

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

PRISCILLA VITORINO

DESENVOLVIMENTO DE PASTAS GEOPOLIMÉRICAS POROSAS COM USO DE
PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Joinville

2016

PRISCILLA VITORINO

DESENVOLVIMENTO DE PASTAS GEOPOLIMÉRICAS POROSAS COM USO DE
PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Infraestrutura no Curso de Engenharia de Infraestrutura da Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Joinville.

Orientador: Dr. Luciano Senff

Joinville

2016

*Dedico este trabalho à minha família por
todo carinho, apoio e incentivo até aqui.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus pelo dom da vida e por ter me concedido forças e discernimento para superar as dificuldades.

Ao Prof. Dr. Luciano Senff pela orientação, confiança, paciência e suporte em todos os momentos para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, especialmente à Priscila Lemes e Rafael Vidal Eleutério, pelo auxílio nos ensaios, disponibilidade e mesmo que longe sempre me ajudaram.

Aos colegas de curso que sempre se disponibilizaram à ajudar no que fosse preciso.

Aos meus pais, Fabio e Angela, à minha irmã Patricia, ao meu cunhado Rafael e minha querida avó Ilma, que sempre me incentivaram e me apoiaram quando mais precisei.

Aos meus amigos que estiveram presentes durante esta fase, pelos momentos de descontração e apoio.

Às minhas afilhadas Joana e Sophia por alegrarem meus dias.

E por fim, agradeço a todos que mesmo não citados me apoiaram nesta caminhada.

RESUMO

Na construção civil, a produção de cimento é o maior emissor de CO₂ entre todos os materiais e, portanto, é necessário encontrar alternativas mais sustentáveis. Assim, materiais geopolímeros têm vindo a ganhar atenção por pesquisadores. Os materiais utilizados para o processamento de pastas geopoliméricas são aluminossilicatos semi-cristalinos ou amorfos ativados por solução alcalina. Metacaulim é a principal matéria-prima utilizada como fonte de sílica e alumina, enquanto que o hidróxido de sódio misturado com água é a solução ativadora. O avanço da tecnologia e estudos indica a importância do incremento em termos de aplicabilidade do cimento geopolimérico. Portanto, esta pesquisa experimental consiste em avaliar o comportamento reológico, as características físicas, mecânicas e microestrutura de pastas com presença de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como agente formador de poros. Foram testadas misturas com teores de peróxido de hidrogênio entre 0%, 4%, 6% e 8% à reologia (0, 10, 20 e 30 min) e no estado endurecido: resistência à compressão e propriedades físicas (densidade aparente e absorção de água) aos 7 e 28 dias de cura. Os referidos ensaios foram também realizados utilizando-se apenas água, descontando 3% da sua massa o que representa a percentagem de peróxido de hidrogênio presente no H₂O₂, resultando: 0%, 3,88%, 5,82% e 7,76% de água. Os resultados obtidos pelos parâmetros reológicos confirmaram que a viscosidade plástica e a tensão de escoamento diminuem quando o teor de H₂O₂ aumenta. No entanto, após 30 min do teste, o comportamento reológico mostrou comportamento inverso. Os resultados de densidade aparente diminuíram quando foi adicionado H₂O₂ na mistura, enquanto a absorção de água aumentou. Adicionalmente, a resistência à compressão foi obviamente modificada dependendo da dosagem do H₂O₂ e água adicionada.

Palavras-chave: Geopolímero. Poros. Peróxido de Hidrogênio.

ABSTRACT

In the civil construction, cement production is the largest CO₂ issuing among all materials and, therefore, more sustainable alternatives are necessary to find out. Thus, geopolymer materials have been gaining attention by researchers. The materials used for the processing of geopolymeric pastes are semi-crystalline or amorphous aluminosilicates activated by alkaline solution. Metakaolin is the main raw material used as the source of silica and alumina; while sodium hydroxide mixed with water is the activating solution. The advancement of technology and studies indicates the importance of increment the range of applicability of geopolymer cement. Therefore, this experimental research consists in evaluating the rheological behavior, physical, mechanical and microstructure features of geopolymeric pastes with presence of hydrogen peroxide (H₂O₂) as a pore former agent. Mixtures ranging hydrogen peroxide contents between 0%, 4%, 6% and 8% were tested to the rheology (0, 10, 20 and 30 min) and the hardened state: compressive strength, physical properties (apparent density and water absorption) and microstructure at 7 and 28 days of curing. The same tests were carried out by using only water, discounting 3% of its mass in which represent the percentage of hydrogen peroxide present in the H₂O₂, resulting: 0%, 3.88%, 5.82% and 7.76% water. The results obtained by rheological parameters confirmed that the plastic viscosity and yield stress decreases when the H₂O₂ content increases. However, after 30 min of the test, the rheological behavior showed an inverse behavior. The apparent density results decreased when H₂O₂ was added in the mixture, while the water absorption increased. In addition, compressive strength was obviously modified, depending of the dosage of H₂O₂ and water added.

Keywords: Geopolymer. Pores. Hydrogen Peroxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Comparativos entre cimento Portland e geopolímeros: Emissão de CO ₂ em ton/ton.	16
Figura 2 - Processo de geopolimerização.	17
Figura 3 - Cadeia tridimensional da estrutura do aluminossilicato.	18
Figura 4 - Comportamento de um fluido newtoniano e comportamento de um fluido de Bingham.	23
Figura 5 - Exemplo de reologia para argamassas.	24
Figura 6 - a) Distribuição dos tamanhos da partícula de metacaulim e b) difração raios-X.	29
Figura 7 - Materiais utilizados para realização do geopolímero poroso. a) Metacaulim; b) Hidróxido de Sódio e c) Água Oxigenada.	30
Figura 8 - Fluxograma das matérias-primas.	32
Figura 9 - Viscosímetro.	33
Figura 10 - Diâmetro e altura dos CPs.	33
Figura 11 - Balança de Arquimedes.	35
Figura 12 - Equipamento para o ensaio de resistência à compressão.	36
Figura 13 - a) Equipamento Microscopia Eletrônica de Varredura e b) Amostras prontas para o ensaio.	36
Figura 14 - Gráfico Tensão de Cisalhamento x Taxa de Cisalhamento de H ₂ O ₂ para 0, 10, 20 e 30 min.	38
Figura 15 - Gráfico Tensão de Cisalhamento x Taxa de Cisalhamento de H ₂ O para 0, 10, 20 e 30 min.	39
Figura 16 - Viscosidade plástica: a) H ₂ O ₂ e b) H ₂ O.	41
Figura 17 - Tensão de escoamento: a) H ₂ O ₂ e b) H ₂ O.	42
Figura 18 - Resistência à compressão das amostras com H ₂ O ₂ e curadas aos 7 e 28 dias.	43
Figura 19 - Resistência à compressão das amostras com H ₂ O e curadas aos 7 e 28 dias.	44
Figura 20 - Fissuras nos CPs com H ₂ O curadas 28 dias.	45
Figura 21 - Absorção de água das pastas geopoliméricas aos 7 e 28 dias de cura: a) para H ₂ O ₂ e b) para H ₂ O.	46

Figura 22 - Densidade aparente das pastas geopoliméricas aos 7 e 28 dias de cura: a) para H ₂ O ₂ e b) para H ₂ O.....	47
Figura 23 - Microestrutura da pasta geopolimérica com 28 dias de cura: a) REF; b) 4% de H ₂ O ₂ ; c) 6% de H ₂ O ₂ e d) 8% de H ₂ O ₂ . Ampliação 50x.....	48
Figura 24 - Microestrutura da pasta geopolimérica com 28 dias de cura: a) REF; b) 3,88% de H ₂ O; c) 5,82% de H ₂ O e d) 7,76% de H ₂ O. Ampliação de 50x.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do metacaulim (em %).	29
Tabela 2 - Características Gerais da Soda Cáustica (NaOH).	29
Tabela 3 - Formulações para diferentes teores de H_2O_2	31
Tabela 4 - Formulações para diferentes teores de H_2O	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	- Área (m ²)
Al	- Alumínio
Al ³⁺	- Alumina
AlO ₂	- Dióxido de Alumínio
Al ₂ O ₃	- Óxido de Alumínio (Alumina)
cm	- Centímetro
Ca ²⁺	- íons de Cálcio
Cs ⁺	- íons de Césio
CO ₂	- Gás Carbônico
d	- Diâmetro
F	- Força (kN)
GP	- Geopolímero
h	- Altura
H ₂ O	- Água
H ₂ O ₂	- Peróxido de Hidrogênio
IPCC	- Intergovernmental Panel on Climate Change
K	- Caulinita
K ⁺	- íons de Potássio
KOH	- Hidróxido de Potássio
L	- Mica
Li ⁺	- íons de Lítio
M	- Mols
NaOH	- Hidróxido de Sódio
Na ⁺	- íons de Sódio
η	- Viscosidade (Pa.s)
Q	- Quartzo
REF	- Referência
Si	- Silício
Si ⁴⁺	- Sílica
SiO ₄	- Silicato
SiO ₂	- Dióxido de Silício
Si-O-Al	- Silício-oxo-aluminato
τ ₀	- Tensão de Escoamento (Pa)

- γ - Taxa de Cisalhamento (s^{-1})
- τ - Tensão de Cisalhamento (Pa)
- μ - Viscosidade Plástica (Pa.s)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivos	14
1.1.1	OBJETIVO GERAL	14
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	Geopolímero	15
2.1.1	ATIVADORES	20
2.1.2	METACAULIM	20
2.2	Propriedades do Geopolímero	21
2.2.1	ESTADO FESCO	22
2.2.1.1	Reologia	22
2.2.2	ESTADO ENDURECIDO	25
2.2.2.1	Propriedades Físicas	25
2.2.2.2	Propriedades Mecânicas	26
2.3	Aditivo Incorporador de Ar	26
3.	METODOLOGIA	28
3.1	Materiais	28
3.2	Metodologia Experimental	30
3.2.1	ENSAIO NO ESTADO FRESCO	32
3.2.1.1	Reologia	32
3.2.2	ENSAIOS NO ESTADO ENDURECIDO	33
3.2.2.1	Propriedades Físicas: absorção e densidade aparente	34
3.2.2.2	Propriedades Mecânicas: Resistência à Compressão	35
3.2.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1	Caracterização das Matérias-primas	37
4.2	Reologia	37
4.3	Resistência à Compressão	43
4.4	Propriedades Físicas: absorção e densidade aparente	45
4.5	Microscopia eletrônica de Varredura	48
5.	CONCLUSÃO	50
5.1	Sugestões para Trabalhos Futuros	50
	REFERÊNCIAS	51

1. INTRODUÇÃO

O concreto é um dos materiais mais utilizados na construção civil e sua evolução vem ocorrendo há muitos anos, na qual se busca satisfazer as necessidades do homem juntamente com a qualidade, durabilidade, custo e sustentabilidade (HAGEMANN, 2011).

Embora o concreto de cimento Portland seja o mais utilizado na construção civil, este gera poluição por emissão do gás carbônico (CO₂). Com intuito de melhorar as questões ambientais, desenvolveu-se o concreto de geopolímero, que consiste em uma pasta com ativação alcalina de aluminossilicatos e agregados. (DAVIDOVITS, 2002; PINTO, 2006). Em suas propriedades o geopolímero apresenta grande resistência ao fogo, elevada resistência mecânica e inércia química alta, podendo ser utilizado como substituição para o cimento convencional (CILL, 2015).

A tecnologia do concreto começou a passar por grande desenvolvimento a partir da década de 1980. De acordo com Rossignolo (2003), isso ocorreu pelo avanço tecnológico e melhoria dos equipamentos de estudo, tanto do concreto quanto do uso de outros materiais. Estes materiais, dos quais se destacam adições minerais e aditivos, proporcionaram aumento de resistência mecânica e durabilidade dos materiais cimentícios.

O desenvolvimento e avanço dos estudos dos novos materiais e técnicas, levou ao incentivo da utilização de concretos especiais, dentre estes, está o concreto leve, que mostra grande potencial, atribuído a redução de peso próprio e cargas na fundação, considerando a resistência mecânica (ROSSIGNOLO, 2003).

Além das cargas, o concreto leve possui condutividade térmica baixa, dificultando que o calor seja transmitido do meio externo para o interno e vice versa e possui condutividade acústica baixa. Como é chamado, o concreto leve tem como identificação uma estrutura porosa, que pode ser obtida usando agregados leves ou aditivos incorporadores de ar, que segundo Melo (2009) pode ser “[...] pó de alumínio, pó de zinco, peróxido de hidrogênio (água oxigenada) ou cal clorada, com os outros componentes presentes na argamassa, gerando poros ou células de hidrogênio [...]” (ROSSIGNOLO, 2003; CASTRO, 2009).

A porosidade influencia diretamente nas propriedades do concreto, a mesma pode variar de acordo com o teor de agente que gera os poros. Sendo assim, um concreto com grande teor de poros terá ótimas propriedades térmicas e acústicas, porém, afeta diretamente a resistência do material de análise devido a alta quantidade de ar preso dentro da estrutura. A dosagem deve levar em consideração a resistência mecânica do material (SCHEFFLER, 2005).

