

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO DE JOINVILLE
CURSO DE ENGENHARIA DE INFRAESTRUTURA

TUANY DA ROCHA

A INFLUÊNCIA DA NANO-TIO₂ EM PASTAS GEOPOLIMÉRICAS

Joinville

2016

TUANY DA ROCHA

A INFLUÊNCIA DA NANO-TIO₂ EM PASTAS GEOPOLIMÉRICAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Infraestrutura da Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico de Joinville.

Orientador: Dr. Eng. Luciano Senff

Joinville

2016

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me direcionado e auxiliado em todo o tempo.

Aos meus pais, Joel Rocha e Maria Terezinha Rocha, por toda dedicação e amor, sempre me ensinando valores essenciais para a base da minha formação e me inspirando a perseverar em todo tempo. A minha irmã, Tunizy Rocha, por todo apoio, encorajamento e companheirismo.

Ao Prof. Dr. Luciano Senff pela orientação e por todo conhecimento partilhado durante esse período, com relevantes contribuições para meu desenvolvimento acadêmico.

A todos os familiares e amigos que incentivaram e contribuíram ao longo dessa caminhada, em especial a tia Marli Fernandes e sua família que me acolheram em Joinville.

RESUMO

Geopolímero tem sido estudado como uma nova opção para o cimento Portland (PC) na construção civil como um material sustentável, uma vez que PC libera grande quantidade de dióxido de carbono no meio ambiente. Além disso, o geopolímero tem boa resistência mecânica, alta inércia química e estabilidade térmica. No entanto, é possível obter características adicionais ou multifuncionais, como visto nos materiais porosos. No presente trabalho, foi estudada a influência do nano-TiO₂ no comportamento físico, mecânico e microestrutural da pasta de geopolímeros, usando dosagem distinta de nano-TiO₂ (0,3, 0,6, 0,9 e 1,2% de massa de metacaulim) nas misturas. Aqui, o metacaulim foi utilizado como fonte de aluminossilicatos, enquanto a concentração de 9 mol (solução alcalina de hidróxido de sódio) permaneceu invariável. O comportamento reológico das pastas ao longo do tempo (0, 10, 20 e 30 minutos), a absorção de água, densidade aparente e porosidade, resistência à compressão aos 7 e 28 dias também foram testados. A microscopia eletrônica de varredura também foi realizada com 28 dias de cura. Os resultados indicaram que para esses diferentes conteúdos e tempos analisados, a nano-TiO₂ não gerou alterações significativas nas propriedades estudadas, exceto na tensão de escoamento.

Palavras-chave: Geopolímero. Dióxido de titânio. Comportamento reológico.

ABSTRACT

Geopolymer has been studied as a new option to Portland cement (PC) in the civil construction as a sustainable material, since PC releases high amount of carbon dioxide in the environment. In addition, the geopolymer has good mechanical resistance, high chemical inertia and thermal stability. However it is possible to obtain additional or multifunctional characteristics, as viewed in the porous materials. In the present work, the influence of nano-TiO₂ was studied on the physical, mechanical and microstructural behavior of the geopolymer paste, using distinct dosage of nano-TiO₂ was used (0.3; 0.6; 0.9 and 1.2% mass of metakaolin) in the mixtures. Here, the metakaolin was used as source of aluminosilicates, while the concentration of 9 mol (alkaline solution of sodium hydroxide) remained invariable. The rheological behavior of pastes along time (0, 10, 20 and 30 minutes), water absorption, apparent density and porosity, compressive strength at 7 and 28 days were also tested. The scanning electron microscopy was also conducted with 28 days of cure. The results indicated that for these different contents and times analyzed, nano-TiO₂ did not generate significant changes in the studied properties, except for the yield stress.

Keywords: Geopolymer. Titania. Rheology.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Objetivo Geral.....	13
1.2	Objetivos Específicos.....	13
2	Fundamentação Teórica	15
2.1	Geopolímero	15
2.1.1	Geopolimerização.....	16
2.1.2	Aplicação de geopolímeros na construção civil	18
2.1.3	Geopolímero multifuncional	20
2.1.4	Propriedades físicas e resistência mecânica	21
2.2	Nanomateriais.....	22
2.2.1	Dióxido de Titânio	23
2.2.2	Aplicação de concreto fotocatalítico.....	25
2.3	Reologia.....	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	Materiais	32
3.2	Metodologia experimental.....	34
3.2.1	Ensaio reológico	36
3.2.2	Ensaio no estado endurecido.....	37
3.2.2.1	Propriedades físicas: absorção de água, densidade aparente e porosidade aberta	38
3.2.2.2	Resistência à compressão.....	39
3.2.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	40
4	Resultados e discussões.....	41
4.1	Ensaio reológico	41
4.2	Propriedades físicas: absorção de água, densidade aparente e porosidade aberta	44
4.3	Resistência a compressão.....	46
4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
5	Conclusão	50
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	51
	REFERÊNCIAS.....	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Tetraedros de <i>Si</i> e <i>Al</i> se ligam com oxigênio.....	17
Figura 2- Como ocorre a geopolimerização.	17
Figura 3- Aplicação de geopolímero no aeroporto australiano.	19
Figura 4 - Uso de geopolímero na Universidade de <i>Queensland</i>	20
Figura 5- Área superficial com relação ao tamanho da partícula.	23
Figura 6 - Formatos cristalinos do dióxido de titânio. (a) anatase; (b) rutilo; (c) broquita.	24
Figura 7 - Fotocatálise heterogênea.....	25
Figura 8- Aplicação de concreto fotocatalítico. a) Igreja Dives in Misericordia em Roma. b) Sede da Air France em Paris.....	26
Figura 9 - Calçada de peças pré-moldadas de concreto fotocatalítico na cidade de Omia.....	26
Figura 10 - Classificação de acordo com a tensão e deformação.	28
Figura 11 - Taxa de deformação X Tensão cisalhante.	29
Figura 12 - Taxa de cisalhamento.	31
Figura 13 - Caracterização metacaulim. a) Distribuição do tamanho das partículas. b) Difração de raios-X.....	32
Figura 14 - Caracterização da nano-TiO ₂	33
Figura 15 - Materiais utilizados nesse trabalho para a produção da pasta: a) Hidróxido de sódio. b) Solução (<i>NaOH + H₂O</i>). c) Metacaulim. d) nano-TiO ₂	34
Figura 16 - Formulação da pasta geopolimérica fotocatalítica.	36
Figura 17 - Procedimento experimental.....	36
Figura 18 - Reologia. a) Pasta, b) Amostra em recipientes, c) Viscosímetro.	37
Figura 19 - Corpos de prova. a) Moldes de PVC. b) Corpos de prova antes do desmoldes. c) Corpos de prova na estufa.	38
Figura 20 - Propriedades físicas. a) Amostras antes de ir para estufa. b) Amostras imersas em água. c) Balança com precisão de 0,01 g.	38
Figura 21 - Ensaio de compressão. a) Prensa Instron 5569. b) Corpo de prova sendo rompido.	39
Figura 22 - Ensaio de microestrutura. a) Amostras prontas para o ensaio. b) Microscópio eletrônico de varredura.	40

Figura 23 - Curva ascendente e descendente do ensaio de reologia (Tensão de cisalhamento x Taxa de cisalhamento).	42
Figura 24 - Viscosidade plástica para diferentes tempos.	43
Figura 25 - Tensão de escoamento para diferentes tempos.	44
Figura 26 - Propriedades físicas aos 7 e 28 dias. a) Absorção de água. b) Densidade aparente.c) Porosidade aberta.	45
Figura 27 - Resistência à compressão aos 7 dias e 28 dias de cura.	47
Figura 28 - Variação macroscópica. a) Altura. b) Diâmetro.....	47
Figura 29 - Resistências à compressão versus propriedades físicas. a) Porosidade aberta. b) Absorção de água.	48
Figura 30 - Resultados da MEV para cada formulação – 1500x. a) REF. b) 0,3 nano-TiO ₂ . c) 0,6 nano-TiO ₂ . d) 0,9 nano-TiO ₂ . e) 1,2 nano-TiO ₂	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Aplicações possíveis do geopolímero.

Tabela 2 – Teses e dissertação sobre geopolímero desenvolvidos no Brasil até 2012.

Tabela 3 – Estudos de materiais fotocatalíticos para a construção civil.

Tabela 4 – Composição química do metacaulim obtida por fluorescência de raios-X.

Tabela 5 – Composição do Hidróxido de sódio utilizado na solução ativadora.

Tabela 6 – Formulação da pasta geopolimérica.

Tabela 7 – Variação da massa em 7 e 28 dias.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

nano-TiO₂ – Nanotitânia

τ - Tensão cisalhante

τ_0 - Tensão de escoamento

μ - Viscosidade plástica

$\dot{\gamma}$ - Taxa de cisalhamento

SiO₂ - Dióxido de Silício

Al₂O₃ - Óxido de Alumínio (Alumina)

Na₂O - Óxido de Sódio

C-S-H - Cálcio hidratado

CH - Hidróxido de cálcio

CO₂ – Gás carbônico

K - Caulinita

Q - Quartzo

L - Mica

CaO - Óxido de Cálcio

Fe₂O₃ - Óxido de Ferro

K₂O - Óxido de potássio

MgO - Óxido de magnésio

MnO - Óxido de Manganês

P₂O₅ - Pentóxido de Fósforo

TiO₂ - Dióxido de titânia

μm – Micro metros

CERMAT - Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos

NaOH - Hidróxido de sódio

H₂O - Água

nT - Nanotitânia

g – Gramas

rpm – Rotação por minuto

°C - Graus Celsius

Cm – Centímetros

PVC – Policloreto de vinila

kN – Quilo Newton

mm – Milímetro

m³ – Metro cúbico

Na₂ CO₃ – Carbonato de sódio

Cl - Cloreto

PO₄ - Fosfato

Pb - Metais pesados

SO₄ - Sulfato

Fe - Ferro

Ni - Níquel

K - Potássio

Hg - Mercúrio

Si – Silício

Al – Alumínio

kV - Kilovolt

Pa – Pascal

Pa·s–Pascal segundo

dy – distância no eixo Y.

dv – Gradiente de velocidade

s - Segundo

REF- Referência

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

1 INTRODUÇÃO

Na busca por novos materiais que gerem menor impacto ambiental e que apresentem características viáveis de aplicação, surge o geopolímero. Sendo Davidovits e Sawyer os percussores dos estudos sobre geopolímero. Seus estudos começaram por volta de 1983 (FERREIRA, 2009).

O termo geopolímero se refere a um novo material que é o produto obtido da ativação de aluminossilicatos que reagem no meio alcalino, dando origem a um material com características cimentícias (SANTA, 2012). O geopolímero possui propriedades físicas e mecânicas semelhantes ao do cimento *Portland*, surgindo como uma nova opção de material para a construção civil. Porém com o diferencial de gerar um menor impacto ambiental. Essa nova opção de material apresenta boa resistência mecânica, resistência ao gelo-degelo, elevada inércia química e excelente comportamento quando exposto a altas temperaturas. (PINTO, 2007)

O material com característica cimentícia mais utilizado na construção civil é o cimento *Portland*. Mas sabem-se que na fabricação do cimento *Portland* é emitido grandes quantidades de gás carbônico, e vale ressaltar que o gás carbônico é o grande responsável pelo efeito estufa, por outro lado, pesquisas mostram que o grande diferencial do geopolímero é liberar quantidades bem menores de gás carbônico quando comparado ao cimento *Portland* para sua obtenção (SKAF, 2008; VASSALO, 2013). As indústrias cimenteiras juntas são responsáveis por 5 % de toda emissão de gás carbônico do planeta, são as indústrias com a maior fatia de colaboração (BONATO, 2014).

O geopolímero além de ser um material com características ambientais atrativas apresenta propriedade de dureza, durabilidade (SKAF, 2008), porém pode-se através de alguma adição conseguir acrescentar outras propriedades. Essas propriedades adicionais fazem que o material tenha uma multifuncionalidade. Uma dessas adições é a nano-TiO₂, que permite o desenvolvimento de material com propriedade fotocatalítica.

A propriedade fotocatalítica está atrelada a uma superfície capaz de purificar o ar e ser autolimpante (PASSUELLO et al., 2011). Já existem estudos com relação à adição de nano-TiO₂ em argamassa produzidas a partir do cimento *Portland* (CASAGRANDE, 2012).

O presente estudo consiste na produção de pastas geopoliméricas com teores distintos de nano-TiO₂ de modo avaliar o impacto nas propriedades no estado fresco e endurecido. Foi necessário a utilização do Laboratório de Materiais de construção e o laboratório Interdisciplinar Construção Sustentável do Centro Tecnológico de Joinville da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), do CERMAT (Laboratório de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos) e do Laboratório de Nanotecnologia do Departamento de Engenharia Civil, ambos da Universidade Federal de Santa Catarina Campus Florianópolis.

Objetivos

1.1 Objetivo Geral

Estudo do efeito da adição de nano-TiO₂ nos parâmetros reológicos e nas propriedades do estado endurecido da pasta geopolimérica.

