Solução NaOH	6,51	$5,21 \times 10^{-5}$	1	
Solução NaOH	6,45	$2,78 \times 10^{-5}$	1	-
Média	<b>6,48</b>			
Solução NaOH - 2% LS	6,86	$4,84 \times 10^{-5}$	1	
Solução NaOH - 2% LS	6,84	$5,02 \times 10^{-5}$	1	<b>6%</b>
Média	<b>6,85</b>			
Solução NaOH - 2% PC	11,43	$2,69 \times 10^{-1}$	0,9793	
Solução NaOH - 2% PC	12,06	$8,33 \times 10^{-3}$	0,986	<b>81%</b>
Média	<b>11,75</b>			
Solução NaOH - 2% NS	7,97	$1,42 \times 10^{-4}$	0,9999	
Solução NaOH - 2% NS	8,74	$1,00 \times 10^{-4}$	1	<b>29%</b>
Média	<b>8,36</b>			
Solução NaOH - 3% LS	6,89	$3,07 \times 10^{-5}$	1	
Solução NaOH - 3% LS	6,44	$4,37 \times 10^{-5}$	1	<b>3%</b>
Média	<b>6,66</b>			
Solução NaOH - 3% PC	19,26	$2,45 \times 10^{-2}$	0,9984	
Solução NaOH - 3% PC	17,79	$1,90 \times 10^{-2}$	0,9985	<b>186%</b>
Média	<b>18,53</b>			
Solução NaOH - 3% NS	10,39	$7,46 \times 10^{-4}$	0,9998	
Solução NaOH - 3% NS	9,84	$2,53 \times 10^{-4}$	0,9999	<b>56%</b>
Média	<b>10,11</b>			

Como dito anteriormente, as soluções com aditivo LS tiveram comportamento semelhante à solução de referência, com apenas 6 e 3% de diferença da mistura de referência para os teores de 2 e 3%, respectivamente. Isso demonstra a estabilidade que o aditivo à base de lignosulfonato tem diante da solução de NaOH, um meio altamente alcalino, considerando o comportamento reológico do material.

Esse comportamento pode explicar de certa forma o melhor desempenho do aditivo LS nas pastas de geopolímero estudadas, que obtiveram um efeito fluidificante perceptível. Entretanto, essa análise é restrita ao ponto de vista reológico e outros fatores físico-químicos também podem influenciar o desempenho do aditivo.

O aditivo NS também se apresentou relativamente estável em um meio alcalino, não demonstrando grandes variações no comportamento reológico visto em relação à solução de NaOH sem aditivo. Contudo, a presença do aditivo NS gerou um aumento na viscosidade da solução de 29 e 56%, para 2 e 3% de teor de aditivo, respectivamente. Isso mostra que o aditivo NS influencia a mistura.

Essa influência pode estar relacionada com a estruturação da mistura de geopolímero notada nos ensaios oscilatórios. Contudo, a presença dos compostos gerados na dissolução da cinza volante parecem ter participação na formação da estrutura em gel observada nas misturas com aditivo NS, já que o mesmo efeito não foi notado quando analisado apenas o sistema solução-aditivo.

A solução com a incorporação do aditivo PC mostrou que esse aditivo sofre alterações quando presente em um meio altamente alcalino. Foi possível observar, ao realizar a mistura de solução que o aditivo teve uma tendência de aglomeração. Desta forma, o aumento da viscosidade apresentado na solução com aditivo PC está diretamente ligado a esses aglomerados ou emaranhados de partículas de aditivo que possivelmente atuaram como cordões elásticos aumentando a resistência ao cisalhamento.

As pastas de geopolímero com aditivo PC foram produzidas com uma energia de mistura muito mais alta que as misturas solução-aditivo, logo esses aglomerados de aditivo dentro da pasta podem ter sido “quebrados”, mas com o decorrer do tempo de ensaio as partículas de aditivo podem ter se emaranhado novamente com a retirada da energia de mistura, o que poderia contribuir com aumento da viscosidade e da tensão de escoamento visto em alguns casos para as pastas com incorporação do aditivo PC.

Palacios e Puertas (2005) observaram que o aditivo à base de policarboxilato sofre mudanças estruturais nas suas cadeias laterais quando sujeito a misturas com hidróxido de sódio, o que faria com que o efeito da repulsão estérica fosse minimizado comprometendo o efeito plastificante do aditivo. Para o aditivo à base de naftaleno sulfonado, esses autores não notaram alterações estruturais no aditivo através de ensaios utilizando o FTIR. Essas mudanças estruturais não foram observadas quando os aditivos foram sujeitos à soluções de  $\text{Ca(OH)}_2$ , o

que reflete o bom desempenho desses em misturas à base de cimento Portland.

O mesmo foi notado considerando o ponto de vista reológico, tendo em vista os resultados anteriormente comentados. Laskar e Bhattacharjee (2012) também observaram que o aditivo PC não consegue manter o mesmo desempenho conhecido para misturas de cimento Portland e que o aditivo LS apresentou melhor desempenho que o aditivo de 3ª geração, entretanto os autores não esclarecem o motivo desse melhor desempenho apresentado.

Diante do exposto, a alta alcalinidade a qual os aditivos são expostos parece ter uma influência determinante no desempenho que os aditivos podem apresentar. Do ponto de vista reológico foi possível verificar que o aditivo que consegue manter-se estruturalmente estável ao meio básico também consegue apresentar o efeito plastificante esperado do aditivo. Seria necessário realizar outros tipos de ensaios para ampliar o entendimento nesse quesito como os de FTIR como citado anteriormente, já que existe bastante variação nos desempenhos apresentados pelos aditivos estudados.

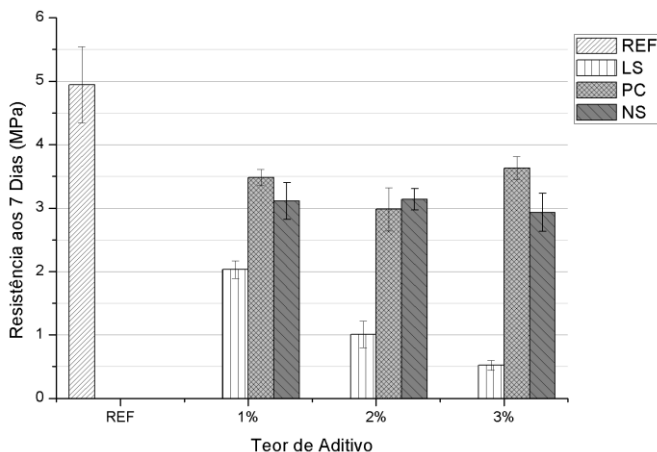
#### 4.6 DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA

Os ensaios de resistência à compressão tiveram o simples objetivo de verificar qual a interferência de cada aditivo e os teores utilizados no estado endurecido das pastas de geopolímero. Os ensaios foram realizados aos 7 dias de idade, pois maior parte da resistência mecânica se desenvolve nas primeiras idades.

Os resultados das determinações de resistência à compressão foram submetidos, com um nível de significância de 5%, a uma análise de variância (ANOVA) para verificação da existência ou não de diferenças significativas entre os valores médios para cada tipo de aditivo e a comparação múltipla de médias pelo teste de Tukey com o emprego do software PAST. Também foi realizada uma análise de variância “Two-way” para verificar a influência dos dois fatores estudados nos valores de resistência mecânica obtidos.

Visando proporcionar um texto mais fluido, os resultados da análise estatística foram agrupados de forma resumida em tabelas que estão dispostas no APÊNDICE III deste trabalho. Na Figura 44 são apresentados os resultados considerando os valores médios calculados.

Figura 44 - Resultados de resistência à compressão aos 7 dias para diferentes tipos e teores de aditivos



Através das análises de variâncias (ANOVA) realizadas foi possível constatar que existem diferenças significativas entre as médias dos valores de resistência nas pastas que tiveram incorporação dos aditivos LS e PC, com uma confiabilidade de 95%. Para os valores médios das pastas com utilização do aditivo NS não foram verificadas diferenças significativas através do cálculo da ANOVA. A análise de variância “two-way”, apresentada na Tabela 12, mostrou que existe influência de ambos os fatores (tipo e teor de aditivo) estudados na resistência à compressão do material, contudo o tipo de aditivo mostrou ter uma influência preponderante sobre o resultado no estado endurecido do geopolímero.

Tabela 12 - ANOVA "two-way" para análise da influência dos fatores estudados na resistência mecânica

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Teor de Aditivo	3,034	2	1,517	<b>34,76</b>	$7,463 \times 10^{-10}$	<b>3,204</b>
Tipo de Aditivo	49,430	2	24,715	<b>566,25</b>	$1,261 \times 10^{-32}$	<b>3,204</b>
Teor x Tipo	5,656	4	1,414	<b>32,39</b>	$1,001 \times 10^{-12}$	<b>2,579</b>
Dentro	1,964	45	0,044			
Total	60,08	53				

O teste de Tukey possibilitou analisar quais valores diferiam entre os teores de aditivo estudados. Os resultados obtidos no programa PAST foram agrupados no APÊNDICE III, junto com as demais análises estatísticas.

Para o aditivo LS houve diferenças significativas entre todos os teores utilizados, assim é possível constatar, dentro da confiabilidade de 95%, que existe a redução da resistência à compressão com o aumento do teor de aditivo LS. Pelo gráfico na Figura 44 é possível perceber que essa diminuição é linear e chega a 89% de redução para 3% de aditivo comparado à mistura de controle.