Com base nas vantagens das pastas geopoliméricas e concretos com aditivos incorporadores de ar, esta pesquisa se concentrou em investigar as propriedades mecânicas e reológicas da pasta de geopolímero utilizando teores distintos de peróxido de hidrogênio (água oxigenada) como aditivo para criação de poros.

Para o estudo foram feitos corpos de prova e submetidos a ensaios em estado fresco e endurecido. Os ensaios laboratoriais foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) Joinville, no Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos do Laboratório CERMAT e no Laboratório de Nanotecnologia do Departamento de Engenharia Civil da UFSC de Florianópolis.

1.1 Objetivos

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Consiste em obter pastas geopoliméricas porosas, utilizando peróxido de hidrogênio e água em diferentes teores.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência de diferentes teores de peróxido de hidrogênio sobre as propriedades do comportamento reológico;
- Produzir corpos de prova para analisar as propriedades mecânicas, propriedades físicas e microestrutura do material aos 7 e 28 dias de cura;
- Analisar de forma comparativa o uso de teores distintos de H_2O_2 e de H_2O .

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo é feita uma introdução à pesquisa realizada, no qual serão apresentados alguns conceitos sobre o cimento de geopolímero e suas vantagens para utilização em substituição ao cimento Portland convencional, reologia, as propriedades físicas e mecânicas para os materiais cimentícios, noções sobre ativos incorporadores de ar e suas funções.

2.1 Geopolímero

De acordo com Wincret Designer Concrete Products Ltda (2016) e Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC, 1995), 60% dos gases transmitidos à atmosfera que contribuem para o aquecimento global, é constituído por dióxido de carbono (CO_2), sendo o cimento Portland responsável por 5% da emissão mundial de CO_2 . Portanto, para redução da emissão e custo, as indústrias cimenteiras vêm produzindo cimentos com substituição parcial por produtos com características pozolânicas, apesar de os resultados apresentarem pouca diferença.

As limitações impostas pelo cimento Portland, conforme Pinto (2006), podem ser ultrapassadas pelo desenvolvimento de ligantes alternativos. Desta forma, com base em estudos, é possível dizer que o ligante com origem a partir da solução ativadora alcalina, geopolímero, é um substituto em grande potencial ao cimento convencional.

Davidovits (2005) afirma que para cada tonelada de cimento Portland produzido, há uma liberação de uma tonelada de CO_2 , sendo que para cada tonelada de geopolímero, é emitido apenas 0,15 a 0,20 toneladas de CO_2 , como mostrado na tabela seguinte.

Figura 1 – Comparativos entre cimento Portland e geopolímeros: Emissão de CO₂ em ton/ton.

Gás de Efeito Estufa, CO ₂ em ton/ton	
Cimento Portland	± 1,00
Cimento Geopolimérico	0,15-0,20

Fonte: Adaptado: Davidovits (2005).

Embora os cimentos obtidos por meio da ativação alcalina tenham sido reconhecidos na década de 1940, os estudos e atividades de investigação começaram a se tornar expressivos na década de 1980. Para isto, Joseph Davidovits contribuiu com seus resultados, levando a patente de materiais cimentícios usando ativação alcalina e metacaulim como base.

Denominados “geopolímeros”, pois segundo Davidovits (2005), o mesmo é um produto obtido a partir da reação de policondensação, a qual chamamos de geopolimerização. Este produto com características cimentícias vêm sendo estudado pela necessidade de materiais que apresentem maiores resistências, bem como insumos que utilizem matérias-primas de baixo custo e principalmente baixo teor de emissão de gases poluentes para a atmosfera (BOCA SANTA, 2012).

A polimerização acontece por meio de uma rápida reação química em condições fortemente alcalinas. Os polissialatos formam anéis de polímeros entre Si⁴⁺ e Al³⁺ coordenados com oxigênio, variando seu estado de amorfo e semi-cristalino. Os geopolímeros são resistentes em contato com ácidos ou com fogo, possuem propriedades zeolíticas, são de grande utilidade para contenção de resíduos tóxicos e endurecem rapidamente a baixas temperaturas. (DAVIDOVITS, 2002 apud BOCA SANTA, 2012, p. 26)

A geopolimerização se dá pela policondensação, que é a dissolução de Al e Si em meio alcalino, formando um gel que posteriormente é convertido numa malha tridimensional de silico-aluminato. Este fenômeno ocorre em três fases distintas, a desagregação do metacaulim pela solução alcalina ativadora, polimerização e por último a estabilização das estruturas frescas (ver Figura 2) (VAN JAARSVELD et al., 1997; VASSALO, 2013).

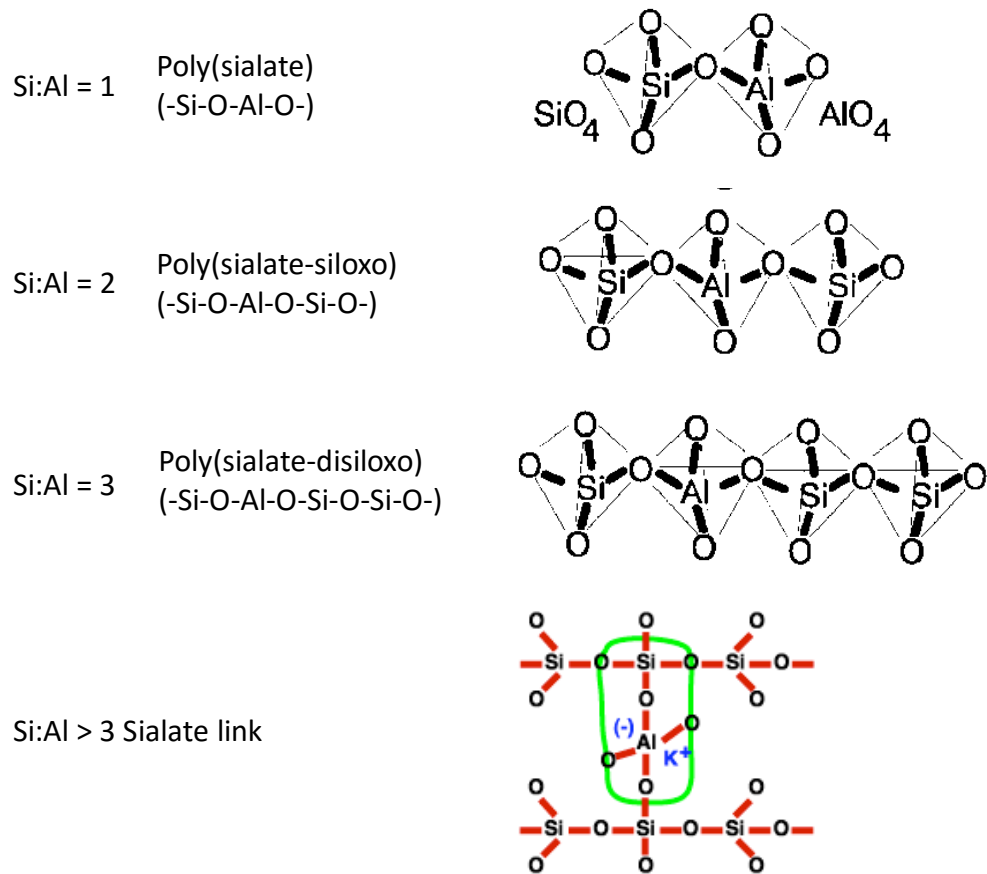
Figura 2 - Processo de geopolimerização.



Fonte: YAO et al. (2009).

Polissialato é uma abreviatura de poli-silico-aluminatos, no qual o geopolímero é baseado. Esta rede consiste em ligações alternadas de silício e alumínio, compartilhando todos os oxigênios (DAVIDOVITS, 1994; SILVA, s. d.). A caracterização dos arranjos tridimensionais, dá-se pela razão entre o silício e o alumínio, dividindo-se em quatro grupos, conforme a Figura 3 seguir.

Figura 3 - Cadeia tridimensional da estrutura do aluminossilicato.



Fonte: DAVIDOVITS (2002).

De acordo com Turner (2013), a pasta de geopolímero consiste em uma reação de sílica e alumínio, resultante da união de cadeias poliméricas tetraédricas de AlO_4^- e SiO_4^- , com metais alcalinos – que são balanceadores de cargas, sendo os principais íons eletropositivos, Na^+ (Sódio), K^+ (Potássio), Ca^{2+} (Cálcio), Li^+ (Lítio) e Cs^+ (Césio). A reação ocorre em ambiente alcalino e temperaturas próxima a ambiente. A fórmula empírica para representação do geopolímero é dado pela equação 1:

$$R_n \{ -(SiO_2)_z - AlO_2 \} n * w(H_2O). \quad (1)$$

Na relação acima, o cátion alcalino é representado pelo R_n , sendo n o grau de policondensação, z é igual a 1, 2 ou 3 e w é o número de moléculas de água.

Para a escolha dos materiais é importante considerar a disponibilidade, o custo, o tipo de aplicação e a demanda do produto final. Os metais alcalinos solúveis

mais utilizados são o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH), por serem baratos e disponíveis no mercado. A solução deve ter pH maior que 7, para garantir a dissolução dos constituintes. Os materiais sólidos, aluminossilicatos, mais utilizados são metacaulim, cinza volante e a escória de alto-forno (WALLAH, 2006; ISAIA, 2010).

O cimento geopolimérico, segundo Isaia (2010), curado ao ambiente pode chegar a apresentar em alguns dias valores superiores a 60MPa de resistência à compressão e cimentos curados em autoclave podem apresentar resistência superior a 100MPa.

Apresenta resistência à compressão de 15 MPa a 20°C e 22,5 / 24 MPa a 23 / 25°C em 4 horas após a sua aplicação. Aos 28 dias ultrapassa 100 MPa. O calor radiante acelera a pega e o endurecimento (a 65°C apresenta em 1 hora 6,89 MPa e em 4 horas 41,34 MPa). Devido à elevada resistência mecânica inicial, o cimento GP pode ser usado na produção de pavimentos que exijam rápida liberação para uso (4 horas), tais como: obras em pistas de aeroportos, vias de tráfego intenso, manutenção industrial, reparos de estruturas, fixação de máquinas e equipamentos [...] (WINCRET DESIGNER CONCRETE PRODUCTS LTDA, 2016).

Se comparado ao cimento Portland, a pasta de geopolímero apresenta massa específica mais baixa. Porém, quando usado no concreto, como existe a adição de agregados, essa propriedade varia, sendo assim, a densidade do concreto com a pasta de geopolímero varia de 1,94 a 2,30 kg/dm³ e a densidade do concreto com cimento Portland é de 2,55 kg/dm³ (WINCRET DESIGNER CONCRETE PRODUCTS LTDA, 2016).

Em conformidade com Boca Santa (2012), a geopolimerização é um processo rápido, sendo que em pouco tempo a dissolução das partículas de sólidos em conjunto ao ativador alcalino começa a ocorrer, juntamente com a organização e gelificação. O tempo de pega varia de acordo com as matérias-primas utilizadas e a forma de processamento dos mesmos. Normalmente o tempo é de cerca de 90 minutos e em 4 horas o material sofre endurecimento, sendo a formação de estrutura cristalina não existente.

Como citado acima, geopolímero é a reação entre o aluminossilicato e soluções alcalinas. Portanto, o desenvolvimento da pasta geopolimérica, depende principalmente da composição química que a constitui, desta forma, buscou-se materiais que apresentassem aluminossilicatos em sua composição, sendo que dentre eles existe o metacaulim, que é o material de maior importância na produção

de geopolímeros juntamente ao ativador de solução alcalina, que pode ser o hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio.

2.1.1 ATIVADORES

Como já citado, existem dois principais constituintes do geopolímero, os materiais de base e as soluções alcalinas ativadoras. O hidróxido de sódio e de potássio, por exemplo, podem ser usados como ativadores alcalinos simples ou compostos com silicato de sódio e de potássio. A ativação pode ser feita usando qualquer fonte alcalina (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} , NH_4^+ , H_3O^+), porém, o Na^+ e o K^+ refletem a maioria dos estudos (WALLAH, 2006; BOCA SANTA, 2012).

A ativação alcalina é uma reação química que permite estruturas vítreas (parcialmente ou totalmente amorfa) se transformarem em materiais compactados e bem cimentados (PALOMO, 1999).

O ativador ideal é aquele que está na concentração suficiente para que ocorra balanceamento das cargas de Si^{4+} e Al^{3+} nos tetraedros (a carga negativa sobre o grupo AlO_4^- é responsável pelo balanceamento 50 da carga Na^+ e/ou K^+) [...] (KONMITSAS et al., 2007 apud BOCA SANTA, 2012, p. 49-50).

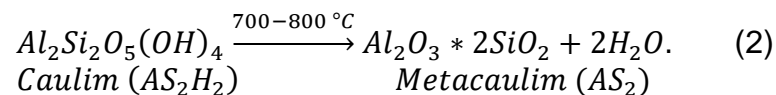
A concentração de ativador é um fator importante, pois, pode ocorrer a lixiviação da Al^{3+} e Si^{4+} e também pode ocorrer a formação de carbonato de sódio em contato com o ar. Os autores em grande maioria trabalham com concentrações de NaOH entre 5-16 mols (KOMNITSAS, 2007; OLIVIA, 2008; RATTANASAK, 2009).