1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- Avaliar a influência da adição da nano-TiO₂ com relação às propriedades no estado fresco, em particular a reologia da pasta;
- Produzir corpos de prova para avaliar a influência da nano-TiO₂ no estado endurecido (resistência a compressão, porosidade aberta, absorção de água e densidade aparente) aos 7 e 28 dias de cura;

Este trabalho está organizado em cinco capítulos. O capítulo 1 contém a introdução do trabalho, onde é feita uma iniciação ao tema é apresentada a problemática a justificativa, metodologia e objetivo do estudo. No capítulo 2 é feita a fundamentação teórica, onde temas como geopolimerização, propriedades no estado fresco e endurecido, nanomateriais, dióxido de titânio, efeito fotocatalítico e aplicação são abordados. Capítulo 3 é apresentado os materiais e equipamentos utilizados bem como a metodologia empregada. O capítulo 4 consiste em

apresentação dos resultados obtidos em laboratório e as discussões baseadas nos resultados. Por fim o capítulo 5 onde é feita a conclusão do trabalho.

2 Fundamentação Teórica

Neste capítulo serão abordados alguns temas nos qual seu entendimento são de relevância para o desenvolvimento do estudo sobre geopolímero.

2.1 Geopolímero

Atualmente há uma busca constante por materiais que provoquem o menor impacto ambiental possível. O cimento *Portland* é um material muito utilizado na construção civil, porém, é um material que anda na contra mão dessa idéia. E em meio a esse contexto surge o geopolímero, material que tem a seu favor o fato de que em sua fabricação praticamente não há liberação de gases que geram o efeito estufa. O termo geopolímero surgiu com Davidovist por volta de 1979 (VASSALO, 2013).

Os geopolímeros fazem parte de uma classe de materiais com propriedades cimentícias, são materiais com grande potencial tecnológico por aceitarem em sua formulação matérias-primas naturais ou resíduos industriais de diversas fontes, desde que os resíduos sejam ricos em aluminossilicatos amorfos ou semicristalinos e que tenham passado por tratamento térmico, o que os torna mais reativos para posteriormente sofrerem ativação através de uma fonte altamente alcalina. (SANTA, 2012, p. 34).

Davidovits foi levado a essa idéia ao tentar entender como em épocas onde o homem não tinha máquinas para auxiliar no serviço pesado, foi possível construir obras da dimensão das pirâmides do Egito. Através de estudos, passou a defender a tese de que elas não eram formadas por blocos de rochas trazidos de outros lugares, mas que os blocos que formam as pirâmides teriam sido fabricados no próprio lugar através de uma mistura. Essa mistura seria geopolimerização de calcário com hidróxido de sódio.

Os geopolímeros foram descritos pela primeira vez em patentes por Prof. Davidovits como uma adaptação moderna do aglomerante utilizado pelos romanos e egípcios. Davidovits (1994) atesta através de estudos químicos e mineralógicos que os blocos das pirâmides do Egito não são de pedra calcária natural, mas sim de um aglomerante feito da mistura de calcário de Gizé com hidróxido de sódio, produzido no local pela mistura de cal, carbonato de sódio e água. (VASSALO, 2012, p. 26).

O fato de ser um material que pode ter boas propriedades físicas, mecânicas e atreladas a isso, adequado desempenho ecológico, torna o geopolímero um material muito interessante de ser estudado e com grandes chances de desenvolvimento. É um material com propriedades cimentícias, produzido com baixa energia e menor impacto ambiental. Surgindo, assim, na construção civil uma nova classe de materiais de alto desempenho capaz de substituir total ou parcialmente o cimento *Portland*. (BIGNO, 2008)

2.1.1 Geopolimerização

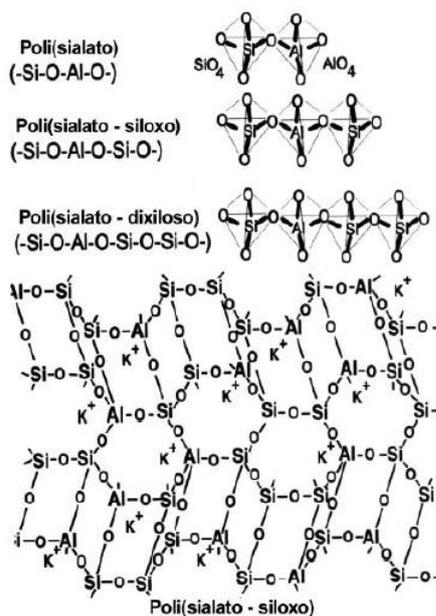
Para obter-se o geolímero é necessário ter um material fonte de sílica e alumina. Um exemplo desse material é o metacaulim que é obtido do mineral caulim. O caulim se transforma em metacaulim através do processo de desidroxilação, esse procedimento faz com que o material passe a ser mais reativo e por consequência mais apropriado para ativação alcalina (SANTA, 2012). Porém, é preciso ter também um ativador, cuja finalidade é desencadear uma série de reações, chamadas de geopolimerização. (GOLDONI, 2014). O hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio são os ativadores alcalino mais utilizados na obtenção do geopolímero. O ativador é responsável pela dissolução dos materiais aluminossilicatos. A escolha dos materiais depende de fatores como a disponibilidade das matérias-primas, os custos envolvidos e o tipo de aplicação. (VASSALO, 2013).

A geopolimerização ocorre porque o alumínio induz por meio da ativação alcalina, alterações químicas e cristalográficas numa estrutura de matriz silicosa. (PINTO, 2007).

De um ponto de vista estrutural e numa abordagem simples, consiste na transformação, num tempo muito curto, de uma estrutura plana como é a da caulinite (um filo-silicato constituído por camadas tetra e octaédricas), numa estrutura reticulada espacial característica dos tecto-silicatos, em que os tetraedros de Si e Al se ligam alternadamente, compartilhando os oxigênios. DAVIDOVITS (1994 apud PINTO (2007, p.25)

Os geopolímeros são constituídos por uma malha tridimensional em que os átomos de silício alternam com os de alumínio em coordenação tetraédrica, compartilhando todos os oxigênios (Figura1). (CUNHA, 2013)

Figura 1- Tetraedros de *Si* e *Al* se ligam com oxigênio.



Fonte: Cunha (2013, p. 6)

A geopolimerização é basicamente a dissolução da sílica e alumina por um meio alcalino, e assim ocorre à quebra das ligações originais da matéria-prima (CESARI, 2015). Após a dissolução surgiu uma fase gel, após a formação do gel ocorre à reorganização pra então depois a polimerização e endurecimento. (Figura 2)

Figura 2- Como ocorre a geopolimerização.



Fonte: Cesari (2015, p. 33).

2.1.2 Aplicação de geopolímeros na construção civil

O geopolímero possui vasta possibilidade de aplicação, isso porque apresenta boas características como, por exemplo, rápido desenvolvimento de resistência mecânica, excelente durabilidade química e baixa condutividade térmica. (BORGES et al., 2014 ; SANTA, 2012)

Cunha (2013) faz uma lista de vantagens que o geopolímero apresenta em relação ao cimento *Portland*, tendo destaque as seguintes características:

- Uso de matéria-prima abundante é possível criar um geopolímero através de produtos cuja composição contenha quantidades de sílica e alumina;
- As emissões de CO_2 para a atmosfera é insignificantes comparando com a produção de cimento *Portland*;
- Ganhos rápidos de resistência, estudos indicam que os geopolímeros adquirem cerca de 70% da resistência à compressão nas 4 primeiras horas;
- Excelente durabilidade: possuem resistência a ataques de ácidos significativamente superiores à de cimentos convencionais;
- Elevada resistência ao fogo;
- Possuem excelente comportamento quando submetido ao ataque de sulfatos;

Por conta disso o geopolímero tem um campo de aplicação amplo. A Tabela 1 mostra possíveis aplicações de geopolímero levando em consideração a razão entre silício e alumínio. Essa aplicação foi proposta por Davidovits, e é citado por Livi (2013).

Tabela 1 - Aplicações possíveis do geopolímero.

Si:Al	Aplicação
1	Blocos, materiais cerâmicos, proteção ao fogo.
2	Cimentos com baixo teor de dióxido de carbono, encapsulamento de resíduos tóxicos e radioativos.
3	Compósitos com alta resistência ao calor, equipamentos de fundição, materiais compósitos a base de fibra de vidro.
>3	Selagem para indústria.
20 a 25	Materiais compósitos a base de fibras com elevada resistência ao fogo e ao calor.

Fonte: Livi (2013, p. 58).

Há uma vasta gama para a aplicação dos materiais geopoliméricos que pode compreender: materiais de construções e pavimentação, materiais expostos a altas temperaturas, isolantes térmicos, itens refratários resistentes a choque térmico, materiais de fundição, materiais compósitos para interiores de aeronaves e automóveis, sistemas de resinas de alta tecnologia, podem servir de barreira de contenção para resíduos tóxicos e radioativos e outros. (DAVIDOVITS, 2011)

Boa parte das construções com aplicação do concreto e argamassa geopolimérica estão concentradas na Austrália, país esse que se destaca nos estudos relacionado a esse material.

Um exemplo de aplicação efetiva de concreto geopolimérico é no aeroporto *Brisbane West Wellcamp Airport* localizado na Austrália (Figura 3). Lá foram empregados 40 000 m³ de concreto geopolimérico. Aplicado em algumas áreas da pista do aeroporto e 15 000 m³ que foram usados na construção como, por exemplo, nos bueiros pré-moldados, na ponte de entrada do aeroporto. (GLASBY et al., 2015)

Figura 3- Aplicação de geopolímero no aeroporto australiano.



Fonte: Adaptado de Glasby et al. (2015, p. 07)

Outro exemplo de aplicação do concreto geopolimérico é na Universidade de *Queensland*, também na Austrália (Figura 4). Um dos edifícios da universidade faz uso de geopolímero e foi inaugurado em 2013, com a idéia de edificação sustentável, onde foi reduzida a emissão de gás carbono por conta do emprego de geopolímero. (LONGHI, 2015)

Figura 4 - Uso de geopolímero na Universidade de *Queensland*.



Fonte: Geopolymer Institute (2016).

2.1.3 Geopolímero multifuncional

Os geopolímeros multifuncionais são os geopolímeros com características diferenciadas daqueles materiais já conhecidos da construção civil, pelo fato de ser acrescentada alguma adição. O desenvolvimento desse tipo de material é importante para aumentar a sua funcionalidade e assim torná-lo mais atrativo.

Com relação à geopolímero multifuncional ainda é uma área com grande potencial de pesquisa. Porém, existem trabalhos que tem desenvolvido pesquisas sobre esse tema. Um exemplo a ser citado é a análise realizada por Zuhua Zhang et al. (2014) que teve por objetivo o estudo do concreto leve em uma matriz geopolimérica, outro exemplo é o trabalho de Goldoni (2014) que verifica a incorporação de nanotubos de carbono no geopolímero.

São poucos os estudos de geopolímero multifuncionais, pois o estudo do geopolímero ainda está muito associado a entender suas propriedades e testar diferentes fontes de sílica e alumina. A Tabela 2 apresenta os primeiros estudos sobre geopolímero no Brasil.

Tabela 2 - Teses e dissertação sobre geopolímero desenvolvidos no Brasil até 2012.

AUTOR	ANO	TITULO	DESCRIÇÃO
Barbosa	1999	Síntese e caracterização de polissialatos	Tese de Doutorado, IME
Silva	2000	Reforço e fratura em compósitos de matriz álcali-ativada	Tese de Doutorado, IME
Thomaz	2000	Concreto geopolimérico	Dissertação de Mestrado, IME
Barbosa	1999	Síntese e caracterização de polissialatos	Tese de Doutorado, IME
Silva	2000	Reforço e fratura em compósitos de matriz álcali-ativada	Tese de Doutorado, IME
Thomaz	2000	Concreto geopolimérico	Dissertação de Mestrado, IME
Dias	2001	Cimentos geopoliméricos: Estudo de agentes químicos agressivos, aderência e tenacidade à fratura	Tese de Doutorado, IME
Cuiabano	2002	Comportamento Térmico de Cimento Geopolimérico	Dissertação de Mestrado, IME
Marinho	2004	Desenvolvimento de pastas geopoliméricas para cimentação de poços de petróleo	Tese de Doutorado, UFRN
Souza	2005	Geopolímeros à base de resíduos industriais.	Tese de Doutorado, IME
Vargas	2006	Cinza volante álcali-ativadas para obtenção de aglomerantes especiais	Tese de Doutorado, UFRGS
Melo	2011	Síntese e caracterização de geopolímeros contendo filito	Dissertação de Mestrado, IME
Santa	2012	Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel	Dissertação de Mestrado, UFSC

Fonte: Livi (2013, p. 38).

2.1.4 Propriedades físicas e resistência mecânica

O geopolímero é muito dependente das matérias primas que são usadas e as condições de processamento porque essas têm influência nas propriedades físicas (DUXSON et al., 2006). As propriedades físicas refletem a qualidade do material, já que essas propriedades afetam o desempenho do mesmo. Entre alguns fatores que podem afetar as propriedades físicas, Santa (2012) citou:

- Natureza do sólido, fonte de aluminossilicato;
- Concentração da solução ativadora;
- Razão entre SiO_2/Al_2O_3 ;
- Razão entre SiO_2/Na_2O ;
- Razão sólido/líquido (água e ativador);
- Quantidade de água;
- Quantidade de cálcio inserido no processo;
- Temperatura, pressão e tempo de cura.