Para o aditivo PC, houve diferenças significativas entre os teores de 1 e 2% e entre os teores de 2 e 3%. Logo, o teor de 2% de aditivo apresentou resistência inferior aos demais teores que tiveram valores de resistência à compressão estatisticamente semelhantes, com uma redução de 39,8% diante da referência.

Considerando o aditivo NS, não houve diferenças significativas entre nenhum teor de aditivo utilizado, portanto, é possível afirmar, com 95% de confiança, que o aumento do teor de aditivo NS não tem efeito significativo na resistência das pastas. A redução comparada à mistura de controle ficou em torno de 40%.

Por fim, todas as misturas com incorporação de aditivo apresentaram, comparadas à mistura de referência, diferenças significativas através do teste de Tukey. Dessa forma, verificou-se que a utilização dos aditivos influenciou de maneira negativa na resistência mecânica do geopolímero estudado.

Os estudos sobre resistência à compressão de geopolímeros encontrados na literatura apresentam resultados variados que em alguns casos são semelhantes e em outros diferem aos resultados obtidos neste trabalho.

Hardijito et al (2004) observaram que a incorporação de aditivo redutor de água à base de naftaleno, até aproximadamente 2% da massa de cinza volante, não teve interferência significativa na resistência mecânica do concreto geopolimérico produzido com cinza volante e uma combinação de silicato de sódio e hidróxido de sódio. Este resultado difere do que foi mostrado neste trabalho, onde o uso do aditivo NS reduziu a resistência para todos os teores estudados.

Kong e Sanjayan (2010) também observaram interferência significativa na resistência dos concretos, chegando a 54% de redução para o policarboxilato e 21,8% para o naftaleno sulfonado comparados à referência, em misturas de concreto geopolimérico produzido com cinza volante, ativado com silicato de sódio e hidróxido de potássio, utilizando

3,3% de policarboxilato e 1,2% de naftaleno sulfonado em massa de cinza volante.

O mesmo comportamento de redução na resistência à compressão foi observado por Nematollahi e Sanjayan (2014a) no estudo de pastas de geopolímeros de cinza volante ativadas com uma mistura de silicato e hidróxido de sódio, utilizando teor de aditivo de 1%. Esta redução chegou a 16% para aditivo policarboxilato e até 51% para o aditivo naftaleno sulfonado.

Portanto, percebe-se que os altos teores estudados contribuem negativamente na resistência do geopolímero estudado e a atuação dos aditivos dispersantes difere bastante do comportamento em tradicionais misturas de cimento Portland. Os estudos de Palacios e Puertas (2005) e Nematollahi e Sanjayan (2014a) explicam que essa diferença pode ser devido à instabilidade dos aditivos plastificantes em sistemas altamente alcalinos, o que pode gerar mudanças na estrutura química desse material.

É possível que haja alguma interferência dos aditivos no processo de policondensação, já que este processo influi diretamente na resistência do geopolímero. É possível que os aditivos interfiram também na porosidade do material no estado endurecido, causando redução na resistência mecânica. Contudo, esta propriedade não foi estudada neste trabalho e poderia ser melhor avaliada em futuras pesquisas.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões obtidas através da execução do programa experimental dessa Dissertação de forma sintetizada.

Em relação aos resultados dos ensaios de espalhamento, esses ensaios serviram fundamentalmente para avaliar inicialmente as pastas de geopolímero. Foi possível testar as pastas para os diferentes parâmetros de dosagem estudados. A grande vantagem do ensaio de espalhamento foi a possibilidade de observar o comportamento do material em um volume maior o que permitiu avaliar a segregação entre pasta e aditivo. Nas pastas de 8M e 3% de teor de aditivo, principalmente utilizando o aditivo LS foi notada a segregação do aditivo, entretanto para as pastas de 12M esse problema não persistiu possivelmente pela maior quantidade de soluto em solução. Os resultados de espalhamento conseguiram se aproximar aos resultados obtidos na reometria rotacional, apresentando comportamentos semelhantes.

Contudo, os ensaios de reometria rotacional permitiram avaliar o estado fresco com alta precisão avaliando a influência de cada tipo de aditivo utilizado (LS, PC e NS) diante dos parâmetros de dosagem trabalhados. Dentre os fatores analisados, a variação da concentração molar da solução ativadora foi o fator que mais impactou negativamente os parâmetros reológicos.

Entre os aditivos utilizados, o LS e PC ainda foram menos afetados com o aumento da molaridade, diferente do aditivo NS que apresentou valores de tensão limite dezenas de vezes superiores aos apresentados na demais misturas. Para viscosidade plástica, o aditivo LS apresentou melhor desempenho entre os aditivos estudados. O aumento da concentração molar alterou significativamente o comportamento dos aditivos, mesmo o aditivo LS que apresentou melhor desempenho em geral não conseguiu apresentar o mesmo efeito plastificante com a variação desse parâmetro.

Quanto à influência da variação na relação solução ativadora-cinza volante, percebeu-se que considerando todos os resultados o aumento da relação S produz menores valores de tensão de escoamento e viscosidade. Contudo, foi visto que o desempenho dos aditivos é mais significativo em misturas mais secas, já uma relação líquido-sólido muito alta sobrepõe o efeito do aditivo. Seria importante estudar como o aditivo LS, que teve melhor desempenho dentre os aditivos, se comportaria em mistura de relação líquido-sólido igual ou menor a 0,4 e se haveriam melhores resultados para resistência mecânica.

Considerando a variação do teor de aditivo, apenas o aditivo LS apresentou o aumento do efeito fluidificante e consequente redução na tensão limite e na viscosidade com o aumento de aditivo. Os aditivos PC e NS, para todos os casos de pastas de 8M, mostraram valores superiores à amostra de referência, considerando os valores de tensão de escoamento.

Para o aditivo PC percebeu-se que o aumento do aditivo gerava um aumento na tensão de escoamento e na viscosidade em muitas amostras, demonstrando que o aditivo sofria alguma instabilidade. Realmente pode ser verificada uma instabilidade do aditivo PC através do ensaio com solução ativadora e aditivo.

O aumento do teor de aditivo NS também resultou para algumas amostras no aumento da tensão de escoamento e visto que esse aumento seria devido à formação de uma estrutura gel que foi inicialmente verificada nos ensaios de reometria rotacional. Com o uso do ensaio oscilatório foi possível confirmar que o aditivo NS realmente forma um gel com estrutura suficiente para refletir no aumento da tensão de escoamento.

Logo, considerando o estado fresco das pastas de geopolímeros produzidas com cinza volante e ativadas com hidróxido de sódio, os aditivos à base de policarboxilato e à base de naftaleno sulfonado não contribuem para melhoria das características no estado fresco.

Quanto ao efeito dos aditivos e seus teores na resistência à compressão das pastas, percebeu-se que a incorporação de aditivos utilizados tem influência negativa na resistência à compressão. O aditivo LS apresentou maior redução nos valores de resistência mecânica. Assim, pode-se concluir que os teores acima de 1% de aditivo LS não produziram benefícios tanto no estado fresco como no estado endurecido. Um estudo da porosidade do material poderia ser realizado em trabalhos futuros, visando compreender se existe relação entre o aumento do teor de aditivo e a quantidade de poros no material endurecido.

Como alternativa para minimizar o efeito negativo do aditivo na resistência mecânica seria a otimização da dosagem das pastas para atingir valores mais altos de resistência à compressão. Essa otimização poderia envolver o uso de uma solução ativadora combinada de silicato de sódio e hidróxido de sódio, já que a sílica em solução garante a formação do gel, gerando melhores resultados no estado endurecido.



Também o uso de uma fonte de aluminossilicato que seja mais reativa e com percentual maior de alumina que a cinza volante, como metaculim, por exemplo, já que a cinza se decompõem parcialmente, o que também reduziria a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 4,75, valor acima do recomendado na literatura, o qual poderia causar redução na resistência. A adição de um material com mais alumina também evitaria uma possível carbonatação nos corpos de prova.

Baseado nos resultados e nas conclusões pode-se verificar que as pastas de geopolímeros estudadas possuem potencial para apresentar melhores resultados, principalmente quando considerado o estado endurecido desse material. Dessa forma são feitas algumas sugestões para futuros trabalhos:

- a) Utilizar uma solução ativadora combinada de silicato de sódio e hidróxido de sódio, variando as relações  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , visando obter melhores resultados de resistência à compressão e analisar a influência do lignosulfonato, tanto no estado fresco como endurecido.
- b) Analisar a incorporação de alguma fonte de aluminossilicato mais reativo junto a cinza volante, como metacaulim, visando melhorar as propriedades mecânicas do geopolímero. Analisando também a influência do aditivo nessa composição.
- c) Conduzir ensaios de análise microestrutural utilizando FTIR para ampliar o entendimento do efeito do aditivo à base de lignosulfonato na microestrutura do geopolímero.
- d) Avaliar como os aditivos influenciam em propriedades como a porosidade, visando entender melhor seu efeito sobre a resistência mecânica do geopolímero

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, ACI. **ACI 116R**: Cement and concrete terminology. American Concrete Institute. Farmington Hills, MI, USA, p. 73. 2000.

BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J.G.; CHENG, Y.B. **Alkali activation of Australian slag cements**. Cement and Concrete Research, v. 29, p. 113-120, 1999.

BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J.G.; CHENG, Y.B. **Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete**. Cement and Concrete Research, v. 30, p. 1367-1374, 2000.