2.1.2 METACAULIM

Caulim é um minério formado pelo grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita. Embora a caulinita seja o principal componente do caulim, outros elementos como, alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio geralmente também o constituem (SILVA, 2001).

O termo caulim ou “china clay” deriva da palavra chinesa Kauling (colina alta) e se refere a uma colina de Jauchau Fu, ao norte da China, onde o material é obtido, há muito tempo. É formado essencialmente pela caulinita, apresentando em geral cor branca ou quase branca, devida ao baixo teor de ferro. É um dos mais importantes e provavelmente um dos seis minerais mais abundante do topo da crosta terrestre [...] (SILVA, 2001, p. 1).

Metacaulim não é um subproduto como a maioria dos aditivos minerais utilizados. O mesmo é um produto amorfo resultante da desidratação da caulita, no qual, o método consiste normalmente em um tratamento térmico do caulim a temperaturas entre 700 – 800 °C, que apresenta uma forte atividade pozolânica (SHVARZMAN et al., 2003). A equação do metacaulim é representada abaixo:



A composição do caulim corresponde cerca de 46,54% de SiO₂, 39,50% de Al₂O₃, 13,96% de H₂O, sendo o restante composto por impurezas. Esta característica são essenciais para a produção de geopolímero (GIESE Jr., 1988 apud MONTES, 2003, p. 19; NITA, 2006).

Existem diversas aplicações industriais para o caulim e novos estudos têm mostrado outras aplicabilidades, como por exemplo o geopolímero, um novo cimento de alta qualidade, resistência, sustentável e produzido com economia. Por ser um material quimicamente inerte dentro de uma faixa grande de pH, ótimo poder de cobertura, pouca abrasividade, baixa condutividade térmica e elétrica e custo menor ao comparar com os materiais concorrentes, torna-se um mineral de características notáveis (SILVA, 2001; METACAULIM DO BRASIL, 2016).

Outros subprodutos como cinza volante, sílica ativa, escória, cinza de casca de arroz, entre outros, podem ser usados como materiais de base para fazer o geopolímero. Todos estes materiais também apresentam sílica e alumina. Sua escolha depende de fatores de disponibilidade, custo, tipo de aplicação, entre outros (WALLAH, 2006).

2.2 Propriedades do Geopolímero

Existem diversos fatores que influenciam nas propriedades da pasta de geopolímero e na busca da melhoria do produto final. Diante disto, é importante conhecer o comportamento do material em seu estado fresco – natureza fluída – e em seu estado endurecido – após a cura (SILVA, 2005).

Muitas vezes o controle tecnológico se limita aos ensaios relacionados ao estado endurecido do material – resistência fornecida pela pasta juntamente às propriedades físicas –, mas, isso não garante totalmente o bom desempenho, qualidade e durabilidade do mesmo, outras características devem ser verificadas antes do processo de endurecimento. É importante analisar o estado fresco da pasta, geopolímero, pois, esta é responsável pela fluidez e coesão da mistura, tendo a trabalhabilidade e outras características reológicas como suas dependentes. (GEYER, 2006; CASTRO, 2005)

2.2.1 ESTADO FRESCO

O estado fresco tem um período de duração muito pequeno quando comparado ao tempo total de vida útil do material, porém, algumas operações dependem do comportamento do material neste estado uma vez que o mesmo influencia na qualidade das obras. O comportamento mais avaliado do material é a trabalhabilidade, entretanto, outras características como os parâmetros reológicos e teor de ar incorporado também devem ser estudadas (VIEIRA, 2012).

2.2.1.1 Reologia

Do grego *rheos* significa escoamento e *logos* significa conhecimento. Portanto, a reologia consiste no estudo da viscosidade, plasticidade, elasticidade e do escoamento de um material, quando submetido a uma tensão. No desenvolvimento de formulações, a reologia é empregada para indicar a facilidade de um escoamento, a capacidade de manter a forma do produto num recipiente, entre outros aspectos. (DICIO, 2016; LACHMAN, 2001).

As medições de reologia são constituídas a partir da aplicação de uma força tangencial a um corpo por um período de tempo e a deformação gerada pela mesma. A deformação pode ser elástica ou plástica. Sendo que os materiais sofrem o deslocamento sob a atuação de uma força infinitesimal que normalmente é a da gravidade (LACHMAN, 2001).

A viscosidade (η) e a tensão de escoamento (τ_0) são as duas grandezas básicas que definem o comportamento dos fluidos. A primeira é a constante de proporcionalidade que relaciona a taxa ($\dot{\gamma}$) com a tensão de cisalhamento (τ) aplicada, enquanto a segunda indica a tensão mínima para início do escoamento. Contudo, os fluidos de interesse tecnológico apresentam, em

sua maioria, características reológicas que desviam da idealidade [...]. (PILEGGI, 2003, p. 2).

A relação entre a viscosidade e a taxa de cisalhamento é dada pela equação a seguir:

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \frac{dU}{dy} = \eta\gamma. \quad (3)$$

Em que τ é a tensão de cisalhamento (em Pa), F é a força, A a área, γ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}) e η é a viscosidade (Pa.s).

Existem dois grupos em que o comportamento reológico dos fluidos podem ser divididos: os fluidos newtonianos e os fluidos não-newtonianos. Sendo que o primeiro considera os fluidos viscosos ideais e que fluem em uma taxa constante proporcional a força aplicada, portanto, é uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e taxa de deformação. Já os fluidos não-newtonianos são classificados como: independentes do tempo (pseudoplásticos, dilatantes e binghamianos ou viscoplásticos), dependentes do tempo (tixotrópicos e reopéticos) e viscoelásticos (RODOLPHO, 2007). Na Figura 4 é representado o comportamento dos fluidos newtonianos e os fluidos de Bingham.

Figura 4 - Comportamento de um fluido newtoniano e comportamento de um fluido de Bingham.



Fonte: BARRA (2016).

Segundo Freitas (2010) e Bhattacharjee (2010), o modelo de Bingham e seu comportamento têm sido atribuído por diversos autores no estudo da reologia em argamassas, pois é caracterizado pelos parâmetros de elasticidade e viscosidade e

apresenta boa precisão. O modelo de Bingham é representado pela seguinte equação:

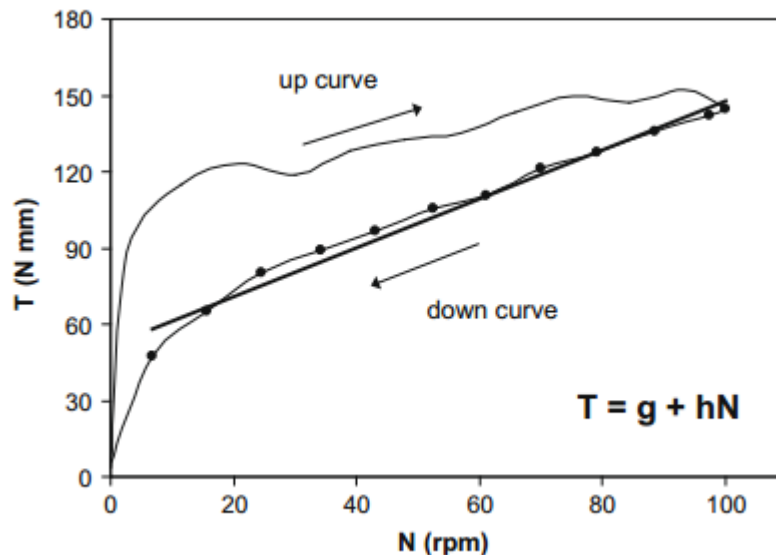
$$\tau = \tau_0 + \mu v. \quad (4)$$

Sendo que τ a tensão de cisalhamento (Pa), τ_0 é tensão de escoamento (Pa), μ é a viscosidade plástica (Pa.s) e v é a taxa de deformação de corte (s^{-1}). Conforme Senff et al. (2009) este modelo também pode ser representado pelo torque T como função da velocidade de rotação (N).

$$T = g + hN. \quad (5)$$

Em que g é diretamente proporcional a tensão de escoamento e h diretamente proporcional a viscosidade. A Figura 5 a seguir mostra um exemplo do comportamento reológico de uma argamassa utilizando o modelo de Bingham.

Figura 5 – Exemplo de reologia para argamassas.



Fonte: SENFF et al. (2009).

Viscosímetros ou reômetros são utilizados para a realização do ensaio de reologia e obtenção de parâmetros que podem determinar as propriedades reológicas

de um material (viscosidade plástica e tensão de escoamento), a partir da curva de descida, uma vez que a curva de subida apresenta um comportamento irregular. O viscosímetro é utilizado para indicar a viscosidade de acordo com a velocidade de rotação, tempo e temperatura. Os reômetros são capazes de determinar as propriedades viscosas e viscoelásticas dos materiais, dependendo da tensão de cisalhamento exercidos na rotação e deformação (SEFFF, 2009; RHEOTEC, 2016).

O impacto gerado pela ausência de controle e conhecimento dos materiais no estado fresco tem grande relevância, uma vez que, as características como retração, porosidade, resistência mecânica, durabilidade, tempo de pega, prazo de aplicação das pastas com plasticidade e trabalhabilidade apropriadas são afetados diretamente de maneira negativa (PASUELLO, 2011 apud MACCARINI, 2015, p. 32).

2.2.2 ESTADO ENDURECIDO

Após o estado fresco, a pasta começa o processo de endurecimento, passando de um comportamento plástico para um comportamento principalmente elástico. Com o tempo o geopolímero passa a ganhar resistência e suas características começam a se estabilizar. Portanto, os ensaios devem ser realizados em condições de mesma idade, para que comparações possam ser feitas (VIEIRA, 2012).

2.2.2.1 Propriedades Físicas

As propriedades físicas relacionam o comportamento do material com as propriedades mecânicas do mesmo, dando também um indicativo microestrutural do material. Dentre as propriedades físicas a densidade aparente deve ser calculada de maneira fácil e não destrutiva, por meio da medição do peso da amostra submersa e usando a lei de Arquimedes. De mesma maneira a absorção de água pode ser calculada usando os pesos saturado, submerso e seco das amostras (PENNING, 1989; VIEIRA, 2012).

Dentre as propriedades existentes nos materiais cimentícios, destacam-se nos geopolímeros, a resistência ao fogo, rápido endurecimento, durabilidade, boa trabalhabilidade, retração baixa, tempo de pega rápido, entre outras (ISAIA, 2010; VIEIRA, 2012).

2.2.2.2 Propriedades Mecânicas

Dentro das propriedades mecânicas, como resistência à compressão, resistência a tração, flexão e cisalhamento, segundo Vieira (2012), a resistência à compressão é a característica mais importante da pasta, já que é o parâmetro fundamental para o cálculo estrutural e portanto, assegura a qualidade do mesmo.

O método utilizado para determinar a resistência à compressão, encontra-se normatizado pela ABNT NBR 5739, na qual se especifica a máquina usada para o ensaio, calibração, preparação dos corpos de prova e execução do ensaio.

Apesar de a água ter um papel importante e fundamental para a mistura, a mesma de acordo com Isaia (2010, p. 855) “[...] fica livre nos vazios ou é adsorvida à estrutura sólida. Dessa forma, a porosidade do material e, por consequência, a resistência mecânica são afetados pela relação água/aglomerante da mistura.”

Há fatores que podem afetar o desempenho mecânico dos geopolímeros, como, a natureza do conteúdo amorfo (matéria-prima sólida), tamanho das partículas, relação de Si/Al dissolvidos, concentração do ativador, entre outros fatores (VAN JAARSVELD, 2003).

2.3 Aditivo Incorporador de Ar

De acordo com Paillere (2005), os aditivos contribuem em algumas características do material, aumento de durabilidade, diminuição da quantidade de água na mistura, aumento da trabalhabilidade, controla o processo de cura e melhoramento da resistência.

Os aditivos responsáveis pela incorporação de ar, devem gerar um sistema de microbolhas, porém, estas bolhas não devem ser confundidas com poros criados de forma acidental e precisam ser menores quanto possível, pois o volume de vazios influencia diretamente na resistência (NEVILLE, 2013).

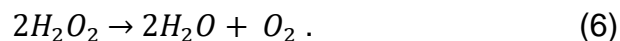
Conforme Narayanan (2000) os agentes químicos formadores de poros, são misturados à pasta durante sua fase líquida ou plástica. Resultando num aumento de volume e quando o gás formado escapa, deixa a estrutura porosa.

Quando misturados com água, os aditivos incorporadores de ar produzem bolhas discretas que se incorporam à pasta de cimento. O constituinte essencial do aditivo incorporador de ar é um agente tensoativo que diminui a tensão superficial da água para facilitar a formação de bolhas e garantir que elas sejam estáveis (NEVILLE, 2013, p. 286-287).