No estado endurecido, a água atua de uma forma negativa, já que no processo de cura a água evapora e o espaço ocupado pela água resulta em poros, podendo reduzir a resistência do material (CESARI, 2015).

O processo de endurecimento do cimento geopolimérico é diferente do cimento Portland. No cimento Portland a obtenção da resistência depende da formação de fases hidratadas como silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e hidróxido de cálcio (CH) e a água é consumida por estas fases durante o endurecimento. No cimento geopolimérico, a microestrutura é compacta e homogênea, sendo formada uma única fase. O endurecimento e a resistência mecânica ocorrem através da policondensação da sílica, alumina e certa quantidade de álcalis, e a água serve apenas como um transportador do ativador alcalino, permanecendo na estrutura do material endurecido. (FERREIRA, 2009, p. 06).

O processo de cura do geopolímero é um fator importante no resultado final da resistência mecânica. Sendo o tempo de cura e a temperatura que ela ocorre, fatores responsáveis pela variação da resistência mecânica (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1998).

No caso do geopolímero, a resistência mecânica é um dos comportamentos mais importante, uma vez que para os cálculos estruturais esse é o parâmetro mais importante (MACCARINI, 2015).

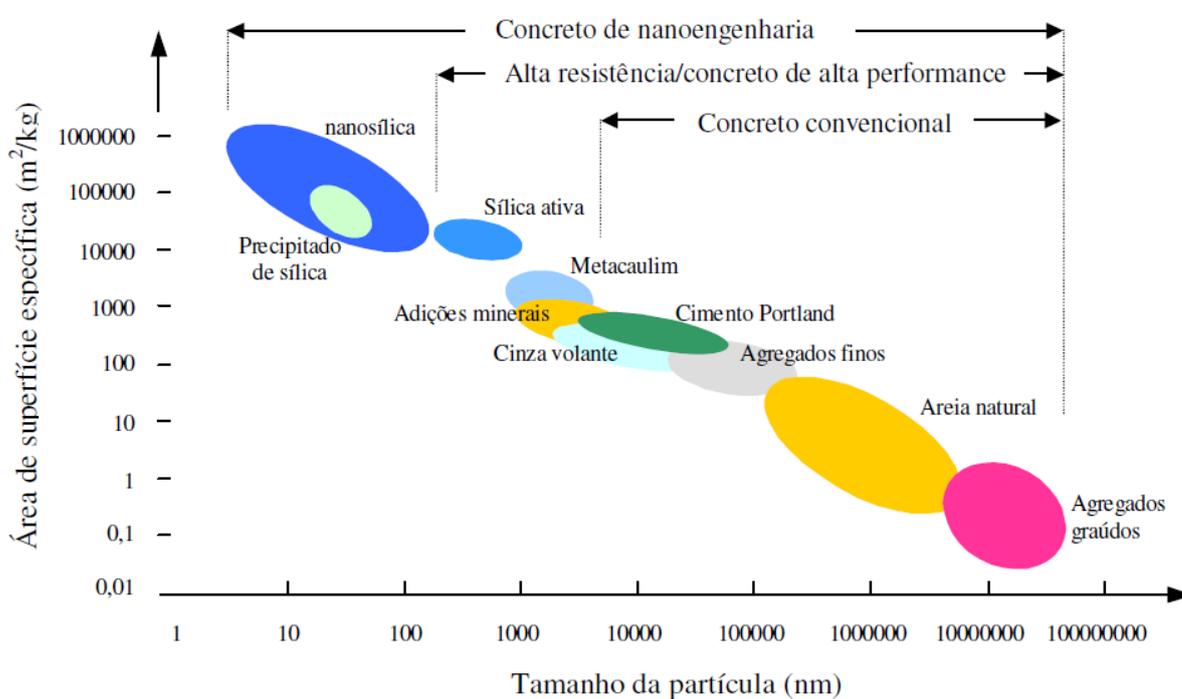
2.2 Nanomateriais

Nanomateriais são materiais que possuem pelo menos umas das dimensões na ordem de nanômetros (CAMPOS, 2005). Em outras áreas, como na eletrônica e medicina, trabalhar com nanomateriais é algo comum, porém, na área de materiais de construção é algo ainda novo. Mas isso vem mudando, por que o homem

percebeu nos nanomateriais uma possibilidade de desenvolver materiais mais eficientes e mais ecológicos. Começou a ver que uma construção pode ter outras funções vinculadas a ela.

Um das diferenças dos nanomateriais é que eles possuem área superficial maior, e isso faz com que eles se tornem mais reativos, ou seja, interagem mais no meio em que estão inseridos (Figura 5).

Figura 5- Área superficial com relação ao tamanho da partícula.

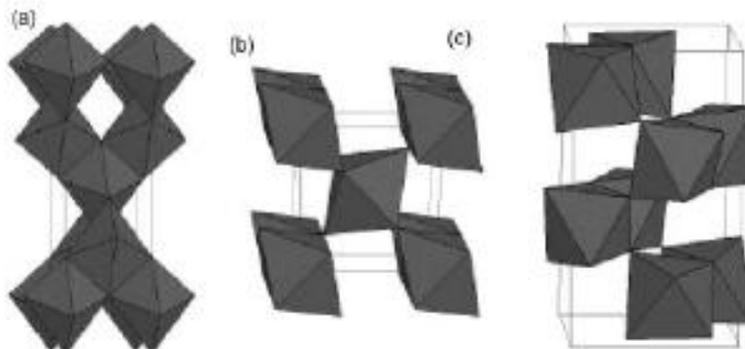


Fonte: Solobev e Gutiérrez (2005) apud Senff (2009, p.64)

2.2.1 Dióxido de Titânio

A diferença dos formatos cristalinos em que o dióxido de titânio é encontrado está relacionada com o modo como os átomos estão arranjados. O dióxido de titânio é encontrado na natureza sob três formas alotrópicas: anatase rutilo e broquito (SIEVERS, 2014). Sendo mais utilizado no formato de cristalino anatase porque apresenta melhor desempenho na atividade fotocatalítica (PASSUELLO et al., 2011). (Figura 6)

Figura 6 - Formatos cristalinos do dióxido de titânio. (a) anatase; (b) rutilo; (c) broquita.



Fonte: Carpetal.(2004) apud Morgado Junior (2007, p.3)

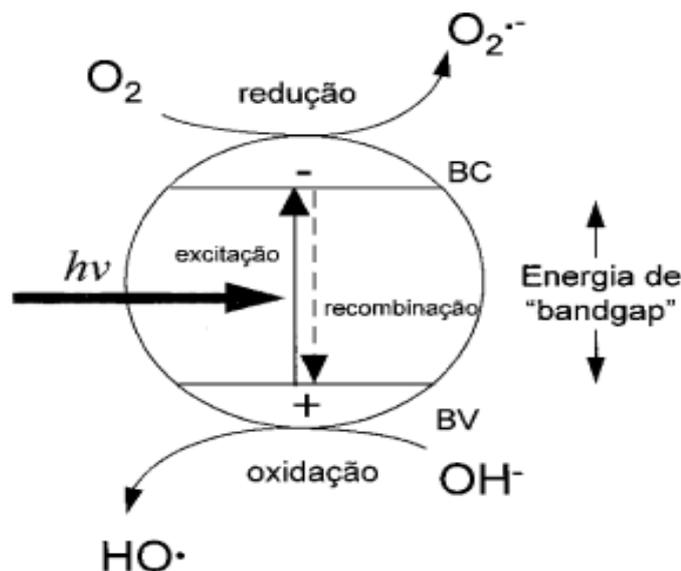
O efeito fotocatalítico é uma das finalidades que se busca ao acrescentar nano partículas de dióxido de titânio no geopolímero.

Na fotocatalise heterogênea a degradação de poluentes orgânicos é feita a parti da foto ativação de um semicondutor. Entre os semicondutores mais utilizados para este fim está o dióxido de titânio, pois é um material não tóxico, de baixo custo, foto estável, inerte biológica e quimicamente, resistente à corrosão física e química e insolúvel em água. (GOGATE; PANDIT, 2004 apud SIEVERS, 2014, p.1).

Para ocorre a fotocatalise heterogênea é preciso que um semicondutor seja excitado pela ação da luz e assim promover reações de oxi-redução (MORGADO JUNIOR, 2007). Um semicondutor é caracterizado por ter estrutura eletrônica formada por bandas de valência e bandas de condução sendo a região entre elas chamadas de "bandgap". (BENEDIX et al., 2000 apud TREVISO, 2016). Esse processo de oxi-redução é esquematizado na Figura 7.

A absorção de fótons com energia superior à energia de "bandgap" resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução em geração concomitante de uma lacuna (h+) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais HO a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. (NOGUEIRA E JARDIM, 1997, p. 69)

Figura 7 - Fotocatálise heterogênea.



Fonte: Nogueira e Jardim (1997, p. 70)

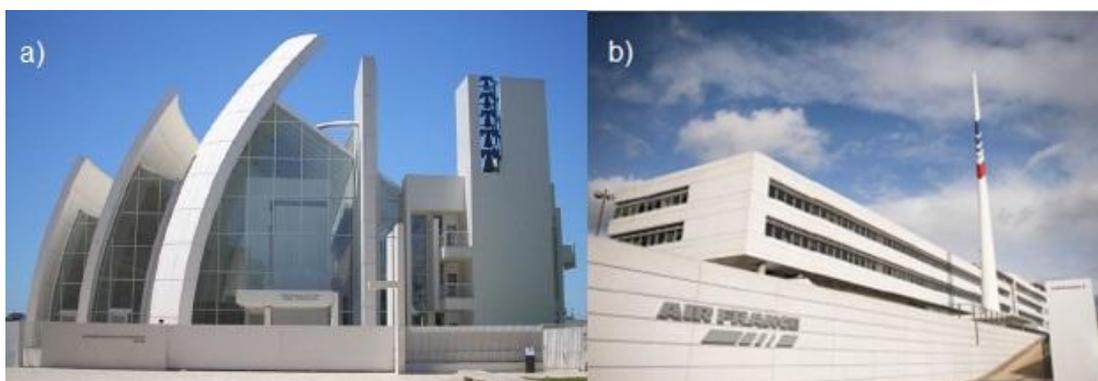
2.2.2 Aplicação de concreto fotocatalítico

A aplicação de dióxido de titânio para obtenção de concreto fotocatalítico esta muito restrita ao uso junto do cimento *Portland*. No mundo existem exemplos de construções e aplicações do uso de concreto a base de cimento *Portland* e dióxido de titânio.

Na cidade italiana de Bergamo, estudos apontam que uma rua de 500 metros, pavimentada com blocos de concreto fotocatalíticos, apresentou uma redução da poluição de 30% a 40%. (BONATO, 2014).

A Igreja *Dives in Misericordia*, em Roma, e a sede da *Air France*, no aeroporto Charles de Gaulle, em Paris, são exemplos dessa aplicação (Figura 8). (TREVISO, 2016) No Brasil a empresa *Eliane*, comercializa uma linha de produtos chamada *Hydrotect*, que são placas cerâmicas que utilizam tecnologia fotocatalítica.

Figura 8- Aplicação de concreto fotocatalítico. a) Igreja Dives in Misericordia em Roma. b) Sede da Air France em Paris.



Fonte: Treviso (2016, p.54)

De acordo com Yu (2002 apud MELO, 2011), outro exemplo do uso de concreto fotocatalítico ocorre no Japão, às cidades de Omia, Chigasaki e Narashimo possui calçada feita com peças pré-moldadas de concreto fotocatalítico. (Figura 9)

Figura 9 - Calçada de peças pré-moldadas de concreto fotocatalítico na cidade de Omia.



Fonte: Yu(2002) apud Melo (2011, p.80)

A Tabela 3 mostra alguns estudos que foram desenvolvidos a partir do ano 2000 até 2015 com relação ao desenvolvimento de materiais com propriedades fotocatalíticas voltados para o mundo da construção civil. (TREVISI, 2016)

Tabela 3 - Estudos de materiais fotocatalíticos para a construção civil.