BANFILL, P. F. G. **The rheology of fresh cement and concrete – a review**. In. Proceedings of the 11th international cement chemistry congress, 2003.

BANFILL, P. F. G. **Rheology of Fresh Cement And Concrete**. Rheology Reviews, 2006, p. 61 - 130.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 1993. 199 p.

BILIM C, KARAHAN O, DURAN ATIS C, SERHAN-ILKENTAPAR. **Influence of admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars subjected to different curing conditions**. Materials & Design.; v44:p 540–547. 2013

BROUGH AR, ATKINSON A. **Sodium silicate-based alkali-activated slag mortars.Part I. Strength, hydration and microstructure**. Cement and Concrete Research 2002;32:865–79.

BROWER; L. ; FERRARIS, C. F. **Comparison of Concrete Rheometers** Reprinted from the Concrete International, Vol. 25, No. 8, p. 41-47, 2003.

CARLESSO, D.M. **Avaliação do desempenho do aditivo superplastificante de base policarboxilato pré-tratado por sonicação no comportamento reológico de pastas de cimento portland.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2015

CESARI, V.F. **Influência do uso de aditivos dispersantes em pastas de geopolímero produzido com cinza volante e hidróxido de sódio.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2015.

CHEN, C; HABERT, G.; BOUZIDI, Y.; JULLIEN, A. **Environmental impact of cement production: Detail of the different processes and cement plant variability evaluation,** Journal of Cleaner Production . v.18. p.478. 2010

CHINDAPRASIRT, P.; CHAREERAT, T.; SIRIVIVATNANON, V. **Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer.** Cement & Concrete Composites, v. 29, p. 224-229, 2007.

COLLINS, F.G.; SANJAYAN, J.G. Workability and mechanical properties of alkali-activated slag concrete. **Cement and Concrete Research,** v. 29, p. 607-610, 1999.

CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; BANFILL, P.F.G. Alkali activated fly ash: effect of admixtures on paste rheology. **Rheological Acta,** v. 48, i. 4, p. 447-455, 2009.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymers: Inorganic polymeric new materials.** Journal of Thermal Analysis, v. 37, p. 1633-1656, 1991.

\_\_\_\_\_. **Properties of geopolymer cements.** In: Proceedings of the First International Conference Alkaline Cements and Concretes. Ucrânia. 1994. p.131-149.

\_\_\_\_\_. **Chemistry of geopolymeric systems, terminology.** Géopolymère '99 Conference Proceedings. Saint-Quentin: Institut Géopolymère. 1999.

\_\_\_\_\_. **30 Years of successes and failures in geopolimer applications.** Market trends and potential breakthroughs. Proceedings of Geopolymer 2002 Conference. Melbourne, Australia: Geopolymer Institute. 2002a.

\_\_\_\_\_. **Environmentally driven geopolimer cement applications.** Proceedings of Geopolymer 2002 Conference. Melbourne, Australia: Geopolymer Institute. 2002b.

\_\_\_\_\_. **Geopolymer cement: a review.** Saint-Quentin: Institut Géopolymère. 2013.

DE LARRARD F.; FERRARIS, C. F.; SEDRAN, T. Fresh concrete: A Herschel-Bulkley material. **Materials and Structures/Matériaux et Constructions**, Vol. 31, 1998, p. 494-498.

DIAZ-LOYA, E. I.; ALLOUCHE, E. N.; VAIDYA, S. **Mechanical properties of fly-ash-based geopolimer concrete.** ACI Materials Journal, v. 108, n. 3, p. 300-306, 2011.

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J.L.; LUKEY, G.C.; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J.S.J. Geopolymer technology: The current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 2917-2933, 2007.

FAVIER, A.; HABERT, G.; LACAILLERIE, J. B.; ROUSSEL, N. Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolimer pastes. **Cement and Concrete Research**. v. 48. p 9-16, 2013.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Characterization of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. **Fuel**, v. 82, p. 2259-2265, 2003.

\_\_\_\_\_. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1984-1992, 2005.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; REVUELTA, D. **Alkali activation of industrial by-products to develop new earth-friendly cements**. Proceeding of the 11th International Conference on Non-Conventional Materials And Technologies (NOMAT 2009). Bath, Reino Unido: 2009.

FERRARIS, C.F.; BROWER, L.; BEAUPRÉ, D.; CHAPDELAINÉ, F.; DOMONE, P.; KOEHLER, E.; SHEN, L.; SONEBI, M.; STRUBLE, L.; TEPKE, D.; WALLEVIK, O.; WALLEVIK, J. **Comparison of concrete rheometers: International tests at LCPC (Nantes, France) NISTIR 6819** National Institute of Standards and Technology, 2001.

GARCÍA-LODEIRO, I.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Alkali-activated based concrete. In: PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S.; LABRINCHA, J.; JOHN, V.M. **Eco-Efficient Concrete** - Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. Cambridge, Reino Unido: Woodhead Publishing, p. 439-487, 2013.

GOURLEY, J.T. **Geopolymers: opportunities for environmentally friendly construction materials**. In: Materials 2003 Conference: Adaptive materials for a modern society, Sidney, Institute of Materials Engineering Australia. 2003.

HACKLEY, V. A.; FERRARIS, C. F. Guide to Rheological Nomenclature: Measurements in Ceramic Particulate Systems. National Institute of Standards and Technology **Special Publication 945 Natl. Inst. Stand. Technol.** Spec. Publ. 946, 31 pages, 2001

HARDJITO, D.; RANGAN, B. V. **Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete**. Research Report GC1. Faculty of Engineering, Curtin University of Technology. Perth, Australia. 2005.

HARDJITO, D.; WALLAH, S.E.; SUMAJOUW, D.M.J.; RANGAN, B.V. On the Development of Fly Ash-based Geopolymer Concrete. **ACI Materials Journal**, v. 101, i. 6, p. 467-472, 2004.

KATZ, A. Microscopic study of alkali-activated fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 2, p. 197-208, 1998.

KHALE, D.; CHAUDHARY, R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. **Journal of Materials Science**, v. 42, i. 3, p. 729-746, 2007.

KHOURY, Z. **Application of dynamic oscillatory rheology and Fourier transform infrared spectroscopy in the study of the mechanism of myosin gelation**. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos), McGill University, Montreal, Québec. 2003.

KOEHLER, E. P.; FOWLER, D. W. **Summary of Concrete Workability Test Methods**. ICAR 105-1. International Center for Aggregates Research the University of Texas at Austin. 92 p. 2003

KOMNITSAS K., ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. **Minerals Engineering**, v. 20, i. 14, p. 1261–1277, 2007.

KONG, D.L., J.G. SANJAYAN, AND K. SAGOE-CRENTSIL. Comparative Performance of Geopolymers Made with Metakaolin and Fly Ash After Exposure to Elevated Temperatures. **Cement and Concrete Research**, Cement and Concrete Research, v 37: p. 1583 - 1589. 2007.

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

KOVLER, K.; ROUSSEL, N. Properties of fresh and hardened concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 41, 2011, p. 775–792

LASKAR, A.I.; BHATTACHARJEE, R. **Effect of plasticizer and superplasticizer on workability of fly ash based geopolymer concrete**. Proceedings of International Conference on Advances in Architecture and Civil Engineering (AARCV 2012), v.2, p. 974-977, 2012.

LIVI, C.N. **Contribuição ao desenvolvimento de geopolímeros à base de cinza volante**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2013.

MARTIN, J.F.M. Aditivos para concreto. In: ISAIA, G.C. **Concreto - Ensino, pesquisa e realizações**. São Paulo: IBRACON, v.2, 2005.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: IBRACON, 2008.

MONTE, R. **Avaliação de métodos de ensaio de fluidez em pastas de cimento com aditivos superplastificantes**. Boletim Técnico BT/PCC/478. Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo: EPUSP, 2008.

NACHBAUR, L; MUTIN, J.C; NONAT, A; CHOPLIN, L. Dynamic Mode Rheology of Cement and Tricalcium Silicate Pastes from Mixing to Setting. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 2, p 183-192, fev. 2001.

NEMATOLLAHI, B.; SANJAYAN, J. Effect of different superplasticizers and activator combinations. **Materials and Design**, v. 57, p. 667-672, 2014a.

NEMATOLLAHI, B.; SANJAYAN, J. Efficacy of Available Superplasticizers on Geopolymers. **Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology**, v. 7, i. 7, p. 1278-1282, 2014b.

OLIVIA, M.; SARKER, P.; NIKRAZ, H. **Water penetrability of low calcium fly ash geopolymer concrete**. **Conference on Construction and Building Technology, International**, 2008.

PANIAS, D.; GIANNOPOULOU, I. P. Development of inorganic polymeric materials based on fired coal fly ash. **Acta Metallurgica Slovaca**, v. 12, p. 321 - 327, 2006.

PALACIOS, M.; PUERTAS, F. **Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars**. **Cement and Concrete Research** (2005). 35:1358-67.

PALACIOS, M.; BANFILL, P. F. G ; PUERTAS, F. **Rheology and setting of alkali-activated slag pastes and mortars: effect of organic admixture**. **ACI Materials Journal**. March-April, 2008.

PALOMO, A.; BLANCO-VARELA, M.T.; GRANIZO, M.L.; PUERTAS, F.; VAZQUEZ, T.; GRUTZEK, M.W. **Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 997-1004, 1999.

PALOMO, A.; BANFILL, P.F.G.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; SWIFT, D.S. **Properties of alkali-activated fly ashes determined from rheological measurements**, *Advances in Cement Research*, 17, No. 4, 143–151, 2005.