Os aditivos químicos utilizados para a formação de ar dentro da estrutura são, pó de alumínio, peróxido de hidrogênio, oxigênio e acetileno. Entre eles o pó de alumínio é mais utilizado por sua pureza, partículas finas e alcalinidade (VALORE, 1954).

O peróxido de hidrogênio é um líquido incolor, miscível em água em qualquer proporção. Suas aplicações são variadas, sendo uma delas, fonte de hidrogênio e energia para criação de materiais porosos. Com a geração significativa de oxigênio em sua decomposição, ocorre a expansão e formação dos poros no material (HERVÉ, 2013; QUIMISUL, 2016).

Segundo Hervé (2013), o peróxido de hidrogênio é uma material termodinamicamente instável e então se decompõe produzindo oxigênio (O_2), como mostrado abaixo:



A utilização de aditivos incorporadores de ar em materiais cimentícios representam um avanço na tecnologia do setor da construção civil, pois melhora a trabalhabilidade, melhora a coesão, apresenta maior rendimento e produtividade, facilita o espalhamento manual, reduz a tendência à exsudação, reduz a carga sobre as estruturas, reduz a fundação, aumenta a resistência no ciclo gelo-degelo, entre outros (RESENDE, 2010; DU, 2005 apud ROMANO, 2013).

Apesar da evolução em pesquisas com relação aos incorporadores de ar, o mecanismo de formação e estabilização dos poros é pouco investigado, observando apenas os efeitos causados pelo mesmo. A temperatura, tempo de mistura, teor e tipo de aditivo, quantidade de água, entre outros, são fatores que dificultam a utilização destes materiais na construção civil (ROMANO, 2013).

3. METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias – métodos e equipamentos –, empregadas para o desenvolvimento de pastas geopoliméricas com aditivo formador de poros, bem como os ensaios para as caracterizações dos corpos de prova nos estados fresco e endurecido.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção e Laboratório Interdisciplinar Construção Sustentável (LabICons) da UFSC, Campus de Joinville, no Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos do Laboratório CERMAT e no Laboratório de Nanotecnologia do Departamento de Engenharia Civil da UFSC, unidade de Florianópolis.

O metacaulim, o hidróxido de sódio e o peróxido de hidrogênio foram fornecidos pelo laboratório para a produção do geopolímero, como também todos os equipamentos necessários para a realização dos ensaios, produção e rompimento dos corpos de prova.

3.1 Materiais

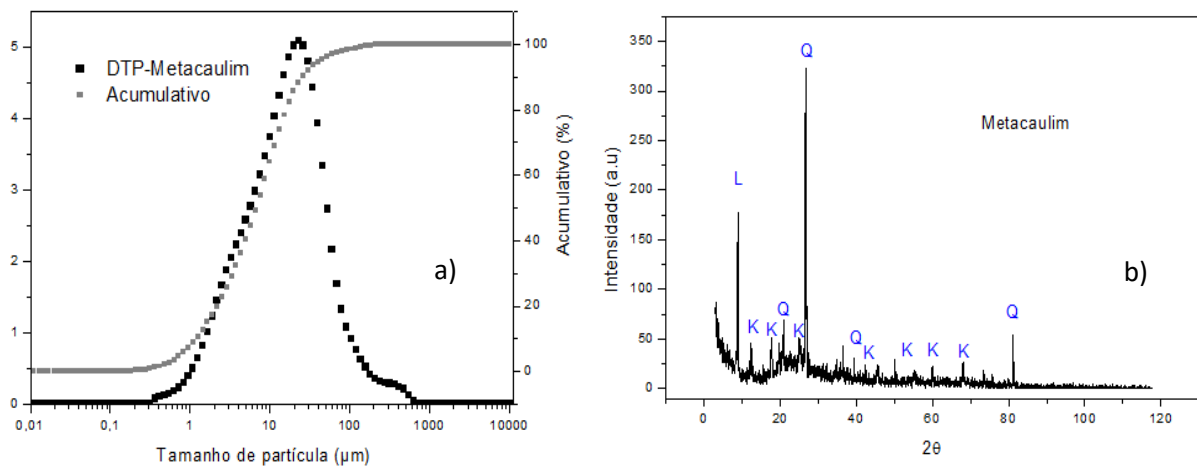
O material escolhido como fonte de sílica e alumina foi o metacaulim, fornecido pela empresa Metacaulim do Brasil. Sua composição química básica foi determinada por meio de fluorescência por raios-X e os resultados são apresentados na Tabela 1. A densidade real do metacaulim é de $3,17 \text{ g/cm}^3$ e foi definida usando o picnômetro Ultrapycnometer 1200 P/N. O tamanho médio das partículas (Figura 6a) é de $21 \mu\text{m}$ e $D_{50} = 6,5 \mu\text{m}$. Usando o método de difração de raios-X foram identificados fases cristalinas como a mica (L), quartzo (Q) e caulinita (K) que são formadas por Si e Al (Figura 6b).

Tabela 1 - Composição química do metacaulim (em %).

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	Perda ao Fogo
Metacaulim	32,6	0,08	2,26	2,13	0,59	<0,05	<0,05	0,06	57,12	1,51	3,06

Fonte: CERMAT (2016).

Figura 6 - a) Distribuição dos tamanhos da partícula de metacaulim e b) difração raios-X.



Fonte: CERMAT (2016).

O ativador alcalino utilizado foi o hidróxido de sódio perolado, da empresa Bushle & Lepper S.A. com teor de pureza de 97% (Tabela 2). Sua escolha foi baseada na ampla utilização deste ativador em pesquisas. A massa molar do NaOH é de aproximadamente 40 g/mol.

Tabela 2 - Características Gerais da Soda Cáustica (NaOH).

Determinação	Especificação
Concentração (NaOH) (%)	97,0 - 100,0
Carbonatos (Na ₂ CO ₃) (%)	Máx. 0,60
Cloretos (NaCl) (%)	Máx. 0,03
Ferro (Fe) (ppm)	Máx. 6,0
Densidade (g/cm ³)	2,13 - 2,20
Aspecto Visual	Escamas

Fonte: Buschle & Lepper S.A. (2013).

A água oxigenada, como é usualmente chamada, apresenta 3% de peróxido de hidrogênio em sua composição, sendo o restante composto por água. É possível solubiliza-la em água em qualquer proporção. A Figura 7 apresenta todos os materiais utilizados na realização deste trabalho.

Figura 7 - Materiais utilizados para realização do geopolímero poroso. a) Metacaulim; b) Hidróxido de Sódio e c) Água Oxigenada.



Fonte: Autor (2016).

3.2 Metodologia Experimental

Para que os objetivos deste trabalho fossem alcançados, houve a necessidade de se fazer ajustes na composição e execução das misturas. Foram produzidas quatro formulações distintas usando água oxigenada (H_2O_2) e de mesma maneira, quatro formulações distintas para as misturas com água (H_2O), com o propósito de analisar o comportamento no estado fresco e endurecido aos 7 e 28 dias das pastas geopolimérica.

Com base em estudos anteriores (NOVAIS, 2016), verificou-se que os resultados de resistência à compressão para a molaridade igual a 10 são os que mostraram melhores desempenhos em termos de propriedades. Portanto, adotou-se essa molaridade no presente trabalho. A quantidade de metacaulim se manteve constante no valor de 70 g e a proporção sólido/líquido também foi mantida invariável em 1,2. A quantidade de água oxigenada variou nos teores de 0%, 4%, 6% e 8% com

relação a massa (Tabela 3) e de mesma forma para a variação dos teores de água, porém, descontando os 3% de H₂O₂ presentes nas outras misturas (Tabela 4).

Tabela 3 - Formulações para diferentes teores de H₂O₂.

Formulação	S/L	% H ₂ O ₂	MK (g)	H ₂ O ₂ (g)	NaOH (M)
F1	1,2	0	70	0	10
F2	1,2	4,0	70	2,8	10
F3	1,2	6,0	70	4,2	10
F4	1,2	8,0	70	5,6	10

Fonte: Autor (2016).

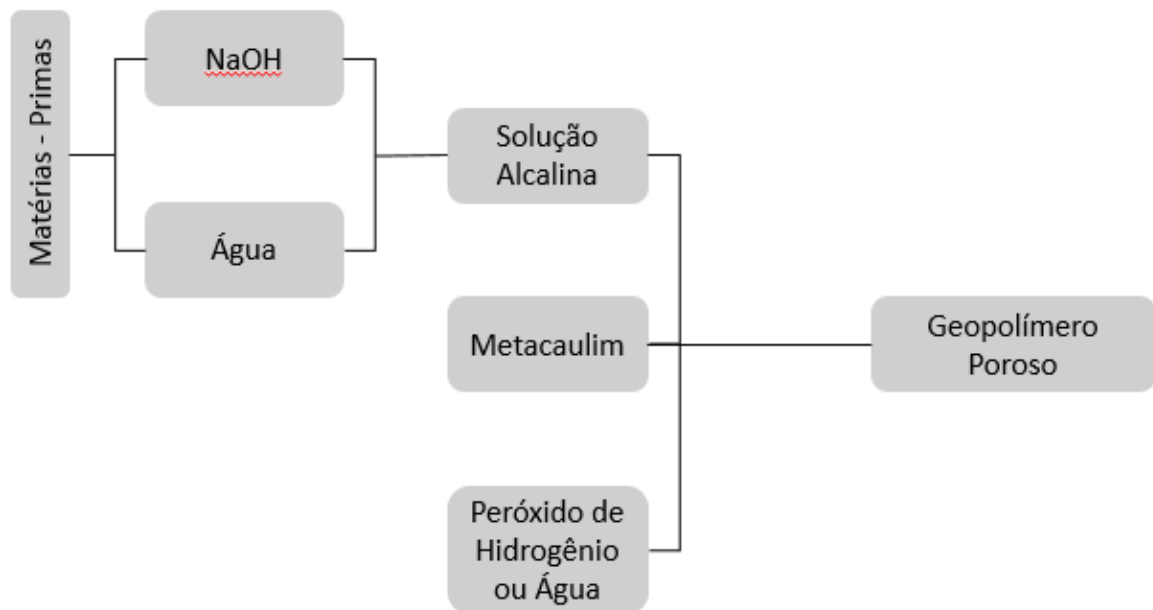
Tabela 4 - Formulações para diferentes teores de H₂O.

Formulação	S/L	% H ₂ O	MK (g)	H ₂ O (g)	NaOH (M)
F5	1,2	0	70	0	10
F6	1,2	3,88	70	2,72	10
F7	1,2	5,82	70	4,07	10
F8	1,2	7,76	70	5,43	10

Fonte: Autor (2016).

O procedimento experimental utilizado para as formulações da pasta seguiu a sequência mostrada no fluxograma apresentado na Figura 8. O NaOH foi dissolvido em água com auxílio de um agitador magnético (SPLabor, modelo SP-10206/A), obtendo a solução ativadora alcalina. Respeitando a relação sólido/líquido igual a 1,2 e molaridade igual a 10, para cada mistura foram utilizados 58,33 g de água e 26,78 g de NaOH, totalizando 85,11 g de solução. As quantidades dos materiais foram pesadas numa balança com precisão de 0,01 g. Posteriormente, no primeiro minuto, a solução alcalina foi misturada ao metacaulim usando um misturador mecânico IKA RW20 digital, com velocidade de 200 rpm. Após 9 min e 30 s de mistura em velocidade de 400 rpm foi acrescentado o H₂O₂ até completar 10 min de mistura no total em rotação de 100 rpm. Esse mesmo processo de mistura foi executado para as pastas que apresentam adição de água.

Figura 8 - Fluxograma das matérias-primas.



Fonte: Autor (2016).

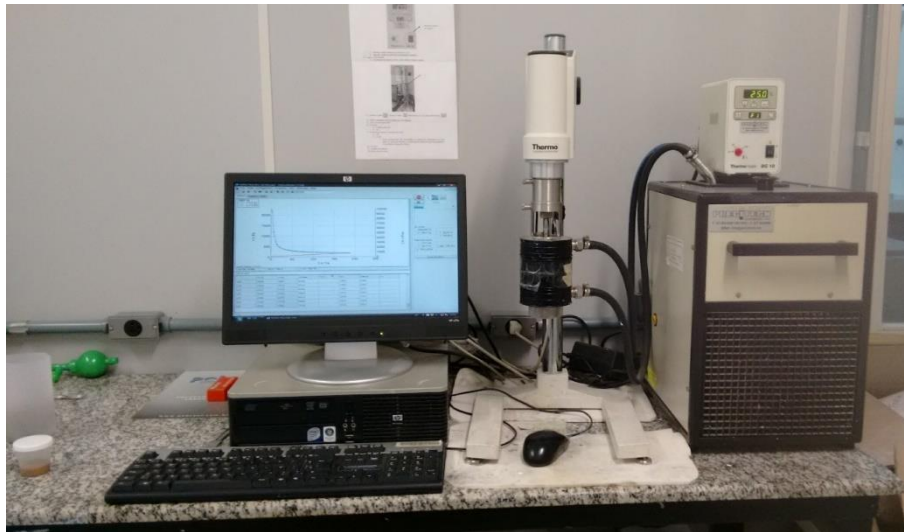
3.2.1 ENSAIO NO ESTADO FRESCO

Imediatamente após a preparação da solução e da mistura, foram executados os ensaios no estado fresco da pasta geopolimérica porosa (reologia).