Ano	Autor	Investigação	Principais conclusões
2000	Benedix et al.	Aplicação do TiO ₂ sobre vidros, azulejos cerâmicos e plásticos.	Superhidrofilicidade e radicais hidroxila podem combater compostos orgânicos, inorgânicos e bactérias.
2005	Fujishima; Zhang	Aplicação do TiO ₂ sobre tenda de PVC.	Autolimpeza em compostos orgânicos resulta da fotocatalise e da superhidrofilicidade.
2006	PICADA Project	Avaliação dos produtos fabricados pelo projeto PICADA em testes de laboratório, macro-escala e <i>in situ</i> (<i>street canyons</i>)	Películas espessas de sujidade não são removidas rapidamente; eficiência maior dá-se para taxas pequenas de deposição de sujidade.
2007	Abdullah et al.	Formas de aplicação de filmes de TiO ₂ em suspensão aquosa em tijolos.	-
2008	Diamanti et al.	Incorporação do TiO ₂ em argamassas, sob as formas de pó, solução aquosa e película.	Perda de aderência de partículas de TiO ₂ em solução aquosa aplicada como cobertura.
2009	Maranhão	Produção de uma superfície fotocatalítica (pós-tratamento com TiO ₂) com auxílio de agente promotor de adesão (hidrofugante à base de silicone).	Aplicação de hidrofugante e de película de TiO ₂ sequencialmente pode implicar em redução de algumas manchas.
2009	Pereira et al.	Avaliação da ação degradante de TiO ₂ à tinta <i>spray</i> , variando-se o traço da argamassa, teor de TiO ₂ e ângulo de inclinação das amostras.	Superfícies mais lisas apresentaram menor autolimpeza, assim como aquelas dispostas a 90°.
2009	Ruot et al.	Comparação de desempenho do TiO ₂ incorporado a pastas e argamassas de cimento branco.	Autolimpeza em pastas aumenta com maiores teores de TiO ₂ , o que não se verifica para argamassas.
2011	Melo	Desenvolvimento de peças pré-moldadas de concreto cobertos com argamassa fotocatalítica.	Melhor eficiência de autolimpeza para películas de argamassa de 3 mm e superfícies mais rugosas.
2012	Folli et al.	Avaliação da degradação de RhB por argamassas com micro e nano partículas de TiO ₂ .	Argamassas com micro partículas de TiO ₂ têm maior autolimpeza para moléculas maiores de sujidade, enquanto que nano partículas para menores moléculas.
2013	Diamanti et al.	Avaliação da ação de TiO ₂ em argamassas com adição de pigmentos.	Presença de pigmentos nas argamassas reduz sua capacidade de autolimpeza.
2013	Graziani et al.	Avaliação da ação inibitória do TiO ₂ em fachadas de tijolos frente a algas e fungos.	A ação inibitória de fungos pelo TiO ₂ está relacionada à ação da chuva dirigida nas fachadas.
2014	Graziani et al.	Aplicação de TiO ₂ em solução aquosa sobre tijolos, por meio de <i>spray</i> .	Aplicação de TiO ₂ por <i>spray</i> se mostrou hábil na degradação de azul de metileno, em exposição a lampadas fluorescentes em laboratório.
2014	Smits et al.	Avaliação da variação da concentração de TiO ₂ empregada, concentração de sujidade e relação água/cimento do substrato.	Há maior eficiência fotocatalítica para menores valores de relação água/cimento.
2015	Austria	Avaliação da eficiência de autolimpeza frente a diferentes sujidades, variando-se o traço da argamassa e teor de TiO ₂ aplicado.	Manchamentos como tinta <i>spray</i> e produtos de corrosão formam barreira que impede a ativação do TiO ₂ pelos raios UV.

Fonte: Treviso (2016, p.57)

2.3 Reologia

A reologia estuda o comportamento do material com relação a escoamento e deformação (FARIAS, 2009), tornando-se um parâmetro importante quando o material que está sendo estudado não se comporta de forma linear com relação à tensão aplicada e à deformação sofrida.

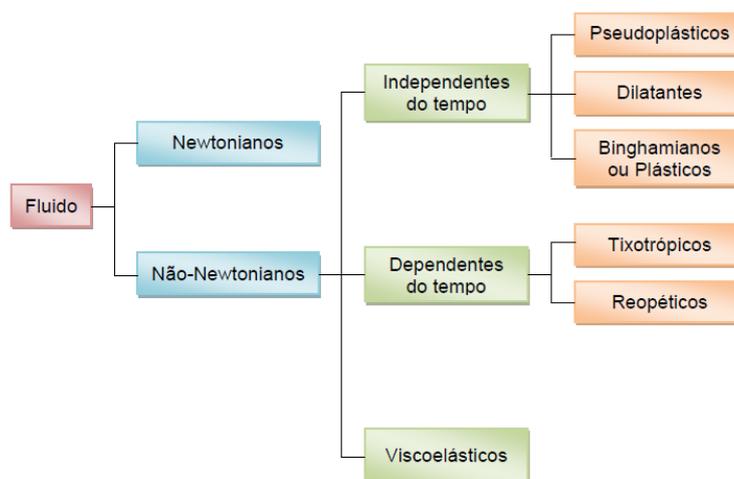
Reologia é a ciência que estuda materiais ditos complexos e que não podem ser classificados somente como gás, líquido ou sólido. É dita também como a ciência da deformação e fluidez da matéria com relação direta entre tensão, deformação e tempo. (REIS, 2008, p.55).

Aparentemente o estudo reológico está distante da realidade prática. Mas na verdade, os resultados do estudo reológico estão diretamente relacionados com parâmetros de senso comum. Como por exemplo, a trabalhabilidade e fluidez da mistura, facilidade de aplicação e espalhamento. (BANFILL, 2003)

O comportamento reológico dos materiais cimentícios é em função da viscosidade e tensão de escoamento, essas duas variáveis influenciam a resposta do material quando submetido à tensão no estado fresco. A viscosidade está atrelada com resistência ao escoamento, já a tensão de escoamento é tensão mínima que precisa ser aplicada para que o material possa fluir. (LYRA, 2010)

Os materiais podem ser classificados pela forma como se comportam quando submetidos a tensões. A figura 10 apresenta essa classificação.

Figura 10 - Classificação de acordo com a tensão e deformação.



Fonte: Oliveira (2013, p. 31).

Os materiais podem ser newtonianos e não-newtonianos. Sendo que os newtonianos apresentam um comportamento linear entre tensão e deformação. Porém nos não-newtonianos essa relação não é linear (CASTRO, 2007).

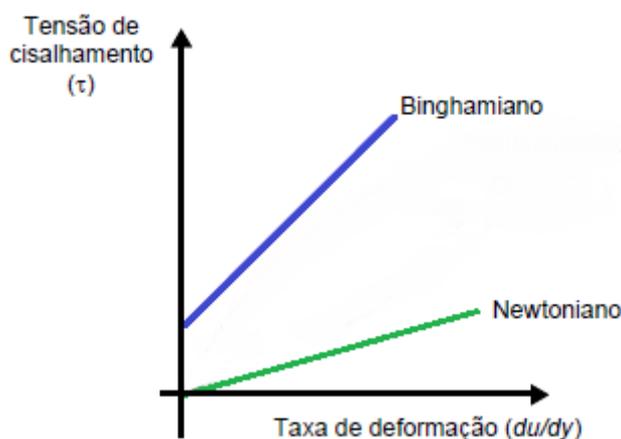
A relação de tensão aplicada e deformação sofrida do geopolímero segue o comportamento de um material não-newtoniano, independente do tempo considerado binghamiano.

No caso dos geopolímeros, podemos classificá-los como fluidos de Bingham, que são caracterizados pela existência de um valor de tensão residual de cisalhamento inicial que deve ser excedida para que o material apresente um fluxo viscoso. (MACCARINI, 2015, p. 29).

Os materiais *binghamianos* receberam esse nome porque se comportam segundo o modelo de *Bingham*. Nesse modelo o material apresenta uma tensão cisalhante inicial e quando certo limite é ultrapassado essa tensão cisalhante passa a crescer linearmente com a taxa de deformação. (FOX; PRITCHARD; MCDONALD, 2010). A Figura 11 mostra o gráfico que relaciona a taxa de deformação com a tensão cisalhante para os newtonianos e para os não-newtonianos *binghamiano*.

No modelo, a viscosidade aparente do fluido tende ao infinito, pois não haverá escoamento enquanto a tensão limite não for superada. A partir do momento no qual superou-se a tensão limite, o comportamento da tensão do fluido se dá por uma relação linear da mesma forma que os fluidos newtonianos. (LAVARDA, 2015, p. 27).

Figura 11 - Taxa de deformação X Tensão cisalhante.



Fonte: Adaptado de Fox et al. (2010, p. 32)

O comportamento binghamiano pode ser descrito segundo a Equação 1. Onde (τ) é a tensão cisalhante, (τ_0) tensão de escoamento, (μ) viscosidade plástica e (γ) é a taxa de cisalhamento (SENF, 2009).

$$\tau = \tau_0 + \mu \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

A viscosidade (μ) está relacionada com a velocidade de deformação, que é um indicativo da coesão entre as moléculas que constituem o material. (CASTRO, 2007) A viscosidade pode ser definida em função da tensão de cisalhamento (τ) e da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), como mostrado na Equação 2.

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2)$$

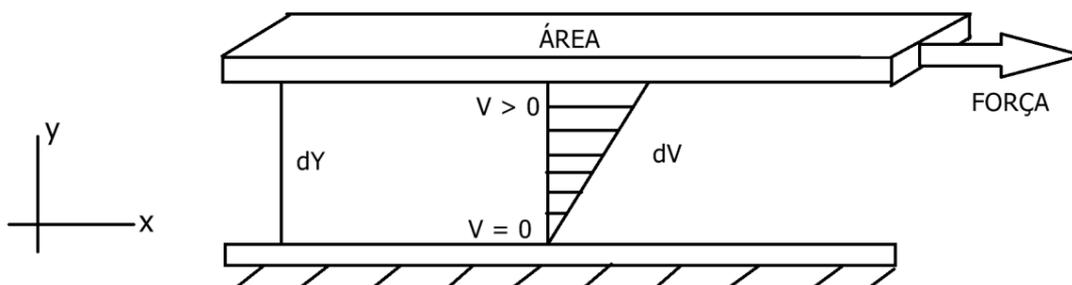
A taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) está relacionada com gradiente de velocidade e a distancia com que o gradiente desenvolve-se. Por exemplo, existindo um fluido entres duas placas paralelas e a distância entre as placas ser dy conforme mostrado na Figura 12, quando aplicar uma força F sobre uma das placas, observa-se o desenvolvimento de gradiente de velocidade (dv) no plano perpendicular as placas. (SENFF, 2009). Essa relação resulta na taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), como mostrado na Equação3.

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad (3)$$

A tensão de cisalhamento por sua vez está relacionada com força necessária para provocar o deslocamento e a área exposta ao cisalhamento, conforme Equação 4 (MACCARINI, 2015).

$$\tau = \frac{\text{Força}}{\text{Área}} \quad (4)$$

Figura 12 - Taxa de cisalhamento.



Fonte: Adaptado de Chhabra & Richardson (1999) apud Senff (2009, p.53)

Para a tensão de cisalhamento segundo o modelo binghamiano ainda é somada uma parcela chamada de tensão de escoamento (τ_0), que é tensão necessária para dar início ao escoamento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo serão especificados os materiais empregados e a descrição da metodologia adotada para o desenvolvimento deste trabalho.

3.1 Materiais

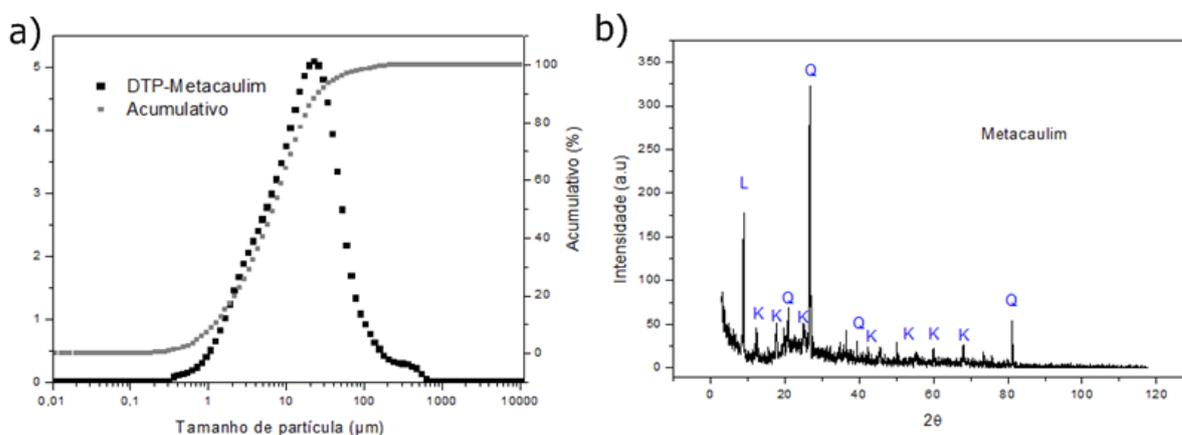
O material utilizado como fonte de sílica e alumina foi metacaulim, da marca Metacaulim do Brasil. A composição química da referida matéria-prima foi obtida através da fluorescência de raios-X, e os resultados são apresentados na Tabela 4. O resultado do tamanho médio das partículas é de 15 μm é mostrado na Figura 13 (a), enquanto a difração de raios-X (Figura 15b), revela a presença das seguintes fases cristalinas: Caulinita (K), quartzo (Q) e mica (L).

Tabela 4 – Composição química do metacaulim obtida por fluorescência de raios-X.

Óxidos (%)	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
Metacaulim	32,6	0,08	2,26	2,13	0,59	<0,05	<0,05	0,06	57,12	1,51

Fonte: Núcleo de pesquisa CERMAT (2016)

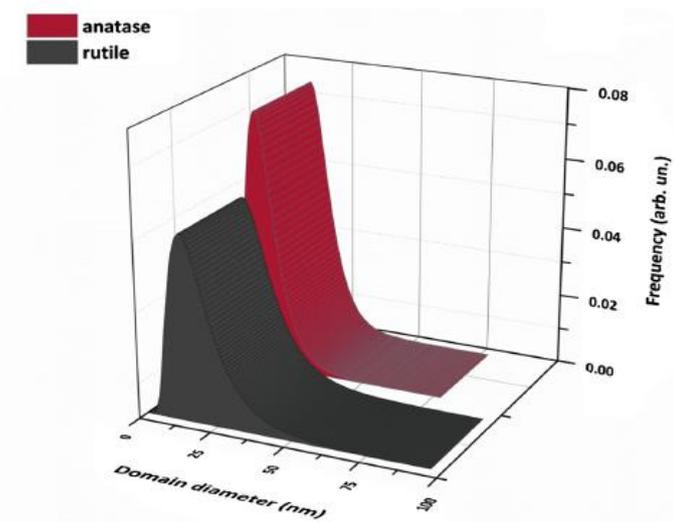
Figura 13 - Caracterização metacaulim. a) Distribuição do tamanho das partículas. b) Difração de raios-X.