PALOMO, A.; KRIVENKO, P.; KAVALEROVA, E.; MALTSEVA, O. A review on alkaline activation: new analytical perspectives, **Mater. Construcc.** 64 (315) (2014) e022.

PAPPO, A.; PIANI, L. Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 2097-2101, 2004.

POULESQUEN, A.; FRIZON, F.; LAMBERTIN, D. Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, p. 3565-3571, 2011.

PUERTAS, F.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; IZQUIERDO, J.D.; GRANIZO, M.L. Effect of superplasticisers on the behavior and properties of alkaline cements. **Advances in Cement Research**, v. 15, i. 1, p. 23–28, 2003.

PUERTAS, F.; VARGA, C.; ALONSO, M.M. Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution. **Cement & Concrete Composites** 53 (2014) 279–288.

PUERTAS, F.; TORRES-CARRASCO, M. Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation. *Cement and Concrete Research*. 57 (2014) 95.

RAMACHANDRAN, V.S. **Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science, and Technology**. (Second Edition). Ottawa, Ontario, Canada, p 138-139, 1996.



RATTANASAK, U.; PANKHET, K.; CHINDAPRASIRT, P. Effect of chemical admixtures on properties of high-calcium fly ash geopolymer. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 18, i. 3, 364-370, 2011.

REPETTE, W. L. Concretos de última geração: presente e futuro. In: ISAIA, G.C. **Concreto – Ensino e Pesquisa e Realizações**. São Paulo: IBRACON, p. 633-653, 2005.

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.

ROMAGNOLI, M; LEONELLI, C; KAMSE, E; LASSINANTTI GUALTIERI, M. **Rheology of geopolymer by DOE approach**. Construction and Building Materials, n 36, 251–258, 2012.

ROMAGNOLI, M; SASSATELLI, P; LASSINANTTI GUALTIERI, M; TARI G. **Rheological characterization of fly ash-based suspensions**. Construction and Building Materials. n 65, 526–534, 2014.

ROMANO, R. D. E.; CARDOSO, F. A.; PILEGGI, R. G. Propriedades do Concreto no Estado Fresco, In: ISAIA, G. C. ed. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2011. Cap. 13, p. 453-500

SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria. Fundamentos Teóricos e Práticos**. Rio de Janeiro. 2º Edição. Art Liber Editora. 2006. p. 141-144.

SCHULTZ, M. A. **Rheological Studies of Fresh Cement Pastes**. Illinois, 1991. 192 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Cerâmica) – University of Illinois at Urbana-Champaign, 1991.

SCHULTZ, M. A.; STRUBLE, L. J. Use of Oscillatory Shear to Study Flow Behavior of Fresh Cement Paste. **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 2, p. 273-282, 1993.

SHI, C.; KRIVENKO, P. V.; ROY, D. **Alkali-activated cements and concretes**. Abingdon, UK: Taylor & Francis, 2006.

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

SWANEPOEL JC, STRYDOM CA. **Utilisation of fly ash in a geopolymeric material.** *Applied Geochemistry* 2002;17:1143–8.

THAKUR, R. N.; GHOSH, S. Effect of mix composition on compressive strength and microstructure of fly ash based geopolymer composites. **ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 4, i. 4, 2009.

TORRES-CARRASCO, M.; PALOMO, J.G.; PUERTAS, F. Sodium Silicate solutions from dissolution of glass wastes: statistical analysis, **Mater. Construcc.** 64 (314) (2014) e014.

TORRES-CARRASCO, M.; RODRÍGUEZ-PUERTAS, C.; ALONSO, M. D. M.; PUERTAS, F. **Alkali activated slag cements using waste glass as alternative activators. Rheological behavior.** *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.* 54(2015) 45-57.

YANG, K.H.; JUNG, Y.B.; CHO, M.S.; TAE, S.H. **Effect of supplementary cementitious materials on reduction of CO<sub>2</sub>: Emissions from concrete.** *Journal. Clean. Prod.* (in press) 2015.

XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. **International Journal of Mineral Processing**, v. 59, p. 247-266, 2000.

\_\_\_\_\_. The effect of the alkalis metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineer Aspects**, v. 216, p. 27-44, 2003.

## APÊNDICE I: RESULTADOS DE ESPALHAMENTO (MINI-SLUMP)

Tabela 13 - Resultados dos ensaios de espalhamento para todas as misturas produzidas

MISTURA	ESPALHAMENTO (mm)		
	0 min	30 min	60 min
8MS0,5 REF	53,0	56,0	57,0
8MS0,5 LS 1%	77,8	88,6	94,0
8MS0,5 LS 2%	103,5	122,3	129,8
8MS0,5 LS 3%	114,3	135,3	146,3
8MS0,5 PC 1%	52,0	61,5	64,3
8MS0,5 PC 2%	54,1	57,5	59,7
8MS0,5 PC 3%	57,3	63,5	65,7
8MS0,5 NS 1%	-	47,5	-
8MS0,5 NS 2%	53,3	49,8	50,0
8MS0,5 NS 3%	74,5	68,0	66,0
8MS0,55 REF	91,0	94,8	98,0
8MS0,55 LS 1%	115,5	128,3	126,8
8MS0,55 LS 2%	131,3	142,8	143,5
8MS0,55 LS 3%	141,2	148,5	152,5
8MS0,55 PC 1%	83,0	88,6	89,0
8MS0,55 PC 2%	72,8	81,1	83,8
8MS0,55 PC 3%	79,0	85,1	86,0
8MS0,55 NS 1%	75,0	83,0	82,8
8MS0,55 NS 2%	93,1	91,6	91,3
8MS0,55 NS 3%	111,2	92,1	95,5
8MS0,6 REF	110,0	110,3	115,5
8MS0,6 LS 1%	137,5	151,5	149,0
8MS0,6 LS 2%	149,3	159,5	160,5
8MS0,6 LS 3%	157,2	162,5	169,2
8MS0,6 PC 1%	113,5	115,9	117,6
8MS0,6 PC 2%	116,8	114,0	109,5

8MS0,6 PC 3%	<b>112,8</b>	<b>119,4</b>	<b>117,0</b>
8MS0,6 NS 1%	<b>110,8</b>	<b>117,5</b>	<b>119,0</b>
8MS0,6 NS 2%	<b>113,3</b>	<b>115,8</b>	<b>118,8</b>
8MS0,6 NS 3%	<b>128,5</b>	<b>119,3</b>	<b>119,7</b>
12MS0,6 REF	<b>87,0</b>	<b>91,5</b>	<b>93,4</b>
12MS0,6 LS 1%	<b>80,5</b>	<b>93,0</b>	<b>100,5</b>
12MS0,6 LS 2%	<b>68,5</b>	<b>98,2</b>	<b>102,5</b>
12MS0,6 LS 3%	<b>66,8</b>	<b>98,8</b>	<b>110,0</b>
12MS0,6 PC 1%	<b>80,6</b>	<b>84,4</b>	<b>92,5</b>
12MS0,6 PC 2%	<b>76,3</b>	<b>83,8</b>	<b>92,1</b>
12MS0,6 PC 3%	<b>75,4</b>	<b>83,3</b>	<b>89,5</b>
12MS0,6 NS 1%	<b>51,9</b>	<b>59,5</b>	<b>62,5</b>
12MS0,6 NS 2%	<b>51,4</b>	<b>58,3</b>	<b>61,8</b>
12MS0,6 NS 3%	<b>45,5</b>	<b>58,5</b>	<b>63,0</b>

## APÊNDICE II: RESULTADOS DE REOMETRIA ROTACIONAL

Tabela 14 - Resultados de tensão de escoamento e viscosidade segundo o modelo de Herschel-Bulkley para as misturas de S 0,5

i	Identificação	Tau Zero (Pa)	K	n	Viscosidade Plástica (Pa.s)	r
1	8MS0,5 REF - 0min	-			-	
2	8MS0,5 REF - 30min	-			-	
3	8MS0,5 REF - 60min	-			-	
4	<b>8MS0,5 LS1% - 0min</b>	1,501	3,097	0,9076	2,088	0,9993
5	<b>8MS0,5 LS1% - 30min</b>	1,759	2,484	0,8803	1,491	0,9999
6	<b>8MS0,5 LS1% - 60min</b>	1,468	1,922	0,9726	1,710	0,9999
7	8MS0,5 LS2% - 0min	0,6417	2,606	0,9532	2,134	0,9999
8	8MS0,5 LS2% - 30min	0,383	1,723	1,027	1,934	0,9999
9	8MS0,5 LS2% - 60min	0,5728	2,677	0,9172	1,880	0,9998
10	<b>8MS0,5 LS3% - 0min</b>	0,2008	1,665	1,05	2,062	1
11	<b>8MS0,5 LS3% - 30min</b>	0,1639	1,48	1,095	2,222	0,9999
12	<b>8MS0,5 LS3% - 60min</b>	0,104	2,07	1,039	2,445	0,9998
13	8MS0,5 PC1% - 0min	4,788	7,351	0,865	4,132	0,9999
14	8MS0,5 PC1% - 30min	5,306	9,150	0,865	5,152	0,9998
15	8MS0,5 PC1% - 60min	7,258	12,380	0,836	6,143	0,9999
16	<b>8MS0,5 PC2% - 0min</b>	13,48	6,943	0,768	2,582	0,9998
17	<b>8MS0,5 PC2% - 30min</b>	15,32	11,880	0,707	3,414	0,9998
18	<b>8MS0,5 PC2% - 60min</b>	11,32	8,181	0,779	3,196	0,9997
19	8MS0,5 PC3% - 0min	12,92	7,391	0,758	2,637	0,9999
20	8MS0,5 PC3% - 30min	13,12	7,962	0,750	2,744	0,9997
21	8MS0,5 PC3% - 60min	15,09	8,244	0,790	3,366	0,9999
22	<b>8MS0,5 NS1% - 0min</b>	19,87	8,463	0,7468	2,880	0,9954
23	<b>8MS0,5 NS1% - 30min</b>	19,42	9,761	0,5883	1,699	0,9999
24	<b>8MS0,5 NS1% - 60min</b>	22,06	3,778	0,7942	1,572	0,9999
25	8MS0,5 NS2% - 0min	12,52	3,113	0,8136	1,407	0,9999
26	8MS0,5 NS2% - 30min	11,13	2,919	0,954	2,402	0,9986
27	8MS0,5 NS2% - 60min	10,23	1,301	1,013	1,375	0,9507
28	<b>8MS0,5 NS3% - 0min</b>	4,792	3,214	0,902	2,113	0,9997
29	<b>8MS0,5 NS3% - 30min</b>	7,183	4,457	0,862	2,475	0,9977
30	<b>8MS0,5 NS3% - 60min</b>	9,121	5,471	0,912	3,755	0,9948