3.2.1.1 Reologia

A fim de avaliar e compreender o comportamento reológico das pastas geopoliméricas porosas foi executado o ensaio de reologia em 0, 10, 20 e 30 minutos de tempo de cura em amostras distintas (Figura 9). Em torno de 6 ml foram utilizadas para a realização do ensaio no viscosímetro de modelo Thermo Haake, em temperatura ambiente de 25°C, com taxa de cisalhamento de 0 a 300 s⁻¹ (curva ascendente) e 300 a 0 s⁻¹ (curva descendente), totalizando 6 minutos de ensaio para cada formulação. Por meio deste ensaio foram obtidos os parâmetros reológicos: viscosidade plástica (μ) e tensão de escoamento (τ_0).

Figura 9 - Viscosímetro.



Fonte: Autor (2016).

3.2.2 ENSAIOS NO ESTADO ENDURECIDO

Para a realização dos ensaios no estado endurecido, corpos de prova cilíndricos em PVC com diâmetro igual a 2,7 cm e altura igual a 5,4 cm foram produzidos (Figura 10), respeitando a relação de 1:2 [d:h] (ABNT NBR 5739, 2007). Após a moldagem, os corpos de prova permaneceram por 24 h dentro de uma estufa a 40 °C e então foram desmoldados, retornando a estufa até que completassem 7 e 28 dias de cura.

Figura 10 - Diâmetro e altura dos CPs.



Fonte: Autor (2016).

3.2.2.1 Propriedades Físicas: absorção e densidade aparente

Os ensaios para caracterização das propriedades físicas (densidade aparente e absorção de água) foram executadas aos 7 e 28 dias de cura. O método empregado para a determinação desses parâmetros foi o método utilizado por Pennings e Grellner (1989) em materiais porosos. Foram usados balança de precisão 0,01g e equipamento para realização da pesagem submersa (Figura 11).

As amostras ficaram em estufa por um período de 5 h à 100°C, até que as massas estabilizassem. Para a pesagem foi necessário esperar que as mesmas chegassem a temperatura ambiente. O tempo determinado para a permanência na estufa foi reduzido, por conta da retração observada nas pastas geopoliméricas. Após, as amostras ficaram submersas por 12 h em água, sem deixar que houvesse perda de massa pela fragilidade da pasta quando imersa em líquido. O procedimento de caracterização é descrito abaixo:

- Secagem das amostras na estufa em temperatura de aproximadamente 100°C e pesagem (m_s);
- Imersão da amostra em um recipiente com água, de forma que a água preencha os poros e seguido de pesagem, com auxílio de uma balança de Arquimedes (Figura 11) (m_i);
- Pesar as amostras após retiradas da água e com a superfície seca (m_{SSS}).

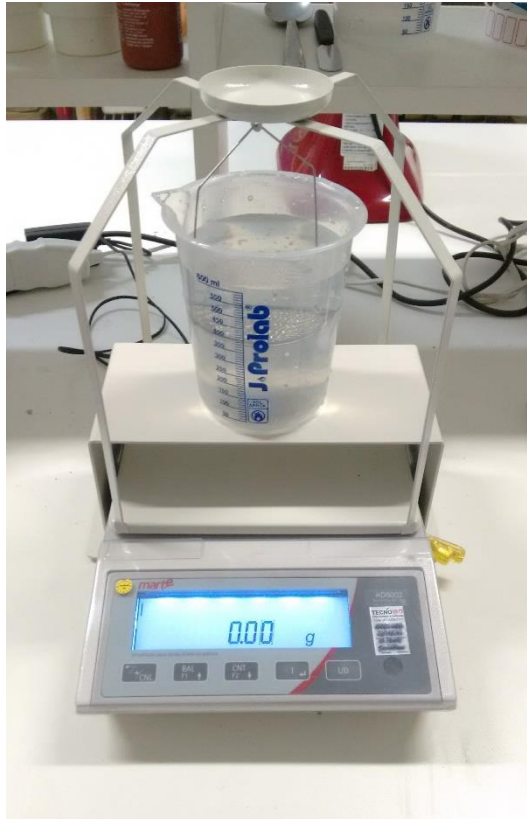
- Densidade Aparente:

$$\rho_{ap} = \frac{m_s}{m_{SSS} - m_i}. \quad (7)$$

- Absorção de Água:

$$A_{H2O} = \frac{m_{SSS} - m_s}{m_s} * 100. \quad (8)$$

Figura 11 - Balança de Arquimedes

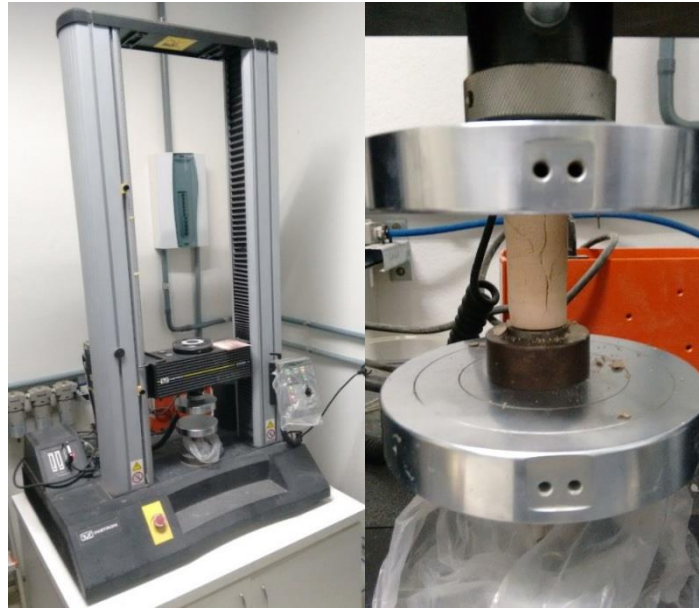


Fonte: Autor (2016).

3.2.2.2 Propriedades Mecânicas: Resistência à Compressão

Os corpos de prova foram submetidos ao teste de resistência à compressão de acordo com a NBR 7215/1996 (ABNT) em uma prensa Instron 5569 (Figura 12). A aplicação da taxa de carregamento foi de 1 mm/min e com célula de carga de 10 kN e os resultados foram expressos em MPa. O ensaio foi conduzido após aferição das medidas de diâmetro e altura dos corpos de prova, com auxílio de um paquímetro.

Figura 12 - Equipamento para o ensaio de resistência à compressão.



Fonte: Autor (2016).

3.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Fragmentos retirados dos corpos de prova foram utilizados para avaliar a microestrutura da matriz, empregando o microscópio eletrônico de varredura (Hitachi TM3030), com voltagem de 5kV (Figura 13). Foram obtidas imagens com ampliação de 50x para analisar a microestrutura das amostras.

Figura 13 - a) Equipamento Microscopia Eletrônica de Varredura e b) Amostras prontas para o ensaio.



Fonte: Autor (2016).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados obtidos através dos ensaios nos estados fresco e endurecido da pasta geopolimérica, seguido de análise e discussão dos mesmos.

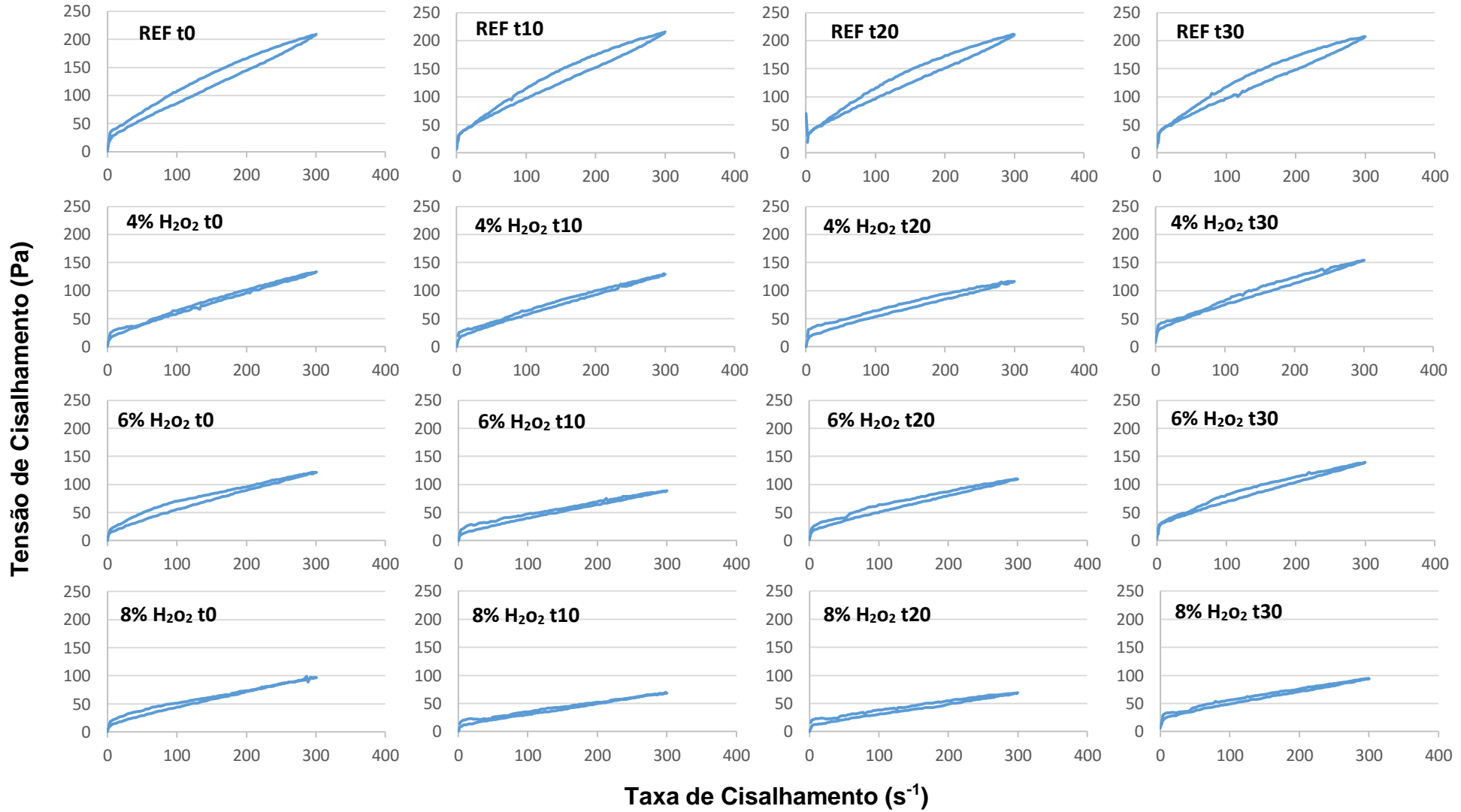
4.1 Caracterização das Matérias-primas

A caracterização química do metacaulim indicou a presença predominantemente de SiO_2 e Al_2O_3 . A quantidade destes óxidos é de grande importância para a formação do geopolímero. Porém, o resultado da difração de raios-X (Figura 6b) revelou a presença de picos cristalinos de mica, quartzo e caulinita, o que resulta em menor grau reatividade. Estes fatores influenciam diretamente nos comportamentos nos estados fresco e endurecido da pasta.

4.2 Reologia

A tensão de cisalhamento sofreu alterações, revelado pela área de histerese que foi modificada em função do tempo e da presença do formador de poros (Figura 14). Esta área representa a energia necessária a ser aplicada ao fluido para a solução entrar em movimento. Na amostra de referência, a área de histerese é significativamente maior dentre as formulações testadas, ou seja, a força exigida para a quebra dos aglomerados formados é maior que as demais. Porém, as amostras com H_2O_2 , revelaram comportamentos semelhantes entre si ao longo do tempo de ensaio. Além disso, quando o H_2O_2 foi incorporado à mistura, observou-se uma diminuição da área de histerese, certamente causada pela menor resistência oferecida pelo fluido para entrar em movimento. É importante lembrar que os resultados abaixo são uma ação combinada entre a formação de poros e a presença de água na água oxigenada. A Figura 15 apresenta os resultados de reologia das amostras com H_2O para os tempos de 0, 10, 20 e 30 min de ensaio, assim como para H_2O_2 .

Figura 14 - Gráfico Tensão de Cisalhamento x Taxa de Cisalhamento de H₂O₂ para 0, 10, 20 e 30 min.



Fonte: Autor (2016).

Figura 15 - Gráfico Tensão de Cisalhamento x Taxa de Cisalhamento de H₂O para 0, 10, 20 e 30 min.



Fonte: Autor (2016).

As formulações contendo 3,88%, 5,82% e 7,76% de H₂O revelaram um comportamento semelhante entre si e com as amostras de H₂O₂. À medida que a quantidade de água foi acrescentada à mistura, observou-se que a tensão de cisalhamento diminuiu. De fato, a viscosidade plástica das amostras com H₂O ficaram abaixo da formulação de referência, causada pela menor força de cisalhamento requerida pelo fluido.