Fonte: Núcleo de pesquisa CERMAT (2016).

A Figura 14 apresenta a caracterização da nano-TiO₂, que indica a predominância das fases anatase e rutilo.

Figura 14 - Caracterização da nano-TiO₂.



Fonte: Senff et al. (2015, p. 316).

O hidróxido de sódio utilizado possui um teor de NaOH de 97% e a composição completa é apresentada na Tabela 5, segundo a indicação do fabricante.

Tabela 5 – Composição do Hidróxido de sódio utilizado na solução ativadora.

Elemento	Teor
<i>NaOH</i>	Mínimo 97,5 %
<i>Na₂CO₃</i>	Máximo 1,0 %
<i>Cl</i>	Máximo 0,005 %
<i>PO₄</i>	Máximo 0,001 %
<i>Pb</i>	<0,002 %
<i>SO₄</i>	Máximo 0,003 %
<i>Fe</i>	Máximo 0,001 %
<i>Ni</i>	Máximo 0,001 %
<i>K</i>	Máximo 0,02 %
<i>Hg</i>	Máximo 0,00001 %

Fonte: Dinâmica Química (2016).

A Figura 15 apresenta as matérias-primas individuais utilizadas para obtenção da pasta geopolimérica.

Figura 15 - Materiais utilizados nesse trabalho para a produção da pasta: a) Hidróxido de sódio. b) Solução ($NaOH + H_2O$). c) Metacaulim. d) nano-TiO₂.



Fonte: Autora (2016).

3.2 Metodologia experimental

O programa experimental teve seu início com a produção da pasta geopolimérica de referência (REF) sem qualquer adição de nano-TiO₂. A Tabela 6 apresenta todas as formulações estudadas no presente trabalho. As quantidades adotadas foram definidas com base em uma solução de aproximadamente de 9 Mols de hidróxido de sódio e relação sólido/líquido de 1,2. A dosagem de nano-TiO₂ foi calculada com relação à quantidade de metacaulim.

Tabela 6 – Formulação da pasta geopolimérica.

	Materiais (g)			
	Metacaulim	H_2O	$NaOH$	TiO_2
REF	100	83,33	33,86	0
0,3 nT	100	83,33	33,86	0,3
0,6 nT	100	83,33	33,86	0,6
0,9 nT	100	83,33	33,86	0,9
1,2 nT	100	83,33	33,86	1,2

Fonte: Autora (2016).

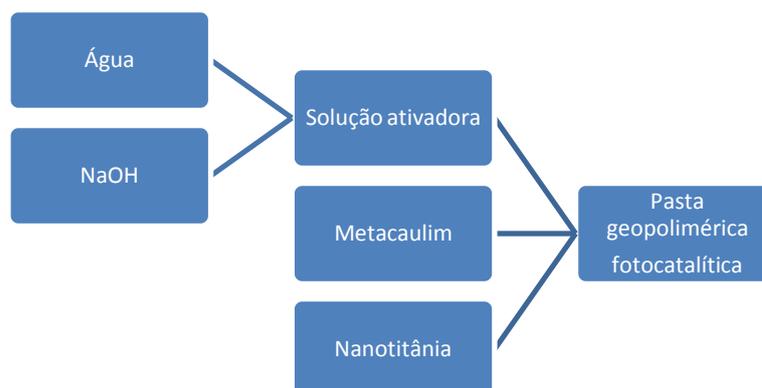
Através dessas formulações foi possível analisar o impacto da adição de nano-TiO₂ nos diversos teores, mantendo invariável a molaridade e relação sólido/líquido das amostras. Os valores de nano-TiO₂ adicionados foram baseados em trabalhos anteriores aplicados em argamassa. (SEFFF et al., 2014)

Os equipamentos utilizados na produção da pasta foram um agitador magnético Gehaka AA-1840, misturador mecânico do modelo Scilogex OS20-S. Para a produção da pasta seguiu-se os seguintes procedimentos:

- Produção da solução ($NaOH + H_2O$);
- Um minuto misturando somente a parte sólida (metacaulim e nano-TiO₂), rotação de 150 rpm;
- Durante o segundo minuto foi acrescentado à solução, rotação de 150 rpm;
- Oito minutos com rotação de 400 rpm;

Dessa forma, a Figura 16 detalha todo o processo de mistura para a obtenção da pasta geopolimérica fotocatalítica.

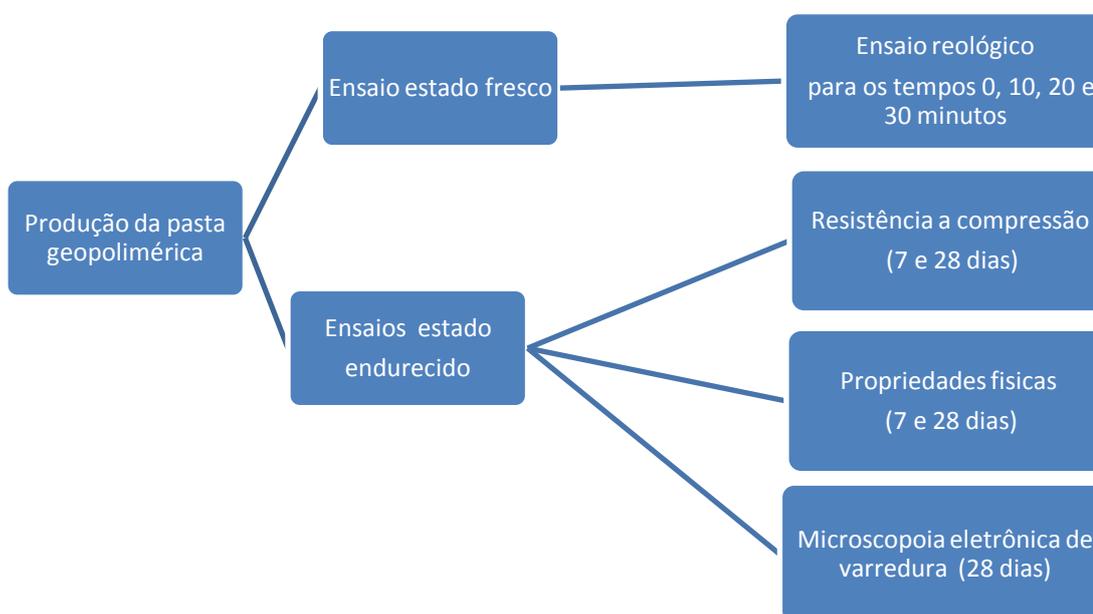
Figura 16 - Formulação da pasta geopolimérica fotocatalítica.



Fonte: Autora (2016).

A pasta geopolimérica teve suas propriedades avaliadas no estado fresco e endurecido, Figura 17 apresenta o procedimento dos ensaios.

Figura 17 - Procedimento experimental.



Fonte: Autora (2016).

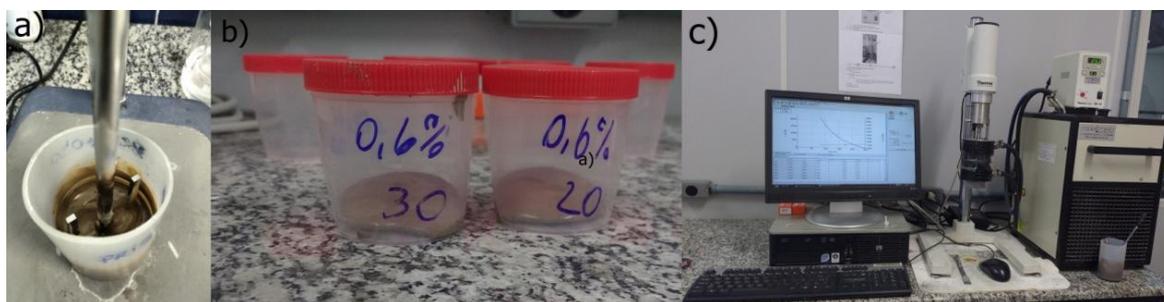
3.2.1 Ensaio reológico

O ensaio reológico foi empregado para avaliar o efeito da presença da nano-TiO₂ sobre a viscosidade plástica e tensão de escoamento nos tempos de 0, 10, 20 e 30 minutos após o término da mistura mecânica. De modo a preservar as amostras,

buscou-se manusear o mínimo possível e medidas foram tomadas a fim de evitar a evaporação da água. A pasta foi dividida em recipientes que ficavam fechados, até o momento do ensaio.

A temperatura do ensaio foi controlada em 25 °C, e a taxa de cisalhamento de 0 a 300 s^{-1} para curva ascendente e taxa de cisalhamento de 300 a 0 s^{-1} para curva descendente, para um tempo de 3 minutos. O viscosímetro de cilindros concêntricos utilizado foi do modelo Thermo Haake (Figura 18).

Figura 18 - Reologia. a) Pasta, b) Amostra em recipientes, c) Viscosímetro.



Fonte: Autora (2016).

3.2.2 Ensaio no estado endurecido

Para os ensaios das propriedades no estado endurecido foram produzidos 5 corpos de prova para cada formulação. A resistência a compressão e as propriedades físicas foram medidas aos 7 e 28 dias e a microscopia eletrônica somente aos 28 dias.

Os moldes usados foram de produzidos em PVC e dimensões de 2,25 cm (diâmetro) e 4,5 cm (altura). Após a moldagem os corpos de prova foram levados a estufa a 40°C, após 48 horas foram retirados dos moldes e novamente colocados na estufa, onde ficaram até a execução dos ensaios, conforme Figura 19.

Figura 19 - Corpos de prova. a) Moldes de PVC. b) Corpos de prova antes do desmoldes. c) Corpos de prova na estufa.

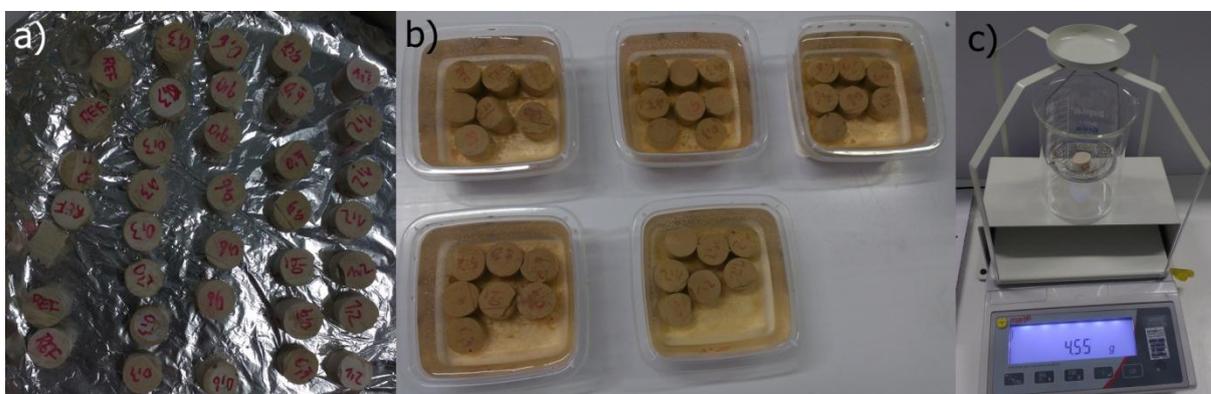


Fonte: Autora (2016).

3.2.2.1 Propriedades físicas: absorção de água, densidade aparente e porosidade aberta

Para obtenção das propriedades físicas foi necessário à secagem das amostras durante 5 horas, a temperatura de 100 °C. Com isso foi obtido o valor de m_s . A seguir as amostras ficaram imersas em água durante 24 horas e então, foi realizada a pesagem imersa e obtido o valor de m_i . Após ser retirado da água foi secada sua superfície e feito a pesagem para ter o valor de m_{SSS} . Desta forma, foi possível encontrar as propriedades de interesse. A Figura 20 apresenta parcialmente esse processo.

Figura 20 - Propriedades físicas. a) Amostras antes de ir para estufa. b) Amostras imersas em água. c) Balança com precisão de 0,01 g.



Fonte: Autora (2016).