Tabela 15 - Resultados de tensão de escoamento e viscosidade segundo o modelo de Herschel-Bulkley para as misturas de S 0,55

i	Identificação	Tau Zero (Pa)	K	n	Visc. Plástica (Pa.s)	r
1	8MS0,55 REF - 0min	3,617	7,611	0,911	5,195	0,9998
2	8MS0,55 REF - 30min	4,949	9,021	0,903	5,951	0,9999
3	8MS0,55 REF - 60min	4,544	8,869	0,887	5,477	0,9998
4	<b>8MS0,55 LS1% - 0min</b>	0,5291	1,169	1,090	1,718	0,9999
5	<b>8MS0,55 LS1% - 30min</b>	0,6752	1,302	1,099	1,988	0,9998
6	<b>8MS0,55 LS1% - 60min</b>	0,5801	1,415	1,052	1,767	0,9999
7	8MS0,55 LS2% - 0min	0,2615	1,380	1,107	2,181	0,9998
8	8MS0,55 LS2% - 30min	0,2306	1,337	1,093	1,990	0,9998
9	8MS0,55 LS2% - 60min	0,2464	1,389	1,100	2,130	0,9997
10	<b>8MS0,55 LS3% - 0min</b>	0,1972	0,940	1,102	1,454	0,9999
11	<b>8MS0,55 LS3% - 30min</b>	0,1885	0,736	1,118	1,219	0,9997
12	<b>8MS0,55 LS3% - 60min</b>	0,1698	0,646	1,166	1,314	0,9999
13	8MS0,55 PC1% - 0min	3,515	5,55	0,8096	2,466	0,9954
14	8MS0,55 PC1% - 30min	4,411	6,37	0,7909	2,614	0,9999
15	8MS0,55 PC1% - 60min	3,469	6,444	0,8077	2,840	0,9996
16	<b>8MS0,55 PC2% - 0min</b>	11,3	11,180	0,796	4,688	0,9999
17	<b>8MS0,55 PC2% - 30min</b>	6,63	5,999	0,869	3,433	0,9986
18	<b>8MS0,55 PC2% - 60min</b>	8,099	9,079	0,821	4,234	0,9507
19	8MS0,55 PC3% - 0min	13,68	7,955	0,8256	3,783	0,9997
20	8MS0,55 PC3% - 30min	11,04	4,616	0,9268	3,377	0,9977
21	8MS0,55 PC3% - 60min	11,08	4,917	0,9146	3,415	0,9948
22	<b>8MS0,55 NS1% - 0min</b>	7,28	2,760	0,965	2,372	0,9999
23	<b>8MS0,55 NS1% - 30min</b>	9,102	2,821	0,928	2,074	0,9988
24	<b>8MS0,55 NS1% - 60min</b>	9,328	3,966	0,896	2,547	0,9997
25	8MS0,55 NS2% - 0min	9,242	2,757	0,924	1,997	0,9997
26	8MS0,55 NS2% - 30min	9,76	2,666	0,973	2,375	0,998
27	8MS0,55 NS2% - 60min	7,82	1,455	1,012	1,532	0,9939
28	<b>8MS0,55 NS3% - 0min</b>	3,546	1,777	0,936	1,353	0,9991
29	<b>8MS0,55 NS3% - 30min</b>	4,205	2,559	0,930	1,895	0,9976
30	<b>8MS0,55 NS3% - 60min</b>	4,376	2,017	0,998	1,996	0,9986

Tabela 16 - Resultados de tensão de escoamento e viscosidade segundo o modelo de Herschel-Bulkley para as misturas de S 0,6

i	Identificação	Tau Zero (Pa)	K	n	Visc. Plástica (Pa.s)	r
1	8MS0,6 REF - 0min	1,458	3,139	0,940	2,429	0,9998
2	8MS0,6 REF - 30min	1,973	3,390	0,951	2,754	0,9998
3	8MS0,6 REF - 60min	1,501	2,995	0,939	2,308	0,9999
4	<b>8MS0,6 LS1% - 0min</b>	0,3627	1,134	1,043	1,363	0,9999
5	<b>8MS0,6 LS1% - 30min</b>	0,3254	1,022	1,067	1,361	1
6	<b>8MS0,6 LS1% - 60min</b>	0,2707	0,6332	1,078	0,884	0,9999
7	8MS0,6 LS2% - 0min	0,116	0,4387	1,113	0,711	1
8	8MS0,6 LS2% - 30min	0,158	0,7483	1,096	1,128	0,9999
9	8MS0,6 LS2% - 60min	0,1222	0,5373	1,132	0,945	0,9999
10	<b>8MS0,6 LS3% - 0min</b>	0,12	0,489	1,129	0,849	0,9999
11	<b>8MS0,6 LS3% - 30min</b>	0,1224	0,6295	1,133	1,112	1
12	<b>8MS0,6 LS3% - 60min</b>	0,09642	0,4348	1,122	0,733	1
13	8MS0,6 PC1% - 0min	1,414	1,798	0,9541	1,478	0,9997
14	8MS0,6 PC1% - 30min	1,83	2,108	0,9533	1,727	0,9997
15	8MS0,6 PC1% - 60min	1,834	2,721	0,854	1,460	1
16	<b>8MS0,6 PC2% - 0min</b>	1,752	1,441	1,013	1,523	0,9999
17	<b>8MS0,6 PC2% - 30min</b>	1,84	1,263	1,04	1,498	0,9998
18	<b>8MS0,6 PC2% - 60min</b>	2,627	1,862	1,019	2,019	0,9999
19	8MS0,6 PC3% - 0min	1,36	0,9216	1,075	1,270	0,9999
20	8MS0,6 PC3% - 30min	1,916	1,024	1,067	1,364	1
21	8MS0,6 PC3% - 60min	1,571	1,141	1,039	1,348	1
22	<b>8MS0,6 NS1% - 0min</b>	2,574	1,533	0,9559	1,270	0,9993
23	<b>8MS0,6 NS1% - 30min</b>	3,063	1,191	1,007	1,227	0,9999
24	<b>8MS0,6 NS1% - 60min</b>	4,096	1,288	1,051	1,602	0,9934
25	8MS0,6 NS2% - 0min	3,691	1,662	0,9104	1,134	0,9996
26	8MS0,6 NS2% - 30min	4,926	1,169	1,013	1,236	0,9999
27	8MS0,6 NS2% - 60min	5,538	1,368	0,9835	1,275	0,9974
28	<b>8MS0,6 NS3% - 0min</b>	2,263	0,8018	1,073	1,096	0,9998
29	<b>8MS0,6 NS3% - 30min</b>	2,574	1,217	1,001	1,222	0,9994
30	<b>8MS0,6 NS3% - 60min</b>	3,174	1,24	1,033	1,428	0,9999