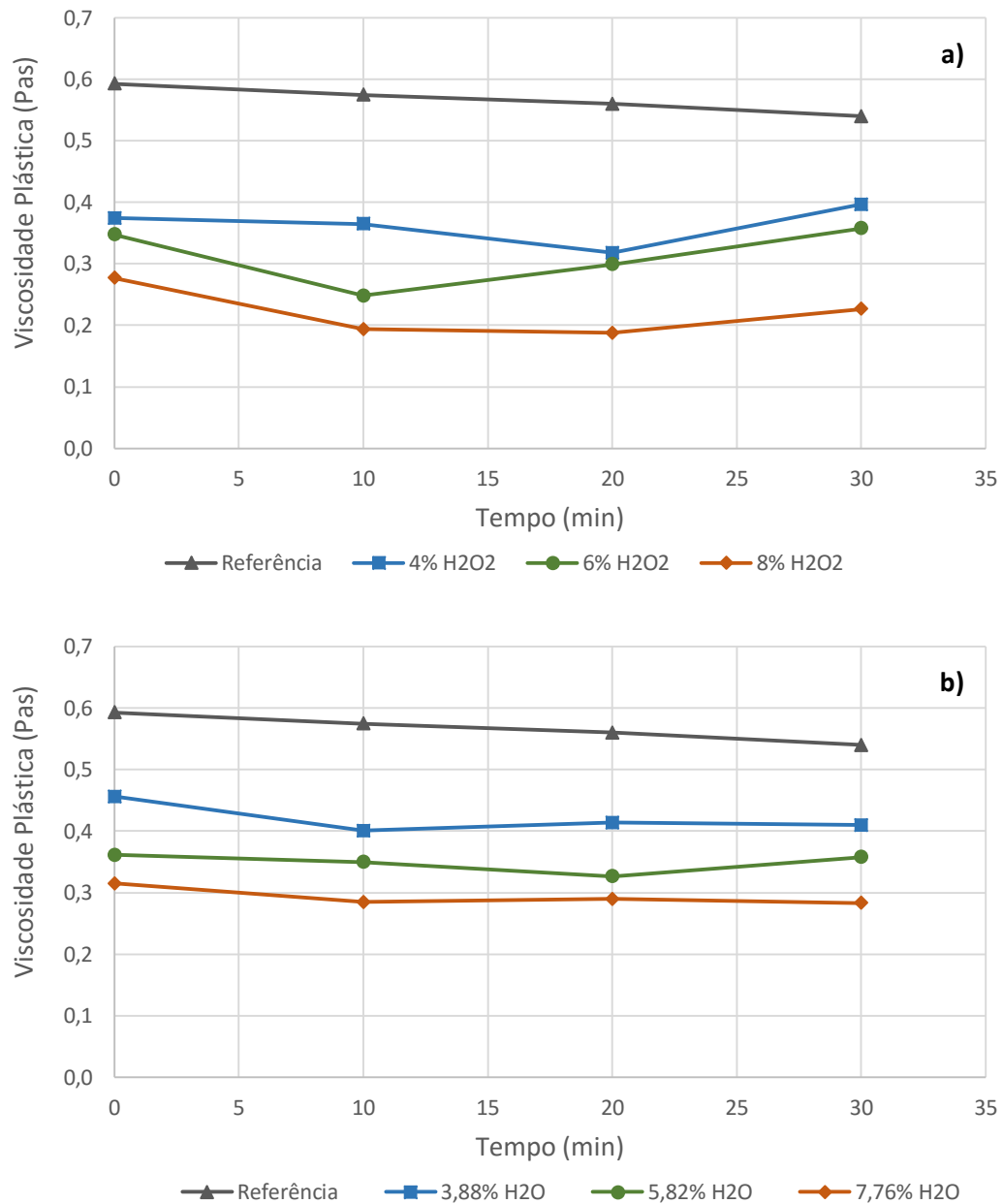
Analisando de maneira comparativa as Figuras 14 e 15, observa-se que a presença de peróxido de hidrogênio reduziu consideravelmente a tensão de cisalhamento quando comparada a adição da água, causada pela formação de poros adicionais.

As Figuras 16 e 17 apresentam os resultados dos parâmetros reológicos denominados de viscosidade plástica e tensão de escoamento das pastas geopolimérica para as formulações com 0%, 4%, 6% e 8% de H₂O₂ e 0%, 3,88%, 5,82% e 7,76% de H₂O. Os resultados foram obtidos através do modelo ajustado de Bingham, aplicados no trecho da curva de descida no gráfico característico da reologia. De acordo com as formulações testadas, os valores da viscosidade plástica variaram entre 0,19 e 0,59 Pa.s. Em termos comparativos, a viscosidade da água a temperatura ambiente (20°C) está na ordem de 1 mPa.s, enquanto a pasta de cimento têm viscosidade entre 0,01-1 Pa.s (FOX & McDONALD, 1998; BANFILL, 2003). Portanto, pode-se afirmar que as pastas de geopolímeros apresentaram parâmetros reológicos semelhantes à pasta de cimento convencional.

Em geral, os resultados observados nas Figuras 16 e 17, revelam que até os 20 minutos do ensaio as amostras contendo o peróxido de hidrogênio apresentaram uma discreta redução dos parâmetros reológicos. Este fato pode ser atribuído a redução do atrito interno entre as partículas sólidas, causada pelo efeito combinado entre a formação de poros gerados pelo peróxido de hidrogênio e a quantidade adicional de água em cada formulação. De fato, do ponto de vista prático, manter o comportamento reológico invariável por um período maior de tempo é uma alternativa bastante interessante na construção civil, uma vez que o tempo para a aplicação do material é maior, mantendo a trabalhabilidade por mais tempo.

Entretanto, a formação continuada de estruturas sólidas na solução geopolimérica, implicou no aumento dos parâmetros reológicos a partir dos 20 min, indicando que o tempo de atuação do H₂O₂ é limitado.

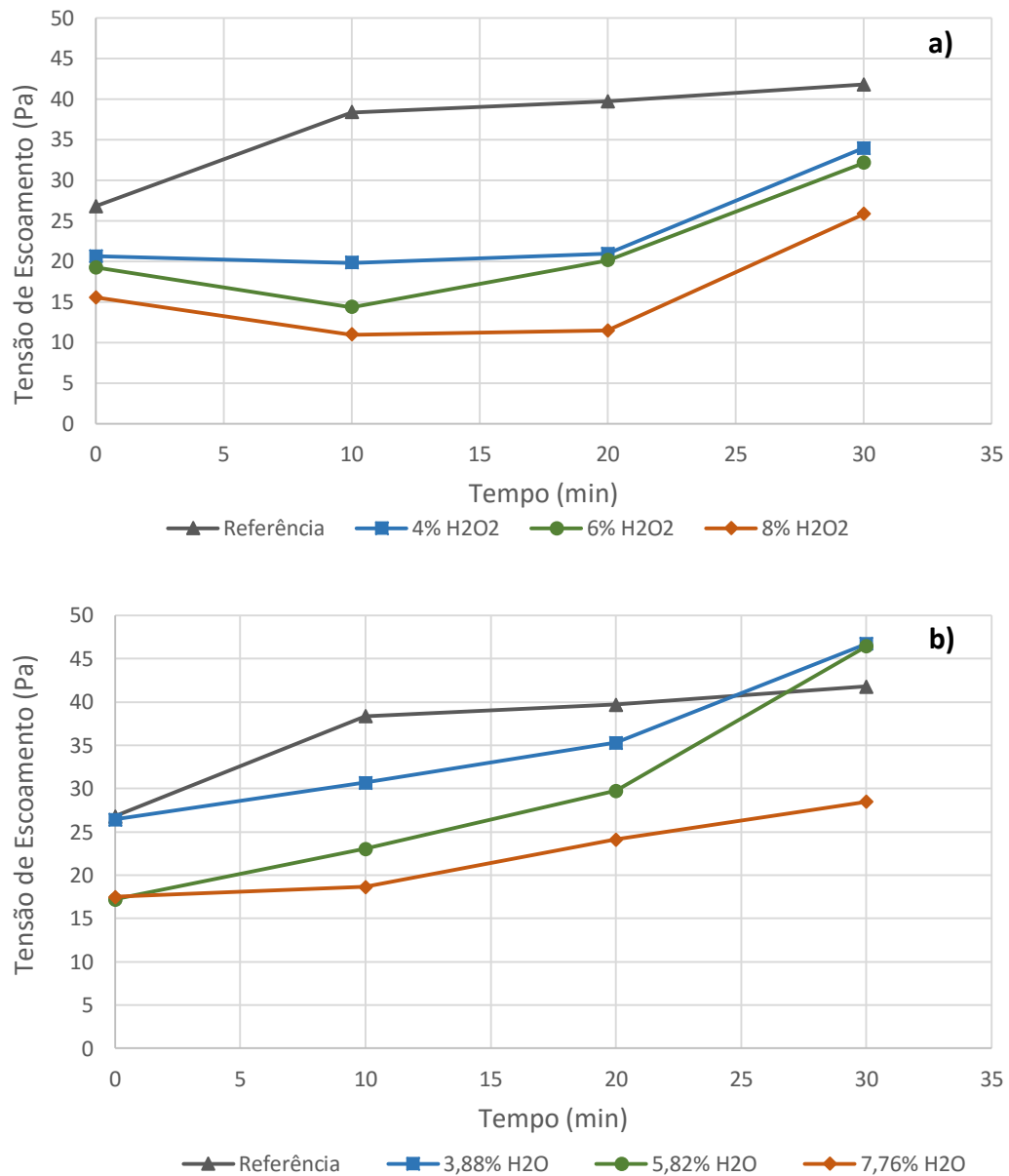
Figura 16 - Viscosidade plástica: a) H₂O₂ e b) H₂O.



Fonte: Autor (2016).

O comportamento da viscosidade plástica para as misturas com 0%, 3,88%, 5,82% e 7,76% de água (Figura 16b) apresentam valores praticamente invariáveis ao longo do tempo, tal como observado nas amostras com H₂O₂. Entretanto, os valores máximos alcançados para cada uma das formulações ficaram acima daqueles obtidos para o H₂O₂.

Figura 17 - Tensão de escoamento: a) H_2O_2 e b) H_2O .



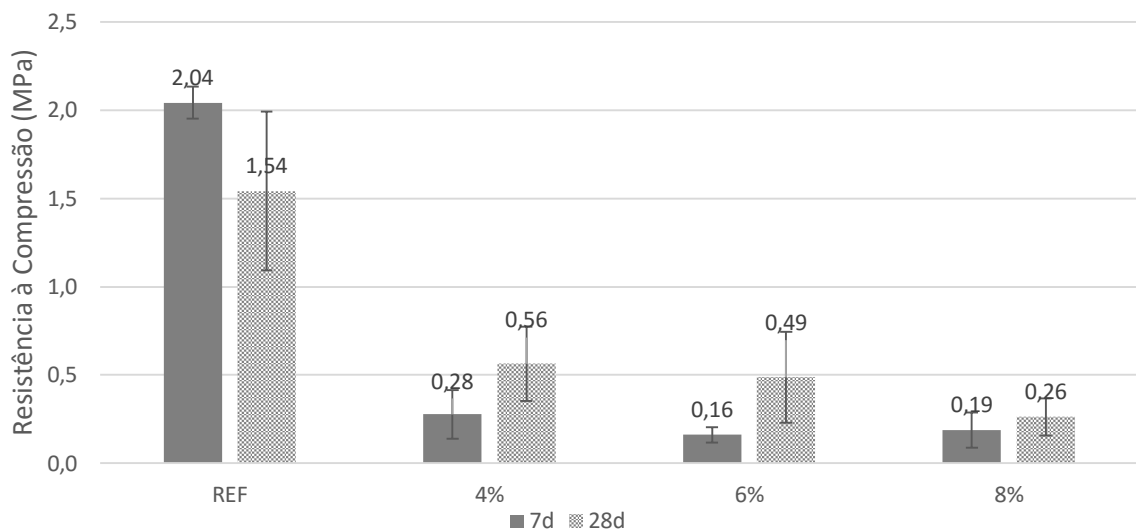
Fonte: Autor (2016).

A tensão de escoamento para H_2O indicada na Figura 17b apresentou um comportamento semelhante as amostras com H_2O_2 , uma vez que houve um aumento da tensão aplicada nas mesmas. Porém com o acréscimo de H_2O nas amostras com 3,88% e 5,82% resultaram em valores acima da amostra REF ao longo do tempo, enquanto que para 7,76% os valores da tensão de escoamento tendem a aumentar sem ultrapassar a REF. Diferentemente das formulações com peróxido de hidrogênio que apresentaram uma pequena queda no início do ensaio (Figura 17a), característica importante do ponto de vista prático, como citado acima.

4.3 Resistência à Compressão

A resistência à compressão foi testada para os corpos de prova com 7 e 28 dias de cura (Figura 18) e seus resultados foram representados utilizando a média de 5 corpos de prova para cada formulação.