Utilizando a Equação 5, 6 e 7, os valores de densidade aparente, absorção de água e porosidade aberta respectivamente foram obtidos. Para esse ensaio foram utilizadas cinco amostras para cada formulação. Esse método foi adotado por Pennings e Grellner (MACCARINI, 2015).

$$\rho_{AP} = \frac{m_s}{m_{SSS} - m_i} \quad (5)$$

$$A_{H_2O} = \left(\frac{m_{SSS} - m_s}{m_s} \right) \times 100 \quad (6)$$

$$P_{ab} = \left(\frac{m_{SSS} - m_s}{m_{SSS} - m_i} \right) \times 100 \quad (7)$$

Onde: m_s = massa seca;

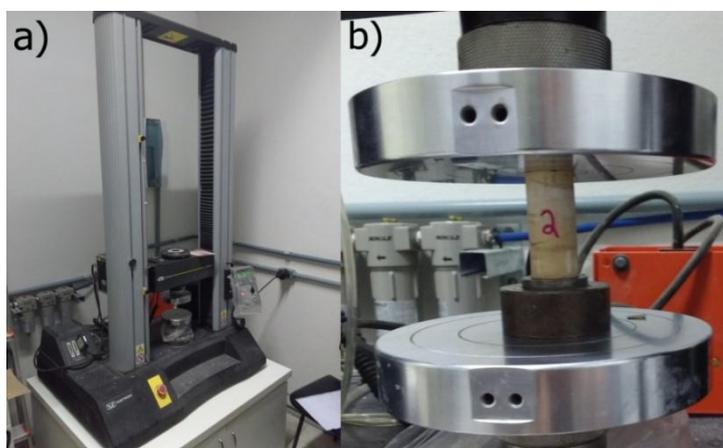
m_i = massa imersa;

m_{SSS} = massa com superfície saturada seca..

3.2.2.2 Resistência à compressão

O equipamento utilizado para obtenção da resistência a compressão foi à prensa Instron 5569 com uma célula de carga de 50 kN, aplicando um taxa de carregamento de 1 mm/minuto. (Figura 21).

Figura 21 - Ensaio de compressão. a) Prensa Instron 5569. b) Corpo de prova sendo rompido.



Fonte: Autora (2016).

3.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras com 28 dias de cura (Figura 22 (a)) foram submetidas ao MEV de bancada marca Hitachi modelo TM3030, voltagem 5 kV que opera a vácuo, apresentada na Figura 22 (b).

Figura 22 - Ensaio de microestrutura. a) Amostras prontas para o ensaio. b) Microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Autora (2016).

4 Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussão das propriedades testadas, tanto no estado fresco quanto no estado endurecido.

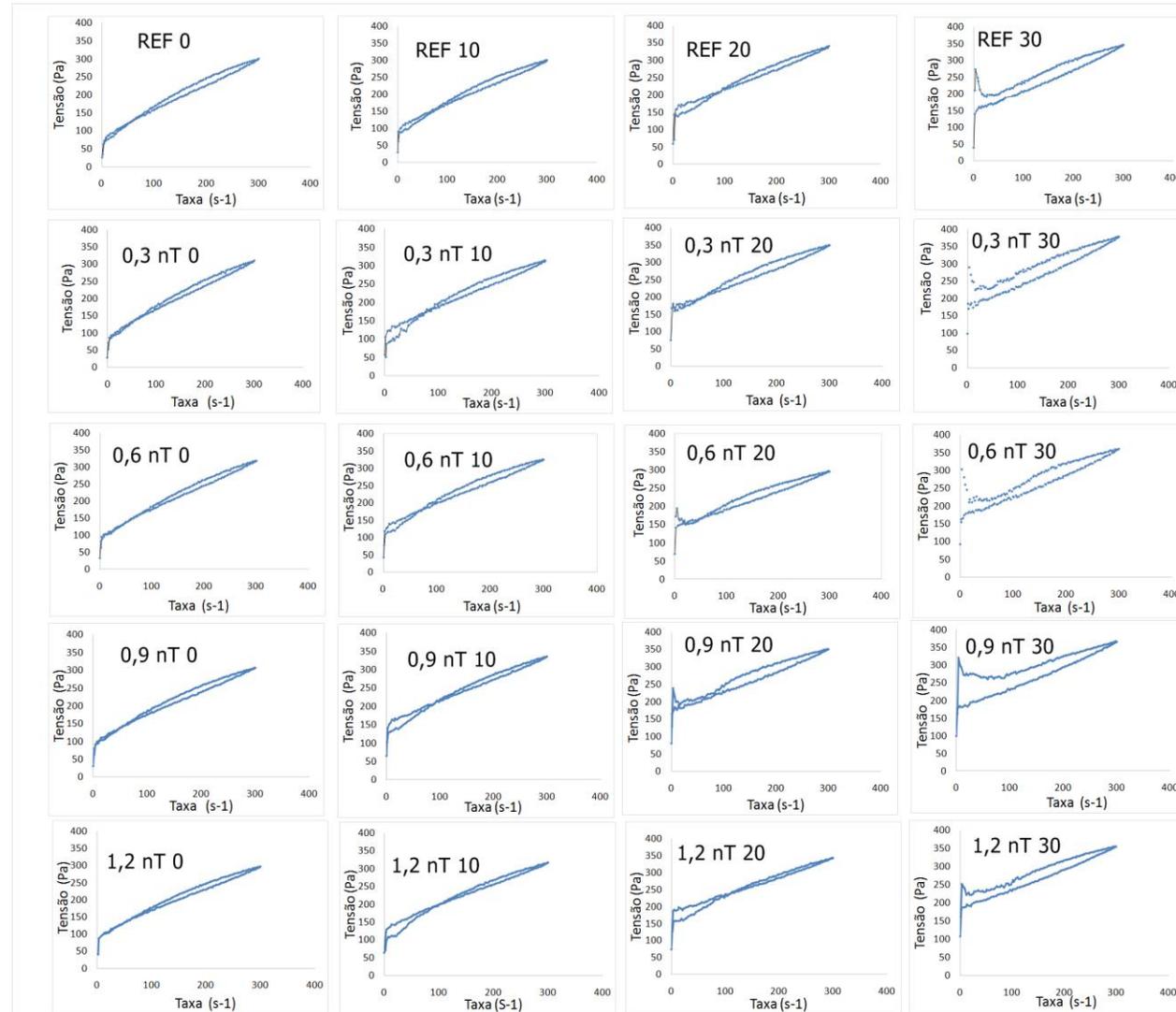
4.1 Ensaio reológico

Na Figura 23 são apresentados os gráficos com as curvas ascendentes e descendentes, para todas as amostras testadas no presente trabalho. Pode-se perceber que entre essas 2 curvas existe uma área distinta, denominada de histerese. A histerese aumenta com o passar do tempo, devido a formação de uma estrutura sólida. Tais estruturas podem ser parcialmente destruídas com a aplicação do cisalhamento, mas os resultados revelaram que a energia necessária para fazer essa quebra tende a ser maior ao longo do tempo.

Com relação à presença de nano-TiO₂, pode-se notar que ocorre um aumento discreto dessa área, quando comparado aos tempos totais do ensaio. Embora as partículas ultrafinas impliquem na formação de aglomerados e esses aglomerados requerem uma maior energia para serem desfeitos no momento do início do movimento da mistura. (SEFFF, 2009). Aqui os resultados não foram significativos.

Com base nas curvas apresentada na Figura 23 em particular a curva descendente, foi possível realizar o ajuste através do modelo de *Bingham*. Obtendo com isso os parâmetros reológicos de viscosidade plástica e tensão de escoamento. A curva ascendente não foi utilizada por apresentar maior instabilidade devida estruturas sólida formadas (SEFFF, 2009).

Figura 23 - Curva ascendente e descendente do ensaio de reologia (Tensão de cisalhamento x Taxa de cisalhamento).

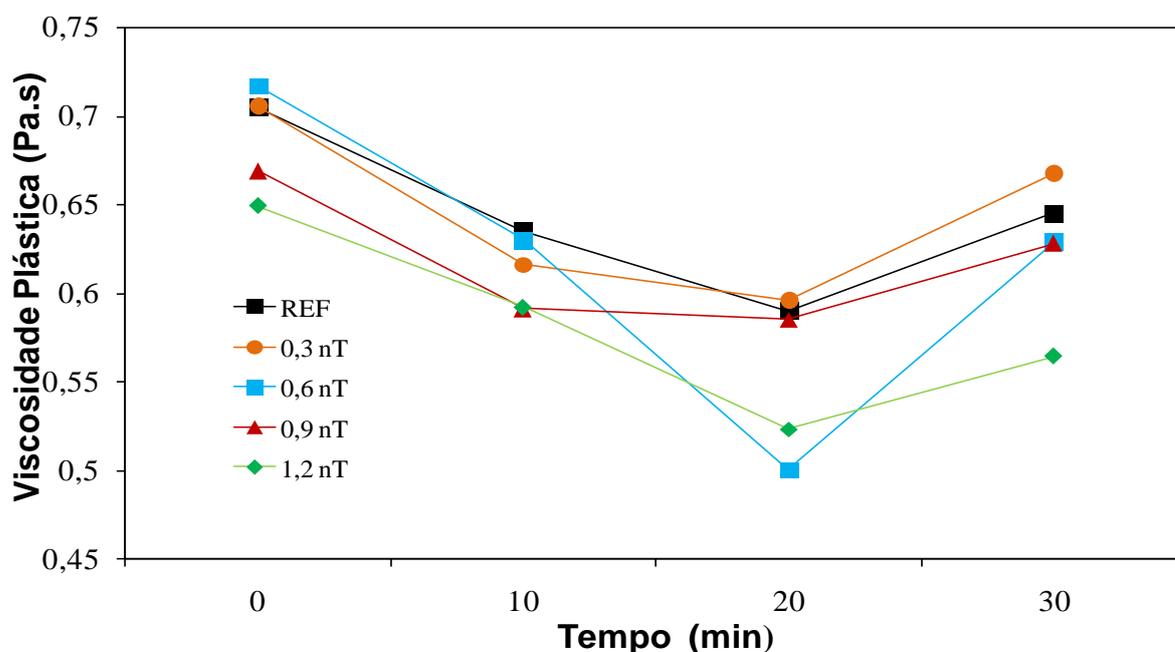


Fonte: Autora, 2016

As Figuras 24 e 25 apresentam os resultados de viscosidade plástica e tensão de escoamento para a pasta geopolimérica até os 30 minutos de ensaio. Para o melhor entendimento da grandeza desses resultados, pode-se comparar com os valores da pasta de cimento, que segundo Banfill (2003) a viscosidade plástica e tensão de escoamento estão entre 0,01-1 Pa.s e 10-100 Pa, respectivamente.

Observa-se que a viscosidade plástica (Figura 24) diminuiu até os 20 minutos de ensaio. Entretanto, após este período ocorreu um comportamento inverso, que provavelmente esteja associado à formação de estruturas internas sólidas. De fato, nos momentos iniciais as ligações são fracas comparativamente a tensão de cisalhamento imposta pelo equipamento, mas tornam insuficientes quando as ligações mais fortes são formadas, que nesse caso ocorre após 20 minutos. A tendência é que essas ligações se fortaleçam e se sobreponham a tensão de cisalhamento aplicada com o passar do tempo até que ocorra estabilização (SEFFF, 2009). Além disso, a influência da nano-TiO₂ sobre a viscosidade plástica não ficou muito clara, uma vez que os resultados ficaram próximos daquele obtido pela REF.

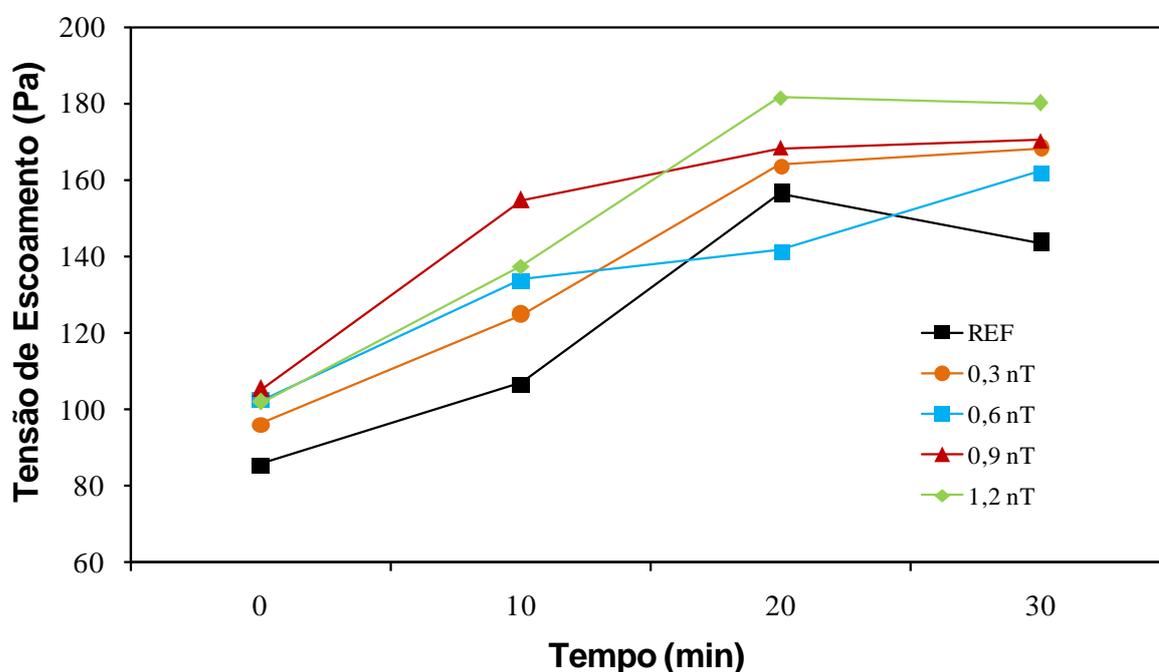
Figura 24 - Viscosidade plástica para diferentes tempos.