Tabela 17 - Resultados de tensão de escoamento e viscosidade segundo o modelo de Herschel-Bulkley para as misturas de 12M S 0,6

i	Identificação	Tau Zero (Pa)	K	n	Visc. Plástica (Pa.s)	r
1	12MS0,6 REF - 0min	8,583	9,099	0,9688	7,964	1
2	12MS0,6 REF - 30min	9,343	9,79	0,9658	8,460	0,9999
3	12MS0,6 REF - 60min	9,48	9,757	0,9619	8,292	1
4	<b>12MS0,6 LS1% - 0min</b>	5,934	7,418	0,8623	4,124	0,9981
5	<b>12MS0,6 LS1% - 30min</b>	3,883	6,925	0,865	3,894	0,9977
6	<b>12MS0,6 LS1% - 60min</b>	3,893	9,224	0,8228	4,335	0,9999
7	12MS0,6 LS2% - 0min	9,111	5,666	0,8936	3,599	0,9996
8	12MS0,6 LS2% - 30min	4,269	3,568	0,9588	2,992	0,9999
9	12MS0,6 LS2% - 60min	4,691	5,863	0,875	3,440	0,9999
10	<b>12MS0,6 LS3% - 0min</b>	10	4,67	0,9237	3,372	0,9999
11	<b>12MS0,6 LS3% - 30min</b>	8,573	5,354	0,8924	3,383	0,9998
12	<b>12MS0,6 LS3% - 60min</b>	7,248	4,414	0,9268	3,230	0,9998
13	12MS0,6 PC1% - 0min	8,057	13,82	0,8886	8,593	1
14	12MS0,6 PC1% - 30min	6,779	8,622	0,9754	7,762	1
15	12MS0,6 PC1% - 60min	5,529	9,141	0,899	5,941	1
16	<b>12MS0,6 PC2% - 0min</b>	6,864	8,913	0,8955	5,707	0,9994
17	<b>12MS0,6 PC2% - 30min</b>	7,043	7,857	0,9464	6,250	0,9999
18	<b>12MS0,6 PC2% - 60min</b>	7,416	8,402	0,9298	6,227	1
19	12MS0,6 PC3% - 0min	6,862	6,629	0,9323	4,965	0,9999
20	12MS0,6 PC3% - 30min	6,175	5,486	0,9997	5,479	0,9996
21	12MS0,6 PC3% - 60min	7,755	7,604	0,9382	5,841	0,9999
22	<b>12MS0,6 NS1% - 0min</b>	47,77	47,02	0,6049	8,778	0,9999
23	<b>12MS0,6 NS1% - 30min</b>	42,46	44,44	0,6049	8,297	1
24	<b>12MS0,6 NS1% - 60min</b>	36,02	30,72	0,6733	7,658	1
25	12MS0,6 NS2% - 0min	89,06	54,46	0,5634	8,535	1
26	12MS0,6 NS2% - 30min	99,3	66,94	0,5163	8,603	0,9999
27	12MS0,6 NS2% - 60min	78,41	50,6	0,5683	8,095	1
28	<b>12MS0,6 NS3% - 0min</b>	167,4	68	0,5092	8,482	0,9999
29	<b>12MS0,6 NS3% - 30min</b>	160,5	85,89	0,4695	9,067	0,9997
30	<b>12MS0,6 NS3% - 60min</b>	168,6	87,41	0,441	8,187	0,9993



### APÊNDICE III: RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Neste apêndice são apresentadas as tabelas contendo os resultados da análise estatística envolvendo os resultados de resistência compressão de forma resumida.

Tabela 18 - Valores de resistência média, desvio padrão e coeficiente de variação dos dados de resistência à compressão

Mistura	Resistência Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	CV
REF	4,94	0,60	12%
LS 1%	2,09	0,14	6%
LS 2%	1,01	0,21	16%
LS 3%	0,52	0,08	12%
PC 1%	3,48	0,13	4%
PC 2%	2,98	0,34	12%
PC 3%	3,63	0,18	5%
NS 1%	3,11	0,29	9%
NS 2%	3,14	0,17	5%
NS 3%	2,94	0,30	9%

Tabela 19 - ANOVA para os dados de resistência à compressão das pastas com aditivo LS

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Entre grupos	7,14	2	3,57	<b>241,25</b>	$3,932 \times 10^{-12}$	<b>3,68</b>
Dentro dos grupos	0,22	15	0,01			
Total	7,36	17				

Tabela 20 - ANOVA para os dados de resistência à compressão das pastas com aditivo PC

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Entre grupos	1,41	2	0,70	<b>12,52</b>	0,000634086	<b>3,68</b>
Dentro dos grupos	0,84	15	0,06			
Total	2,25	17				

Tabela 21 - ANOVA para os dados de resistência à compressão das pastas com aditivo NS

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Entre grupos	0,14	2	0,07	<b>1,19</b>	0,331606	<b>3,68</b>
Dentro dos grupos	0,90	15	0,06			
Total	1,04	17				

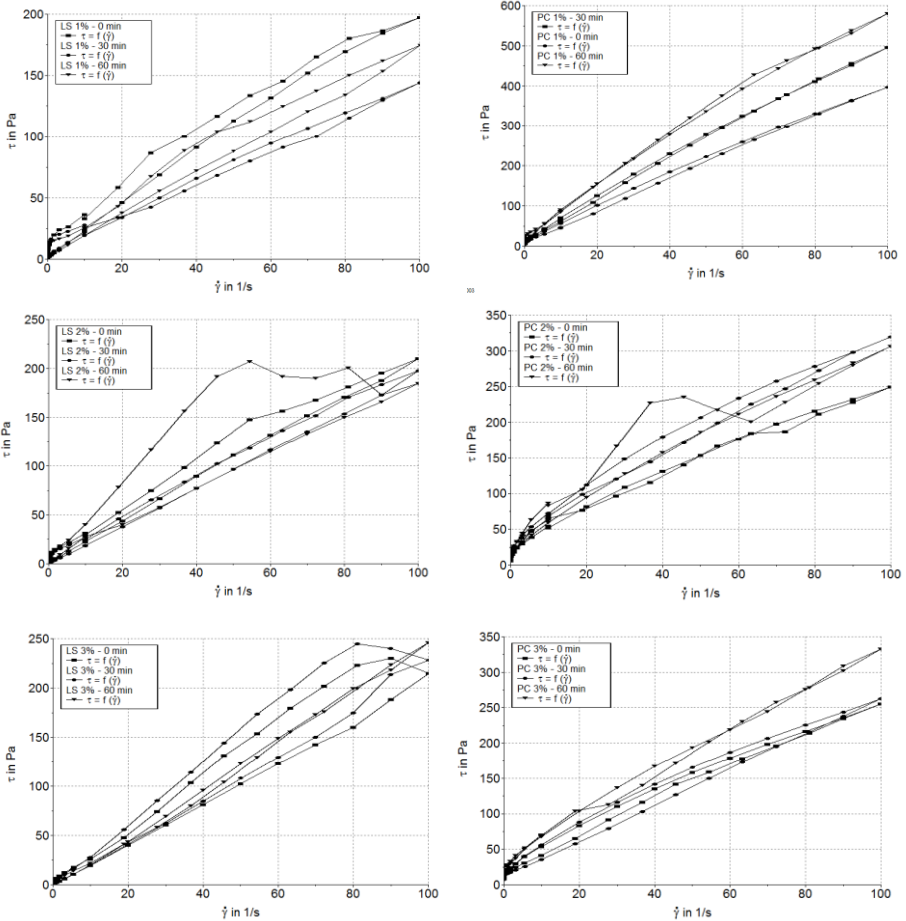
Tabela 22 - Resumo do teste de Tukey para resistência à compressão das pastas de geopolímero

Misturas		Resumo
REF	LS 1%	DS
REF	LS 2%	DS
REF	LS 3%	DS
LS 1%	LS 2%	DS
LS 1%	LS 3%	DS
LS 2%	LS 3%	DS
REF	PC 1%	DS
REF	PC 2%	DS
REF	PC 3%	DS
PC 1%	PC 2%	DS
PC 1%	PC 3%	**
PC 2%	PC 3%	DS
REF	NS 1%	DS
REF	NS 2%	DS
REF	NS 3%	DS
NS 1%	NS 2%	**
NS 1%	NS 3%	**
NS 2%	NS 3%	**

Legenda: DS - há diferença significativa; \*\* - não há diferença significativa

## APÊNDICE IV: CURVAS DE FLUXO OBTIDAS NOS ENSAIOS DE REOMETRIA ROTACIONAL

Figura 45 - Curvas de fluxo das misturas de 8M S0,5



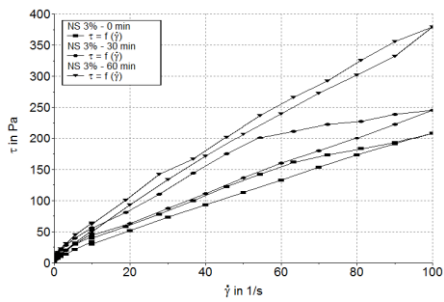
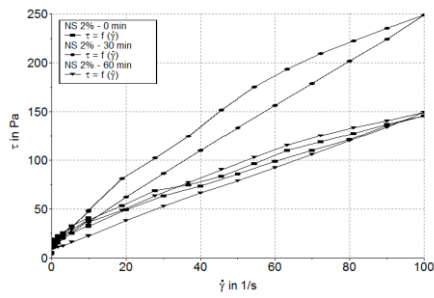
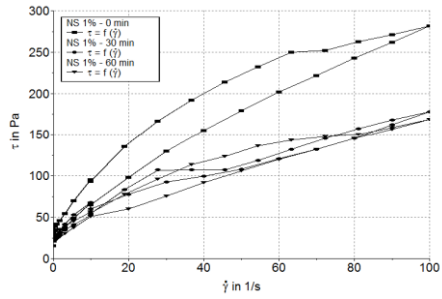
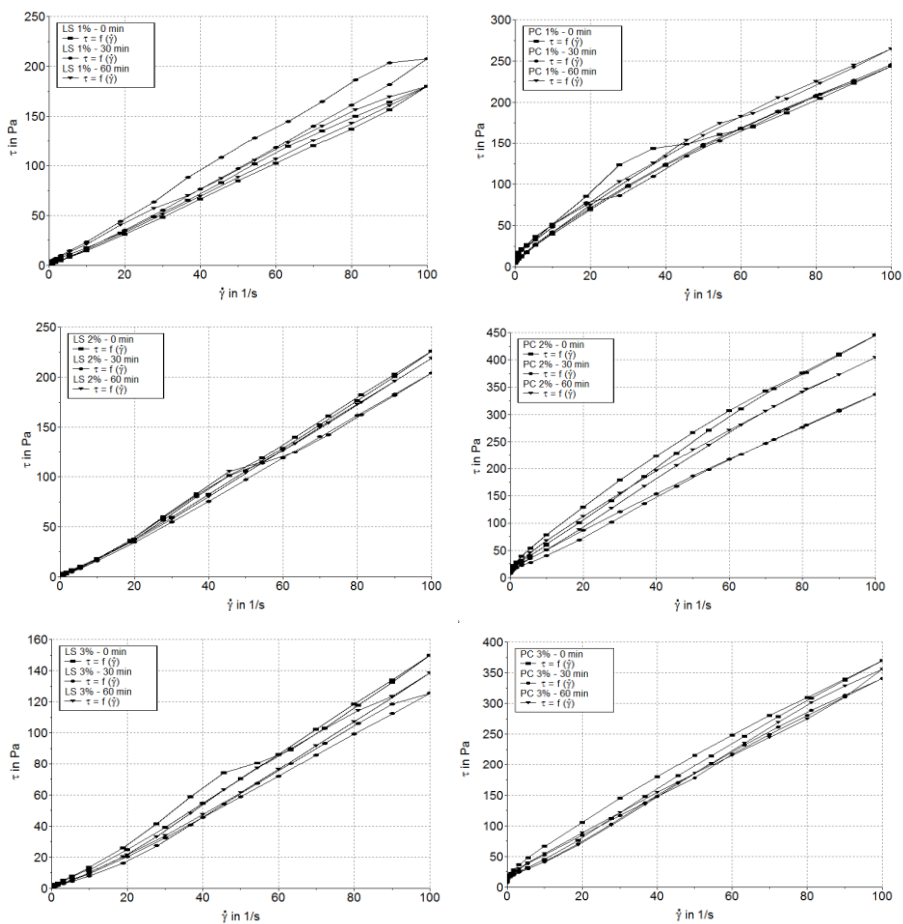