Figura 18 - Resistência à compressão das amostras com H₂O₂ e curadas aos 7 e 28 dias.



Fonte: Autor (2016).

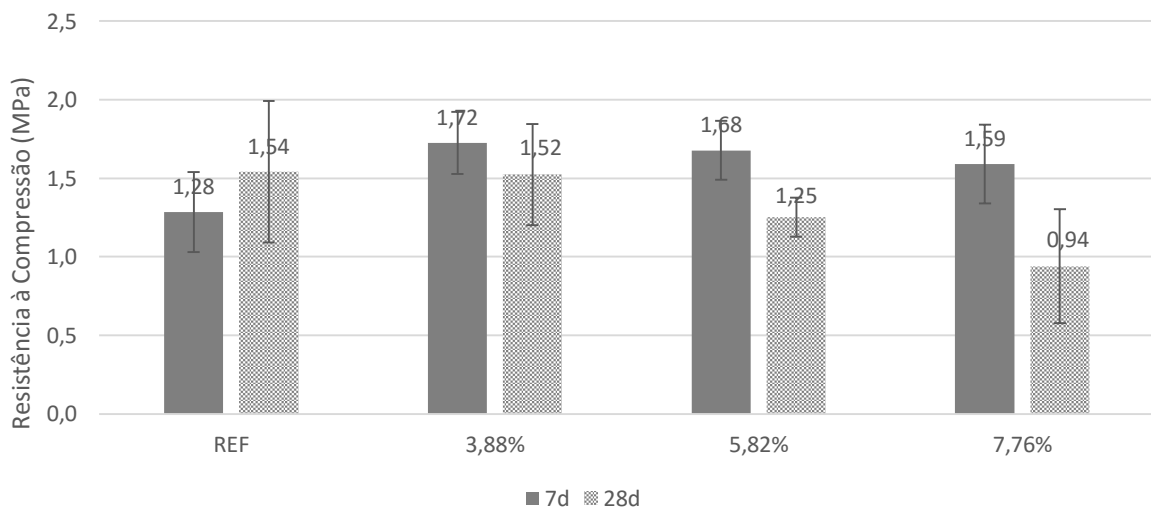
Os corpos de prova que contém peróxido de hidrogênio apresentaram uma queda de resistência quando comparados à REF, devido a formação de uma estrutura mais porosa. Tais diferenças foram significativas em relação à REF, porém, quando as amostras contendo H₂O₂ são comparadas entre si, os resultados apresentaram variações menores, tendo em conta o desvio padrão. O rápido endurecimento do material torna também a variação de resistência pequena entre 7 e 28 dias de cura, confirmando os estudos reportados em literatura.

Através dos resultados obtidos pelas formulações com 7 e 28 dias de cura, tem-se que os teores de H₂O₂ são inversamente proporcionais a resistência mecânica. O efeito combinado da formação de poros causado pelo peróxido de hidrogênio e a presença da água na composição do H₂O₂ são responsáveis pela forte redução nos valores das resistências à compressão. É possível observar através do desvio padrão, que existe uma heterogeneidade entre as amostras testadas. Isto ocorreu pela

dificuldade de homogeneização do peróxido de hidrogênio na mistura e também pela dificuldade de controle na formação e distribuição igualitária dos poros e toda a amostra.

A Figura 19 mostra os resultados do ensaio de compressão para 7 e 28 dias de cura em formulações de pastas geopoliméricas com presença adicional de água (97% dos teores utilizados nas misturas com H_2O_2). A amostra de REF permaneceu invariável ao longo do tempo, enquanto que as demais formulações revelaram uma tendência de redução aos 28 dias. A quantidade adicional de água introduz poros na matriz tornando-a mais frágeis do ponto de vista mecânico e mais instável do ponto de vista volumétrico. De fato a Figura 20 mostra a presença de fissuras em alguns corpos de prova.

Figura 19 - Resistência à compressão das amostras com H_2O e curadas aos 7 e 28 dias.



Fonte: Autor (2016).

Figura 20 - Fissuras nos CPs com H₂O curadas 28 dias.



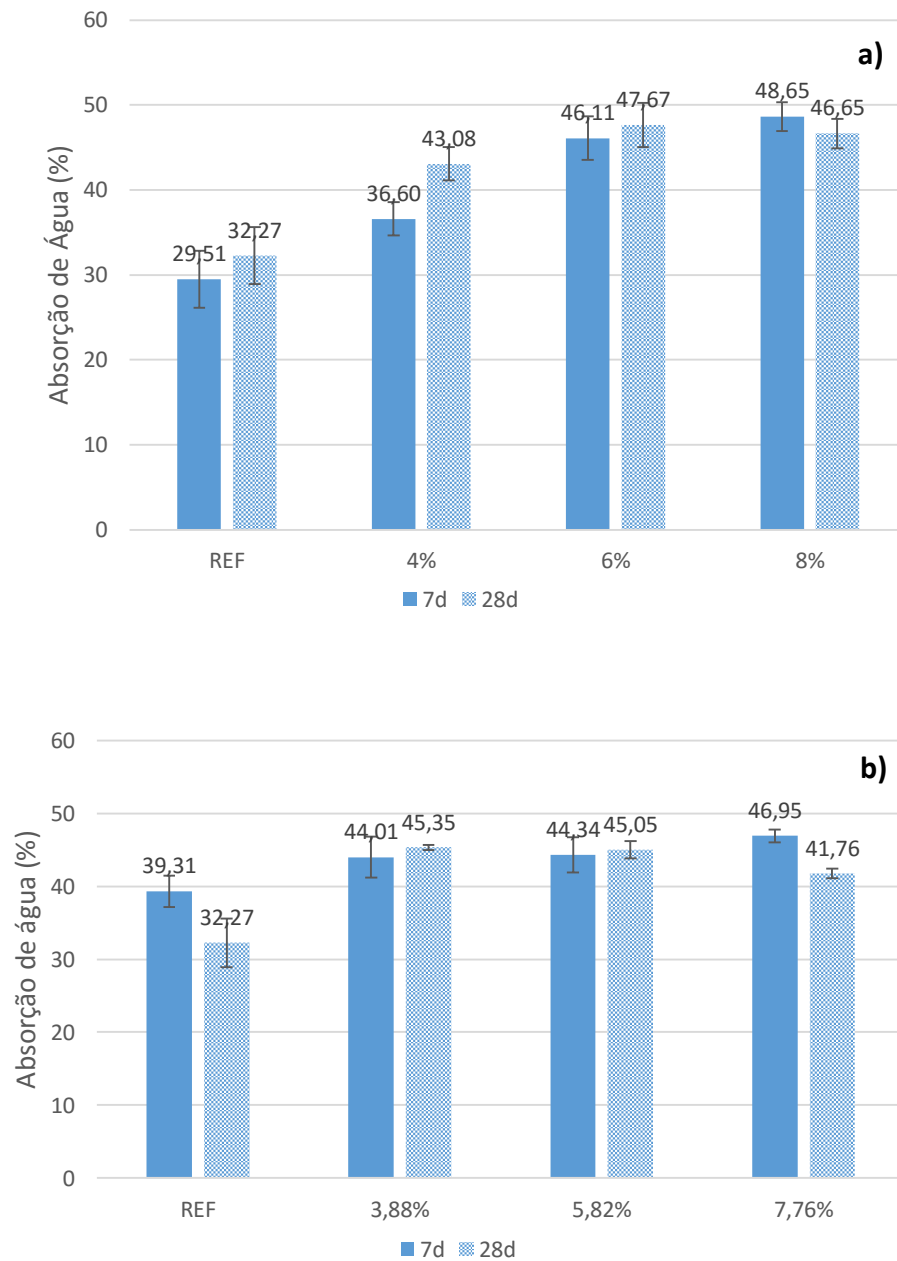
Fonte: Autor (2016).

4.4 Propriedades Físicas: absorção e densidade aparente

Os resultados da absorção de água e densidade aparente para teores distintos de H₂O₂ e o tempo de cura são indicados nas Figuras 21 e 22, respectivamente. A absorção de água apresentou valores crescentes à medida que o H₂O₂ foi adicionado às misturas. Este fato já era esperado uma vez que este produto tem por finalidade produzir uma estrutura porosa. Porém, a influência causada pelo H₂O₂ não foi constante para o período estudado e para as amostras com 6% e 8% tal variação foi discreta. A Figura 21b apresenta os resultados de absorção de água para as amostras com variação nos teores de água. A variação para as amostras 3,88% e 5,82% é pequena tendo em conta o desvio padrão. A estimativa dos efeitos revelou que o H₂O₂ exerce um efeito significativo maior quando comparado a H₂O, indicando a influência da formação de poros naquelas estruturas.

A densidade aparente como mostrado na Figura 23a, reduz quando há aumento nos teores de peróxido de hidrogênio.

Figura 21 - Absorção de água das pastas geopoliméricas aos 7 e 28 dias de cura: a) para H_2O_2 e b) para H_2O .

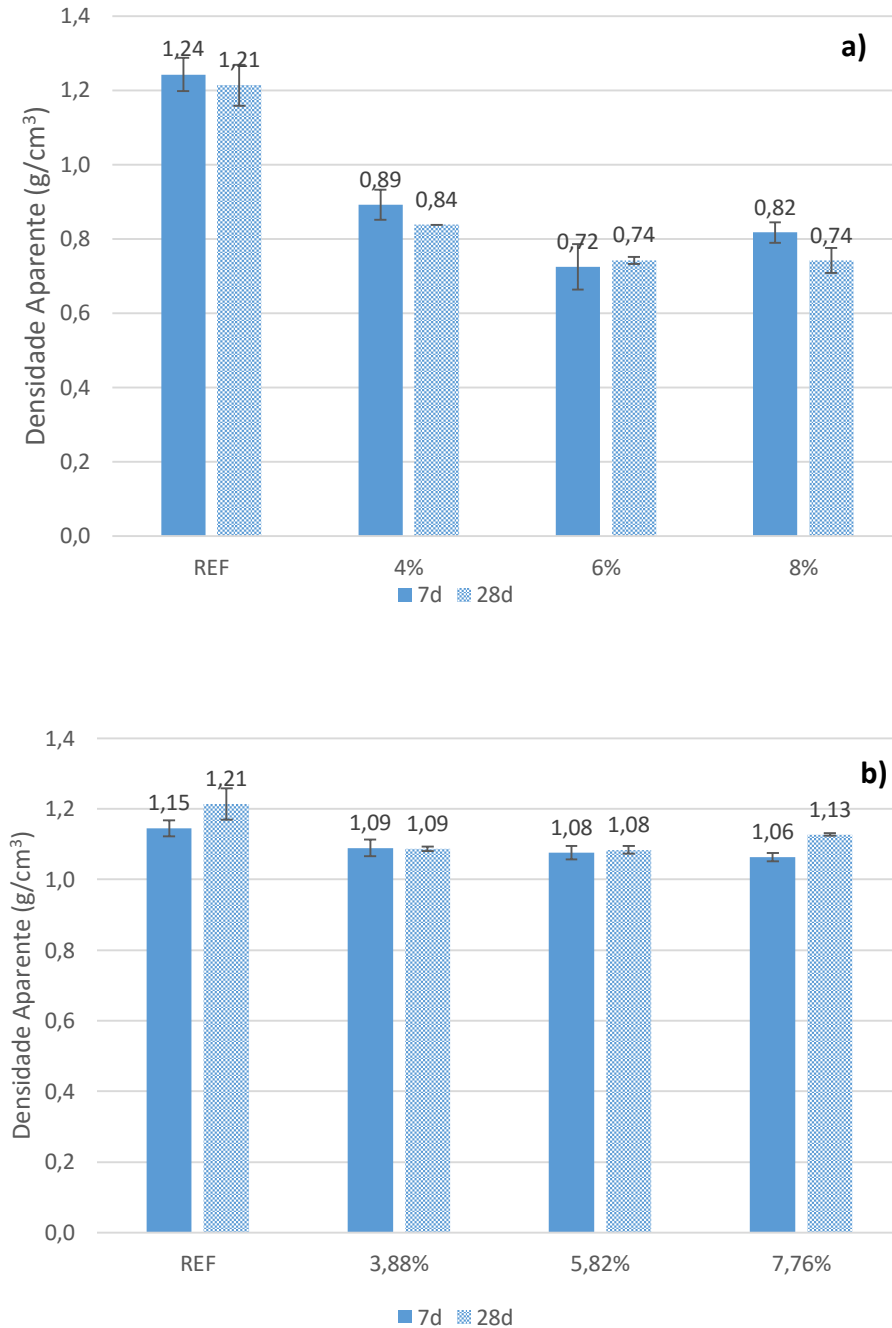


Fonte: Autor (2016).