Fonte: Autora (2016).

A Figura 25 apresenta o resultado da tensão de escoamento para os diferentes teores de nano-TiO₂. Ao contrário da viscosidade plástica, aqui os resultados apresentaram um comportamento melhor definido, no qual a presença da nano-TiO₂ aumenta os valores da tensão de escoamento em diferentes níveis ao longo do tempo. Este fato pode ser atribuído a elevada área superficial da nano-TiO₂ resultando na diminuição da quantidade de H_2O livre na mistura. Isto implica numa maior aproximação das partículas sólidas aumentando o atrito superficial.

Figura 25 - Tensão de escoamento para diferentes tempos.

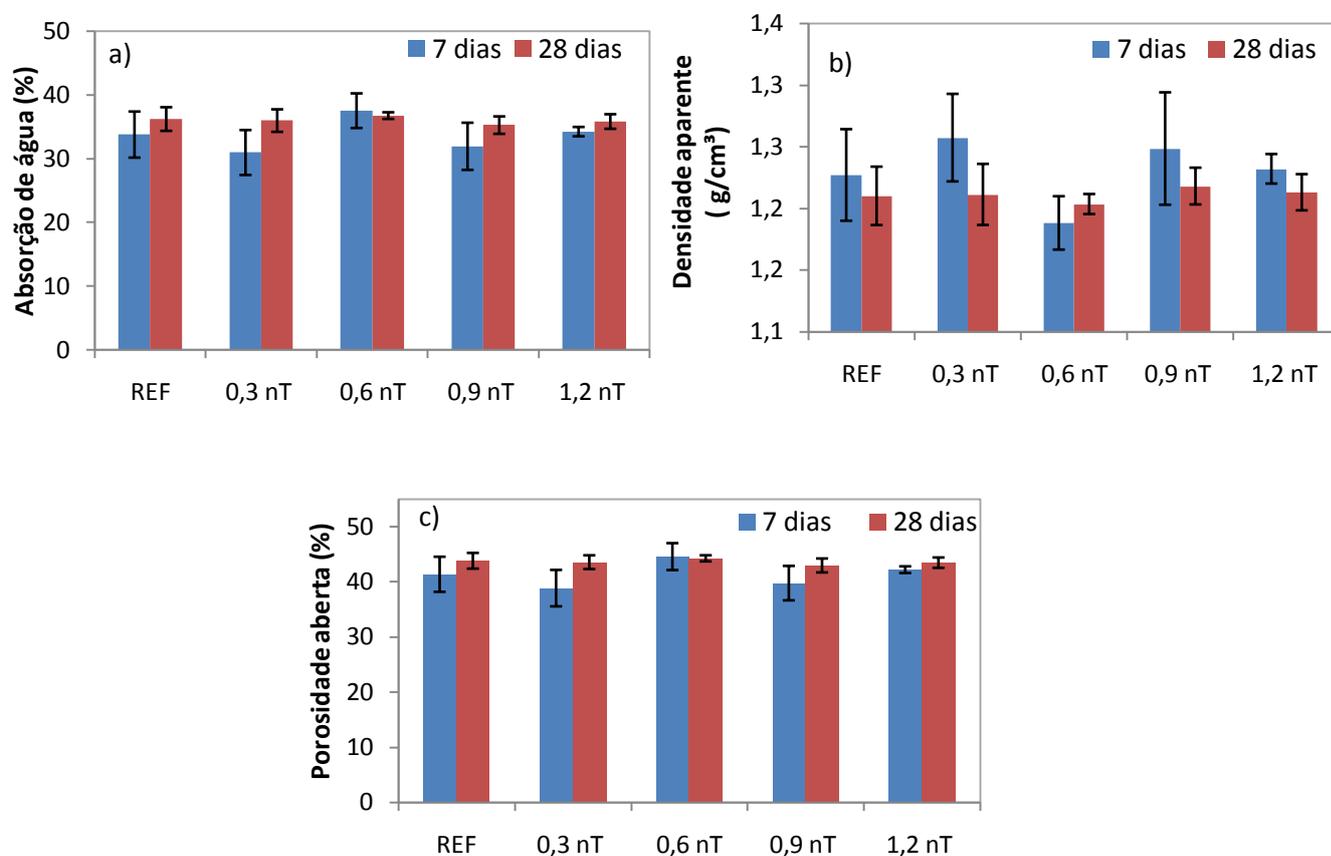


Fonte: Autora (2016).

4.2 Propriedades físicas: absorção de água, densidade aparente e porosidade aberta

Os resultados da absorção de água, densidade aparente e porosidade aberta com 7 e 28 dias são apresentados na Figura 26. Pode-se dizer que essas três propriedades, levando em consideração o desvio padrão, não sofreram alterações significativas, considerando as amostras com diferentes teores de nano-TiO₂ e para os diferentes tempos (7 e 28 dias).

Figura 26 - Propriedades físicas aos 7 e 28 dias. a) Absorção de água. b) Densidade aparente. c) Porosidade aberta.



Fonte: Autora (2016).

A porosidade aberta é consequência de ar que ficou aprisionado na mistura e de espaços vazios antes ocupados pela água que evaporou e tem consequência imediata em relação às propriedades mecânicas (SKAF, 2008). Essa água que evapora reflete na massa dos corpos de prova. Por isso foi realizada a pesagem ao longo do tempo para verificar como ocorreu essa variação apresentada na Tabela 7. Os resultados mostram claramente que a perda de água ocorre de maneira mais intensa nos primeiros dias de cura do material.

Tabela 7 – Variação (%) da massa em 7 e 28 dias.

Perda de massa (%)				
	7 dias	Desvio padrão	28 dias	Desvio padrão
REF	27,97	0,94	16,89	0,84
0,3 nT	25,88	2,06	18,39	0,77
0,6 nT	25,46	0,58	18,31	0,74
0,9 nT	27,97	1,33	18,87	0,66
1,2 nT	28,89	0,50	18,83	0,28

Fonte: Autora (2016).

4.3 Resistência a compressão

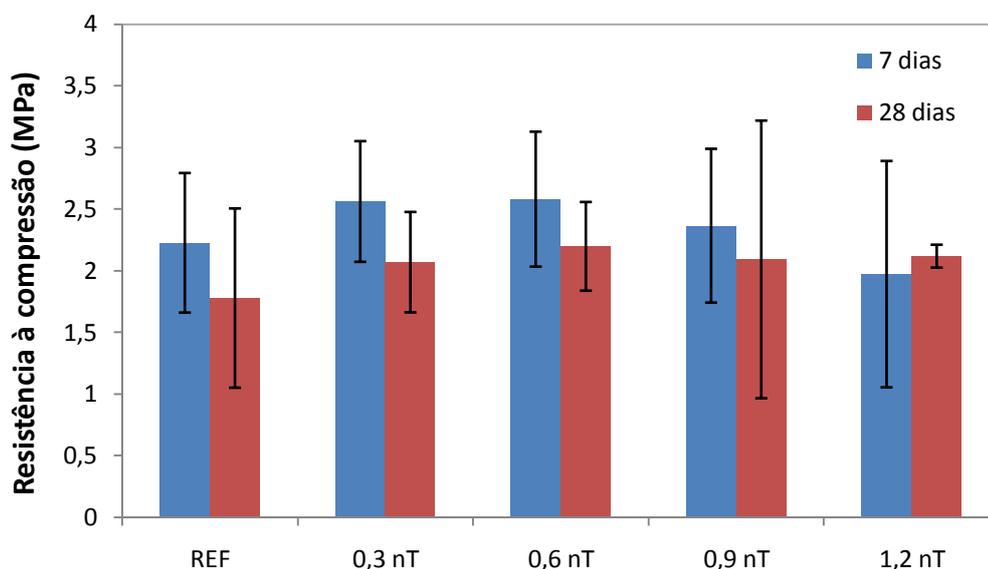
A Figura 27 apresenta os resultados da resistência a compressão aos 7 e 28 dias de cura. Em geral, os resultados obtidos das amostras com nano-TiO₂ ficaram próximo daqueles observados nas amostras sem nano-TiO₂ (REF), quando o desvio-padrão foi levado em consideração. Tais resultados confirmaram aqueles obtidos nas propriedades físicas. Além disso, os resultados aqui observados confirmam que o geopolímero alcança já nos primeiros dias de cura uma resistência próxima daquela observada em tempos posteriores. Segundo Li, Ding e Zhang (2004) o geopolímero pode alcançar cerca de 70 % da sua resistência nas 4 primeiras horas de cura.

Segundo Kuenzelet al. (2012), só uma pequena parte da água contida na pasta esta ligada quimicamente e o restante da água está livre. A água livre, mesmo não estando ligada quimicamente, desempenha um papel importante na instabilidade estrutural. A evaporação dessa água acarreta em variações volumétricas, que é a retração.

A retração pode ser uma possível causa dos valores elevados de desvio padrão relacionado aos resultados dos ensaios de compressão. A retração está associada com o aumento das tensões internas e essas tensões provocam o surgimento de fissuras. O controle dessas fissuras é algo problemático, em particular nas pastas, dificultando a análise. Visto anteriormente na Tabela 5 que a variação da massa em porcentagem para os corpos de prova que foram rompidos com 7 e 28 dias cura é bastante alta. O surgimento de algumas fissuras foi perceptível

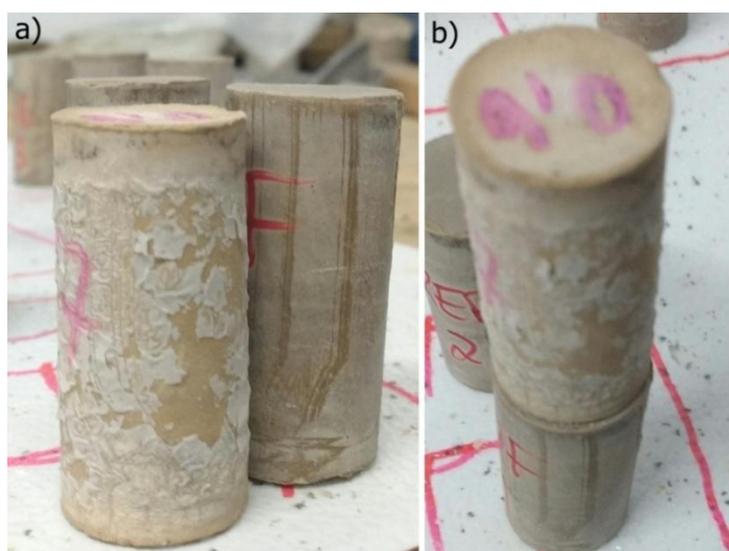
macroscopicamente. A Figura 28 apresenta uma comparação das dimensões entre um corpo de prova com 2 dias e outro com 21 dias.

Figura 27 - Resistência à compressão aos 7 dias e 28 dias de cura.



Fonte: Autora (2016).

Figura 28 - Variação macroscópica. a) Altura. b) Diâmetro.



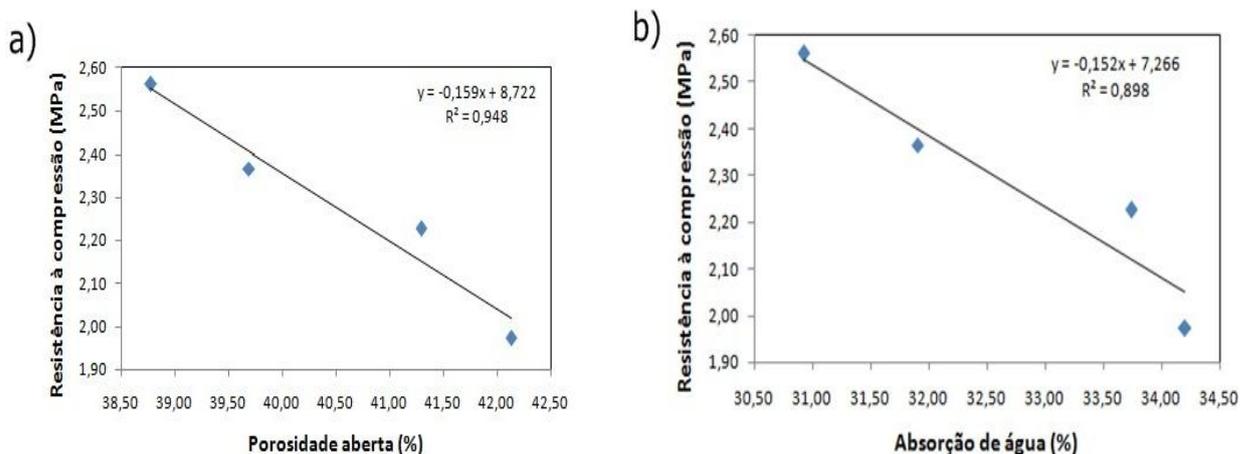
Fonte: Autor, 2016.

Embora a resistência a compressão do geopolímero seja dependente do grau de geopolimerização (MACCARINI, 2015), no presente estudo isto não foi

observado. De fato, isto é uma indicação clara que a presença da nano-TiO₂ não afeta de maneira significativa a geopolimerização, em particular para os tempos, teores e propriedades aqui estudadas. Sendo um bom indicativo, porque a finalidade em acrescentar nano-TiO₂ e justamente ter uma multifuncionalidade sem alterar as propriedades básicas, como é o caso da compressão.