Figura 46 - Curvas de fluxo das misturas de 8M S0,55



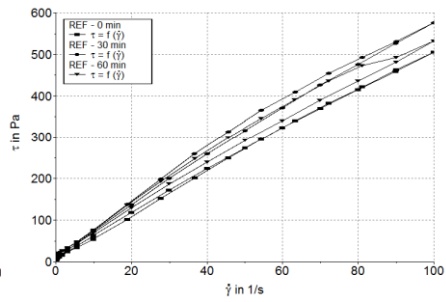
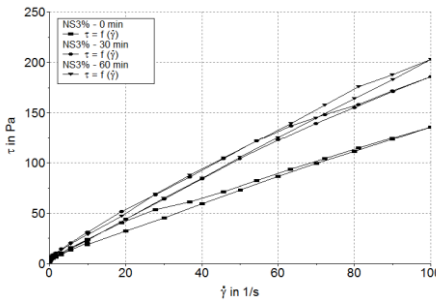
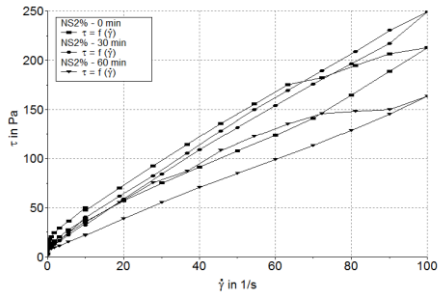
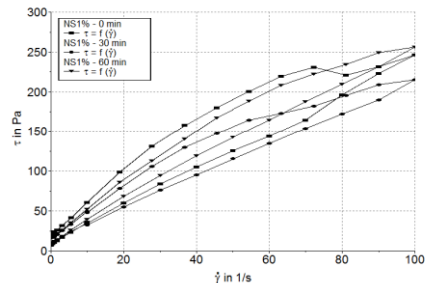
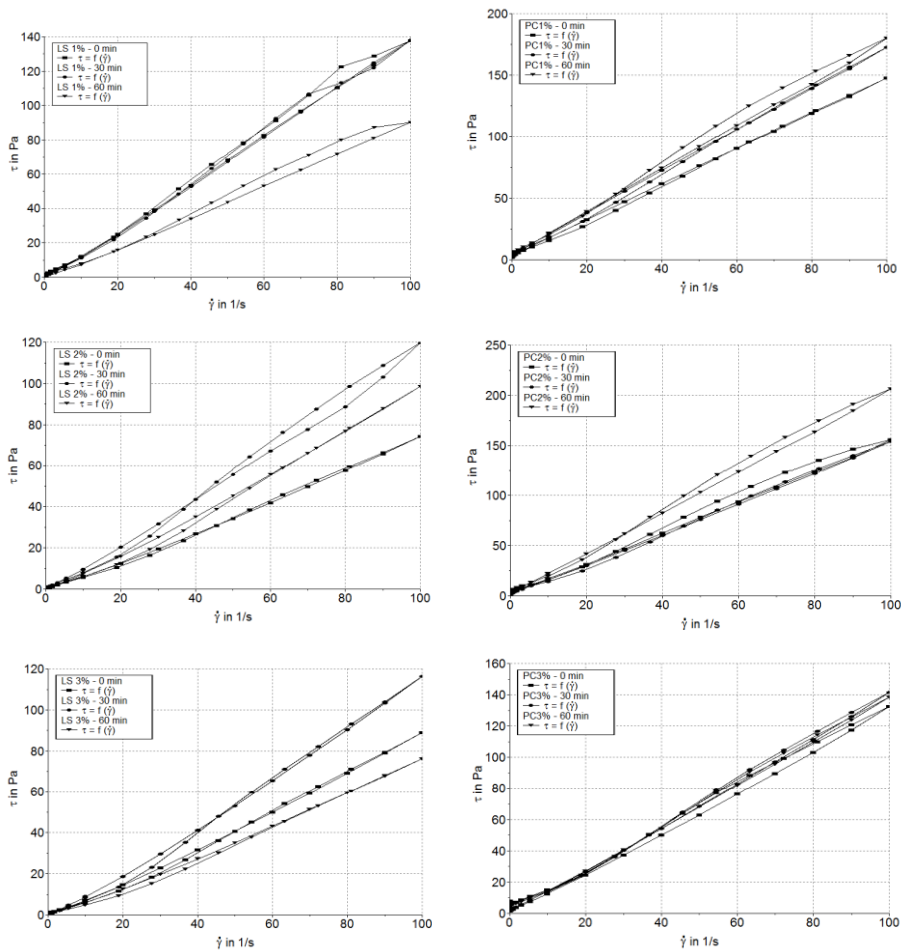


Figura 47 - Curvas de fluxo das misturas de 8M S0,6



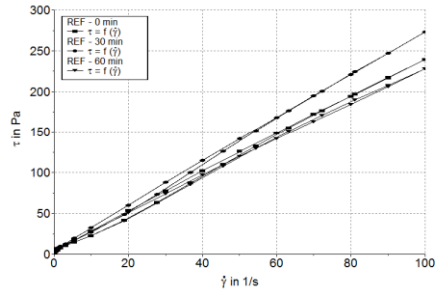
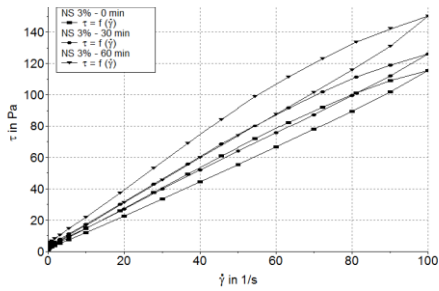
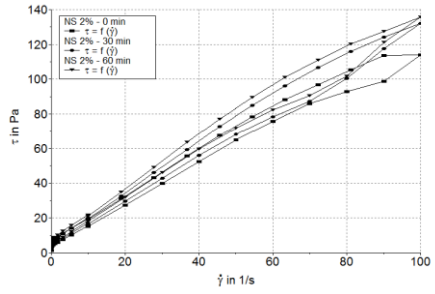
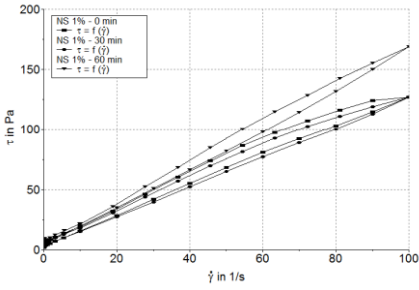
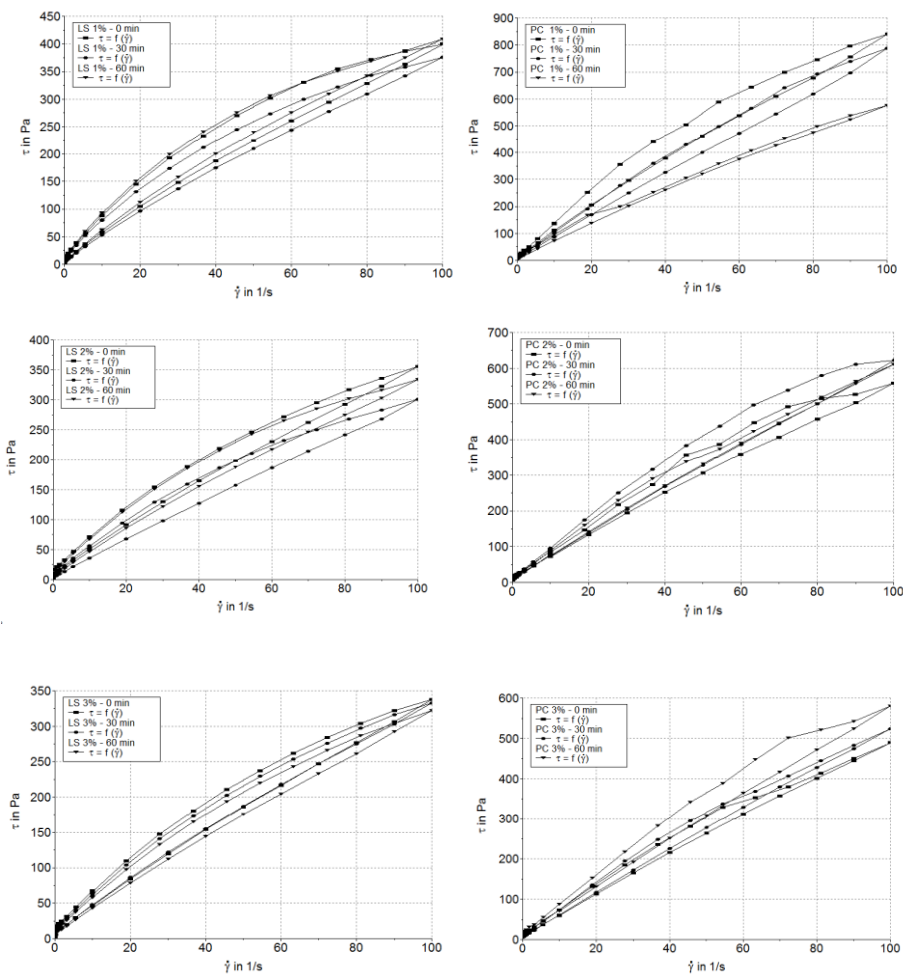
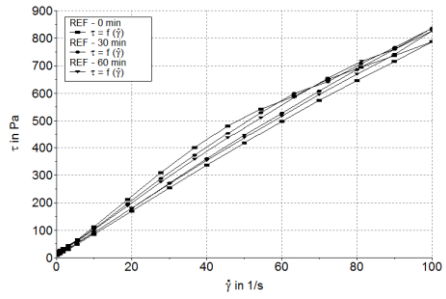
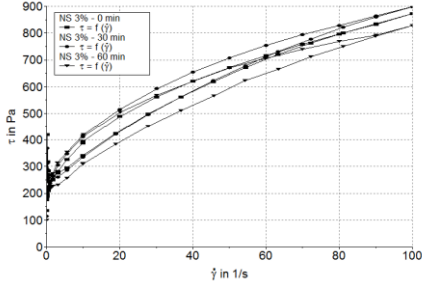
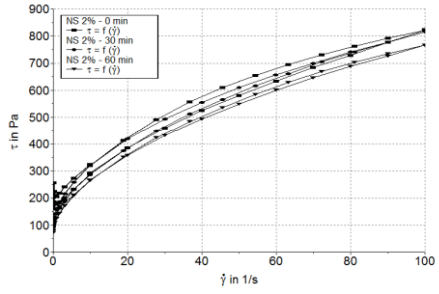
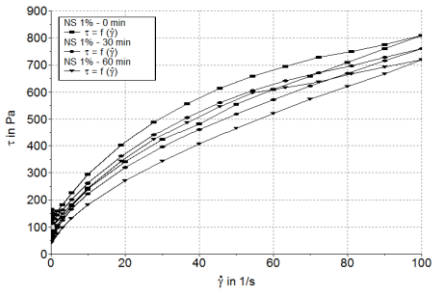




Figura 48 - Curvas de fluxo das misturas de 12M S0,6





## APÊNDICE IV: CORRELAÇÃO ENTRE ESPALHAMENTO E PARÂMETROS REOLÓGICOS.

Figura 49 - Correlação para o aditivo LS das misturas de 8M S0,6

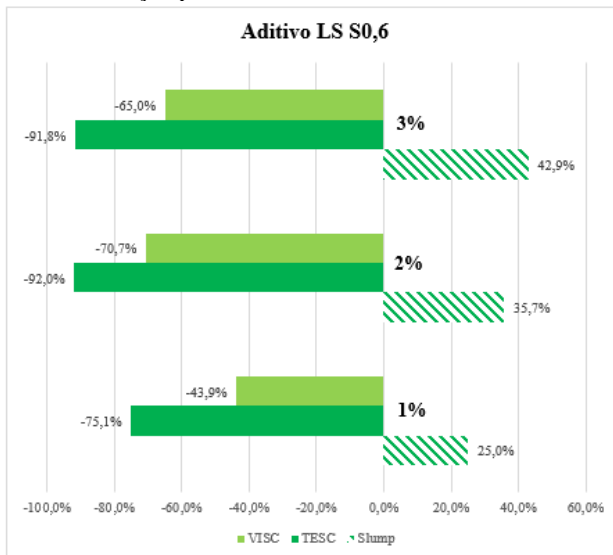


Figura 50 - Correlação para o aditivo PC das misturas de 8M S0,6

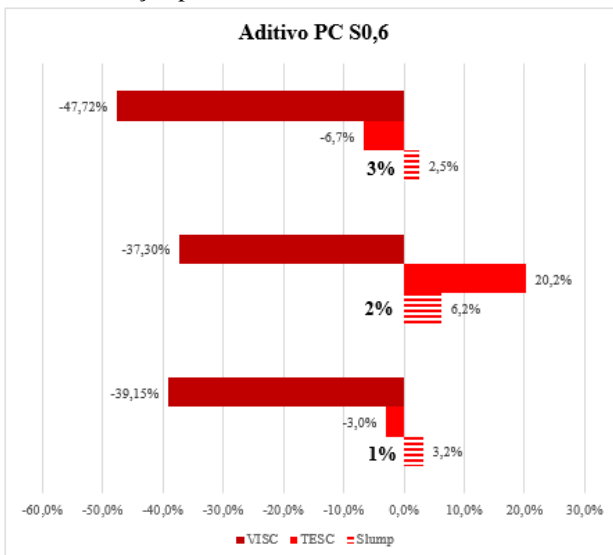


Figura 51 - Correlação para o aditivo NS das misturas de 8M S0,6

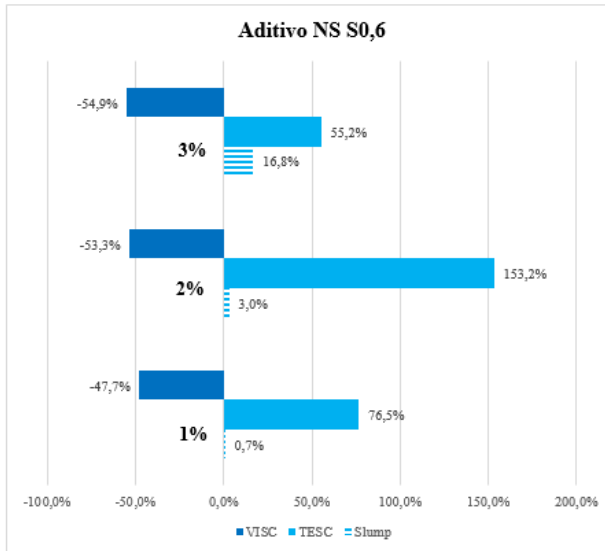


Figura 52 Correlação para o aditivo LS das misturas de 12M S0,6

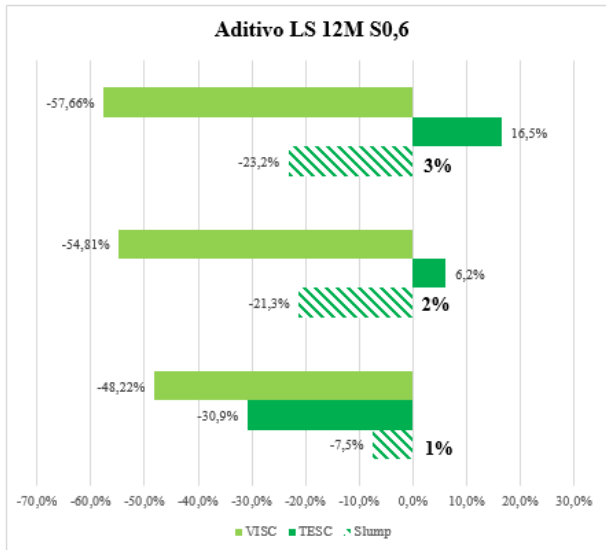


Figura 53 - Correlação para o aditivo LS das misturas de 8M S0,6

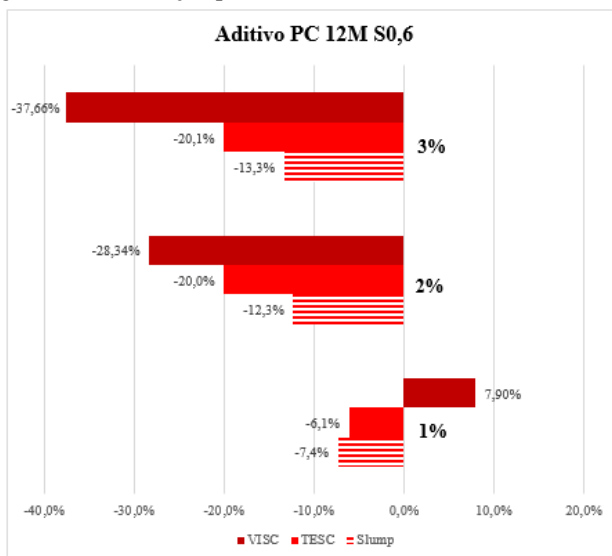


Figura 54 - Correlação para o aditivo LS das misturas de 8M S0,6