Como esperado, a resistência mecânica é afetada pelas propriedades físicas. Quanto mais poroso o material a tendência é que seja menos resistente, o mesmo vale pra absorção de água, e de maneira inversa para a densidade. Na Figura 29 é mostrado tais relações para os corpos de prova de 7 dias cura, o valor da formulação de 0,6 % nano-TiO₂ não foi considerado, porque apresentou-se como um ponto discrepante, dificultando a análise.

Figura 29 - Resistências à compressão versus propriedades físicas. a) Porosidade aberta. b) Absorção de água.

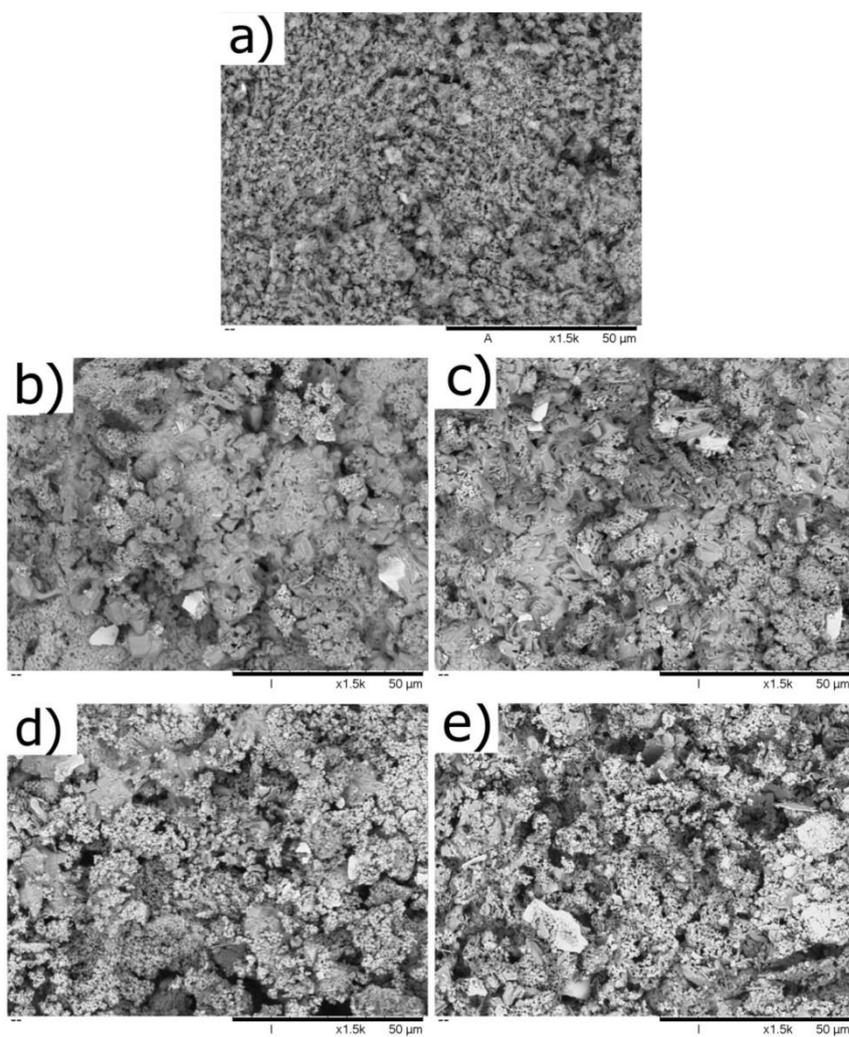


Fonte: Autora (2016).

4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV foi realizado para todas as formulações e com a mesma ampliação (1500x), mostrado na Figura 30. Assim como os resultados mostrados anteriormente a microscopia não apresentou variação significativa, indicando uma homogeneidade entre as microestruturas com teores distintos de nano-TiO₂.

Figura 30 - Resultados da MEV para cada formulação – 1500x. a) REF. b) 0,3 nano-TiO₂. c) 0,6 nano-TiO₂. d) 0,9 nano-TiO₂. e) 1,2 nano-TiO₂.



Fonte: Autora (2016).

5 Conclusão

De modo geral, para as propriedades avaliadas observou-se uma coerência entre si, isto porque uma propriedade está diretamente relacionada com a outra. A resistência mecânica esta relacionada com as propriedades físicas e essas são um reflexo da microestrutura.

A presença da nano-TiO₂ causou uma influência mais significativa em relação à tensão de escoamento, enquanto para as demais propriedades o efeito pode ser considerado irrelevante. De fato, através do ensaio de reologia observou-se que a tensão de escoamento aumentou com a adição de nano-TiO₂, mas a viscosidade plástica não apresentou uma variação significativa. Quando os valores obtidos foram comparados com as pastas de cimento, verificou-se que os valores de viscosidade plástica ficaram dentro do intervalo normalmente observados, porém a tensão de escoamento ficou acima da média.

As propriedades físicas não apresentaram variações quando desvio padrão é levado em consideração, com relação aos diferentes teores de nano-TiO₂ e aos tempos analisados (7 e 28 dias). O mesmo ocorreu com o resultado da resistência à compressão. Esta última revelou um valor elevado de desvio padrão, reflexo da retração do material ao longo do tempo de cura. Mesmo assim, a tendência foi que a nano-TiO₂ não influencie na resistência. Relativamente à microestrutura foi observada a mesma convergência de homogeneidade entre as amostras. Logo esses teores podem ser empregados visto que não alteram as propriedades básicas.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Estudo das propriedades fotocatalíticas da pasta geopolimérica para esses mesmo teores de nano-TiO₂ empregados nessa pesquisa, visto que esses poucos influenciam nas propriedades básicas;
- Para tentar diminuir o problema de retração, acrescentar areia a mistura, visto que essa aumenta a estabilidade volumétrica.

REFERÊNCIAS

BANFILL, P.F.G. **The rheology of fresh cement and concrete - a review**, IN: PROCEEDINGS OF THE 11TH INTERNATIONAL CEMENT CHEMISTRY CONGRESS. Durban, p. 50-62, 2003.

BIGNO, Izabella Castro. **GEOPOLÍMEROS À BASE DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS E AGROINDUSTRIAIS**. 2008. 280 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.

BONATO, Marcelle Maia. **Desempenho mecânico e ambiental de concretos e argamassas de cimento portland com substâncias minerais, orgânicas e fotocatalíticas**. 2014. 189 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

BORGES, P. H. R.; et al. **Estudo comparativo da análise de ciclo de vida de concretos geopoliméricos e de concretos à base de cimento Portland composto (CP II). Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 14, n. 2, p. 153-168, abr./jun. 2014.

CAMPOS, Carlos Eduardo Maduro de. **Estudo de propriedades físicas de nanomateriais produzidos por síntese mecânica**. 2005. 192 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

CASAGRANDE, César Augusto. **Estudo da incorporação de partículas de titânia em argamassas fotocatalíticas**. 2012. 103 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

CASTRO, Alessandra Lorenzetti de. **Aplicação de conceito reológicos na tecnologia dos concretos de alto desempenho**. 2007. 302 p. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade São Paulo, São Carlos, 2007.

CESARI, Vanessa Fernandes. **Influência do uso de aditivos dispersantes em pastas de geopolímero produzido com cinza volante e hidróxido de sódio**. 2015. 128 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

CUNHA, Mário Jorge Forte Martins. **Durabilidade de Geopolímeros Monofásicos**. 2013. 99 p. Dissertação (Mestrado) - Mestre em Engenharia Civil, Universidade do Minho. Guimarães, Portugal, 2013.

DAVIDOVITS, Joseph. **Geopolymer Chemistry and Applications**. 3. ed. France: InstitutGéopolymère, 2011.

DUXSON, P. et al. Geopolymer technology: the current state of the art. **Springer**. v. 42, p.2918-2933, 19 dez. 2006.

FARIAS, Thais Machado. **Determinação de espectros de relaxação e distribuição de massa molar de polímeros lineares por reometria**. 2009. 230 p. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

FERREIRA, JuscelinaRosiane. **Comportamento de vigas de concreto geopolimérico com pouca armadura transversal**. 2009. 64 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2009.

FOX, Robert W.; PRITCHARD, Philip J.; MCDONALD, Alan T. **Introdução à mecânica dos fluidos**. 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc-livros Técnicos e Científicos, 2010.

GeopolymerInstitute. Disponível em <<https://www.geopolymer.org/news/worlds-first-public-building-with-structural-geopolymer-concrete/>>. Acesso em: 15 outubro 2016.

GOLDONI, Alessandro Graeff. **Resistência à flexão e compressão em geopolímero com incorporação de nanotubos de carbono**. 2014. 85 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

GLASBY, T. et al. **Geopolymer concrete aircraft pavements at Brisbane West Wellcamp Airport**. CONCRETE 2015 CONFERENCE, Melbourne, Australia. 2015.

HARDJITO, D.; RANGAN, B. V. **Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete**. CURSO DE FACULTY OF ENGINEERING, CURTIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 94 p. Austrália, 2005.

KUENZEL, Carsten et al. Ambient temperature drying shrinkage and cracking in metakaolin-based geopolymers. **Journal Of The American Ceramic Society**, p. 3270-3277, ago. 2012.

LAVARDA, Jairo Vinícius. **Convecção natural de fluidos de lei de potência e de bingham em cavidade fechada preenchida com meio heterogêneo**. 2015. 128 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

LI, Zongjin; DING, Zhu; ZHANG, Yunsheng. **Development of sustainable cementitious materials**. Pequim. 2004. p. 55 – 76.

LIVI, Carolina Noda. **Desenvolvimento de pasta de geopolímeros a base de cinza volante e hidróxido de sódio**. 2013. 193 p. Dissertação (Mestrado) - Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

LONGHI, Márlon Augusto. **Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo**. 2015. 182

p. Dissertação (Mestrado) - Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

LYRA, Jorge Santos. **Estudo da influência de policarboxilato comercial na hidratação, reologia e físico-química de superfície do cimento.** 2010. 99 p. Dissertação (Mestrado) - Pós-graduação de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MACCARINI, Helena Somer. **Desenvolvimento de geopolímero a partir do uso de metacaulim.** 2015. 57 p. TCC (Graduação) - Engenharia de Infraestrutura, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2015.

MELO, João Victor Staubde. **Desenvolvimento de peças pré-moldadas de concreto fotocatalíticas para pavimentação e purificação do ar.** 2011. 208 p. Dissertação (Mestrado) - Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

MORGADO JUNIOR, Edisson. **Estudo de titanatosnanoestruturados obtidos por tratamento hidrotérmicos de óxidos de titânio em meio alcalino.** 2007. 204 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F.. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Sociedade Brasileira de Química**, Campinas, p.69-72, jul. 1997.

OLIVEIRA, Caroline Oliveira e. **Análise das propriedades reológicas de materiais cimentícios associando o conceito de empacotamento de partículas.** 2013. 141 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira SP, 2013.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M.W.; BLANCO, M.T. Alkali-activated fly ashes a cement for the future. **Cement and Concrete Research**. v. 29, p.1323-1329, dez. 1998.

PASSUELLO, Alexandre et al. **Concreto: ciência e tecnologia.** São Paulo: Ibracon, 2011.

PINTO, Erica Natasche de Medeiros Gurgel. **Aditivação de pasta geopolimérica com tetraborato de sódio e látex não iônico para cimentação de poços de petróleo.** 2007. 94 p. Dissertação (Mestrado) - Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

REIS, João Felipe Araujo. **Determinação de Parâmetros Reológicos de Concretos Através do Ensaio de Abatimento de Tronco de Cone Modificado: Estudo de Caso.** 2008. 177 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira SP, 2008.

SANTA, Rozineide Aparecida Antunes Boca. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e**

metacaulimsintetizado a partir de resíduo da indústria de papel. 2012. 135 p. Dissertação (Mestrado) - Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SENFF, Luciano. **Efeito da adição de micro e nanossílica no comportamento reológico e propriedades no estado endurecido de argamassas e pastas de cimento.** 2009. 192 p. Tese (Doutorado) - Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

SENFF, L; et al. The influence of TiO₂ and ZnO powder mixtures on photocatalytic activity and rheological behavior of cement pastes. **Construction & Building Materials**, v. 65, p. 191-200, 2014.

SENFF, L. ; et al. The influence of TiO₂ nanoparticles and poliacrilonitrile fibers on the rheological behavior and hardened properties of mortars. **Construction&BuildingMaterials**, v. 75, p. 315-330, 2015.

SIEVERS, Natasha Vieira. **Síntese e caracterização de filmes fotocatalíticos de TiO₂ e Ag/TiO₂ suportados em vidro.** 2014. 104 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

SKAF, Tatiana Borges. **Influência de matérias-primas na microestrutura e resistência de compósitos geopoliméricos.** 2008. 118 p. Dissertação (Mestrado) - Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.

TREVISO, João Pedro Marins. **Avaliação da eficiência de autolimpeza em argamassas e pastas contendo TiO₂ expostas ao microclima urbano.** 2016. 202 p. Dissertação (Mestrado) - Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

VASSALO, Érica Antunes de Souza. **Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado.** 2013. 103 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

ZHANG, Zuhua et al. Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction. **Construction & Building Materials**. v.56, p.113-127, jan. 2014.