Em amostras com água (Figura 22b), a densidade aparente se mantém praticamente constante para as amostras com 3,88% e 5,82% de H_2O em 7 e 28 dias de cura. Para 7,76% de H_2O a densidade sofre um pequeno aumento em 28 dias de cura, devido a baixa influência que a água sozinha expressa sobre esta propriedade física. Porém, as 3 formulações apresentaram densidades inferiores a REF, este comportamento é correspondente a inserção de pequenos poros em função do

aumento de água na mistura. Quando comparadas as Figuras 22a e 22b, observa-se que a presença de peróxido de hidrogênio, através de sua estrutura porosa, tende a diminuir a densidade, enquanto a água não apresenta papel significativo.

Figura 22 - Densidade aparente das pastas geopoliméricas aos 7 e 28 dias de cura:
a) para H_2O_2 e b) para H_2O .

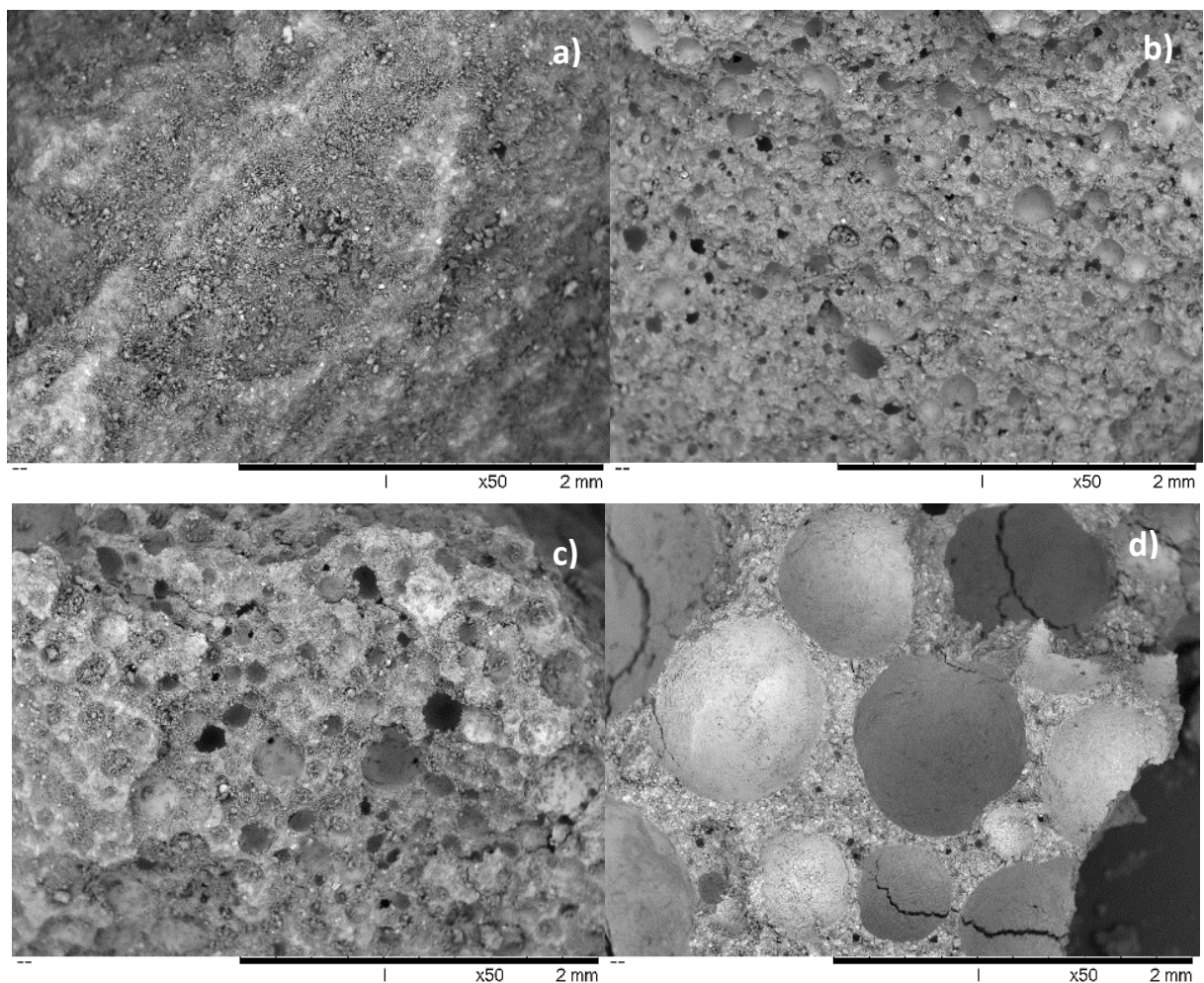


Fonte: Autor (2016).

4.5 Microscopia eletrônica de Varredura

As imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) são mostradas nas Figuras 23 e 24. A partir da Figura 23b, pode-se observar que há formação de poros, apesar de se apresentarem com tamanhos pequenos, quando comparada a Figura 23a (REF), que possui uma porosidade quase imperceptível nesta ampliação, devido ao ar aprisionado durante a mistura. Já a Figura 23c, apresenta poros um pouco maiores, enquanto a Figura 23d (8% de H_2O_2) aponta para tamanhos de poros maiores que a formulação anterior e mais homogêneos, com presença de pequenos orifícios nas paredes de divisa dos poros maiores.

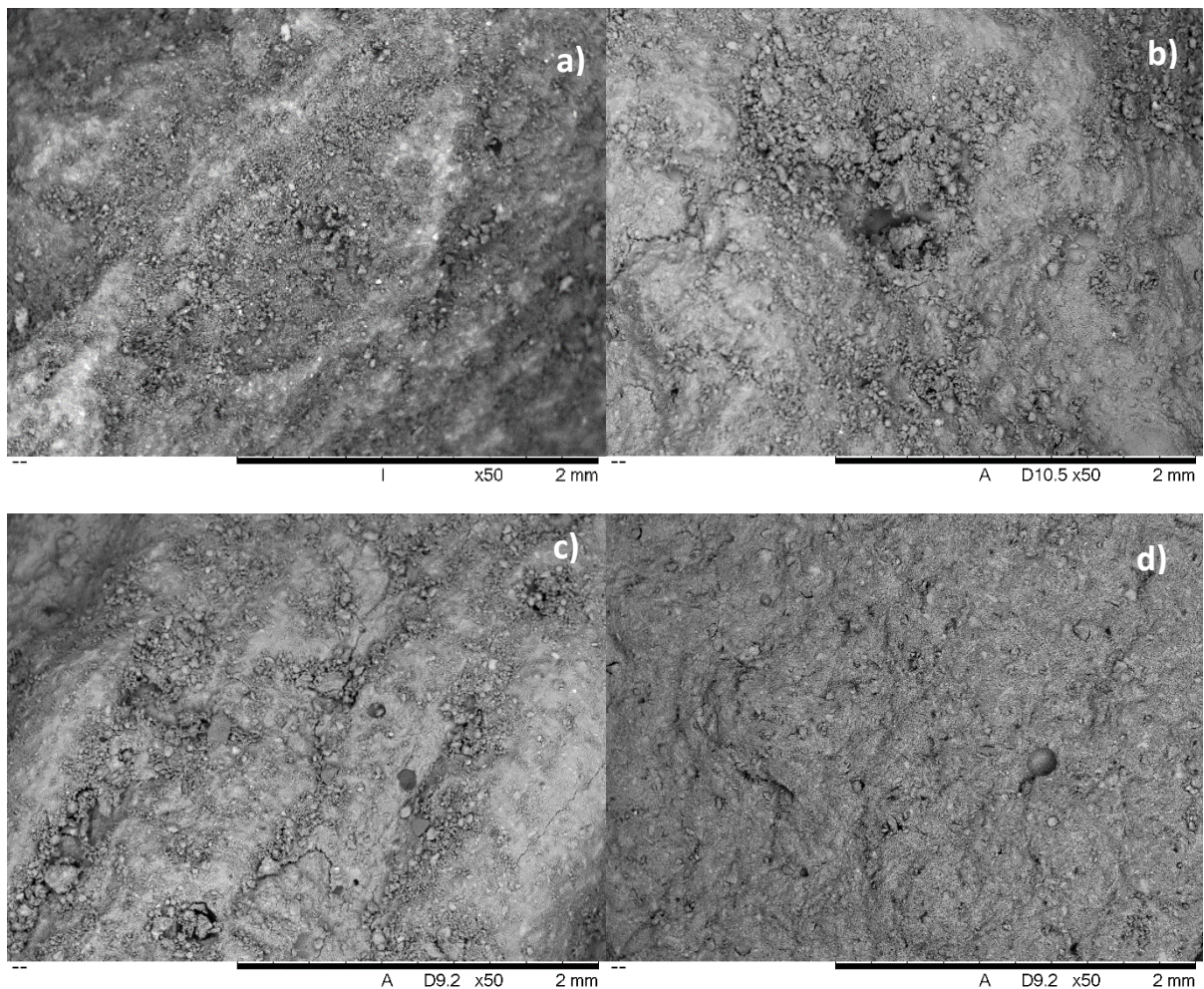
Figura 23 - Microestrutura da pasta geopolimérica com 28 dias de cura: a) REF; b) 4% de H_2O_2 ; c) 6% de H_2O_2 e d) 8% de H_2O_2 . Ampliação 50x.



Fonte: Autor (2016).

Na Figura 24, são apresentados os resultados obtidos a partir do MEV para as amostras com H₂O aos 28 dias de cura. Pode-se observar que o aumento da quantidade de água nas misturas, ocorre uma formação adicional de poros. Este fato pode estar atribuído ao aprisionamento de ar durante o processo de moldagem da pasta.

Figura 24 - Microestrutura da pasta geopolimérica com 28 dias de cura: a) REF; b) 3,88% de H₂O; c) 5,82% de H₂O e d) 7,76% de H₂O. Ampliação de 50x.



Fonte: Autor (2016).

Comparando as Figuras 23 e 24, observa-se que a adição de peróxido de hidrogênio produz uma estrutura mais porosa e poros de maiores dimensões, quando comparado ao uso de H₂O.

5. CONCLUSÃO

Por meio do ensaio de reologia, ambos os parâmetros reológicos (viscosidade plástica e tensão de escoamento) foram afetados pela presença da água oxigenada e água. Ambos diminuíram com a presença do peróxido de hidrogênio devido à formação de poros que provocou redução de atrito interno entre as partículas sólidas, aumentando a fluidez das amostras. Relativamente a presença da água, a viscosidade plástica sofreu reduções gradativas, enquanto, a tensão de escoamento não apresentou o mesmo comportamento.

No que se refere às propriedades físicas, houve dificuldades adicionais relativas às amostras com peróxido de hidrogênio, devido à baixa densidade. Porém, para as amostras testadas os resultados mostraram que a adição de H_2O_2 resultou no aumento da absorção de água e redução da densidade aparente independentemente da idade de cura.

Para as propriedades mecânicas, os resultados confirmaram que o aumento dos teores de H_2O e H_2O_2 , causou uma forte redução da referida propriedade mecânica. Aos 7 dias de cura as quedas se mostraram menores com relação a adição de H_2O_2 , e apresentaram ganho de resistência até 28 dias. Para os corpos de prova com H_2O em 28 dias de cura, apresentaram queda de resistência com o tempo, por estar mais susceptível a ocorrência de fissurações.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Avaliar a condutividade térmica e acústica para pastas geopoliméricas com peróxido de hidrogênio;
- Substituir parcialmente o metacaulim por outra fonte rica em sílica e alumina para aumento de resistência das pastas;
- Adicionar agregado miúdo, para formação de argamassa porosa;

REFERÊNCIAS

ABNT NBR 5739:2007. **Concreto** – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos, 2007.

BARRA, G. **Parte 1: fundamentos de Reologia de materiais poliméricos**. Disponível em:
<[http://pec.poli.br/sistema/material_disciplina/fotos/Fundamentos%20Reologia%20polimeros%20\(1\).pdf](http://pec.poli.br/sistema/material_disciplina/fotos/Fundamentos%20Reologia%20polimeros%20(1).pdf)>. Acesso em: 08 nov. 2016.

BANFILL, P.F.G. **The rheology of fresh cement and concrete - a review**, In: Proceedings of the 11th International Cement Chemistry Congress, p. 50-62, 2003.

BAUER, L. A. F. **Materiais de construção**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

BHATTACHARJEE, R.; LASKAR, A. I. **Rheological Behavior of Fly Ash Based Geopolymer Concrete**. Singapura: Conference, 2010.

BOCA SANTA, R. A. A. **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**. 2012. 34 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2012.

CILLA, M. S. **Highly porous geopolymers: Effect of the processing route on the reached properties**. 2015. 124 p. Tese (Doutorado) – Programa de Doutorado em Ciências dos Materiais e Engenharia, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, SP, 2015.

DAVIDOVITS, J. **Properties of geopolymer cements**. Geopolymer institute. Kiev, Ucrânia: 1994.

DAVIDOVITS J. **30 Years of successes and failures in geopolymer applications. market trends and potential breakthroughs**. Geopolymer institute. Geopolymer. Melbourne, Australia: Conference, oct. 28-29 2002.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer, green chemistry and sustainable development solutions**. France: Geopolymer Institute, 2005. Disponível em:
<https://books.google.com.br/books?id=wIFo7L_zO8AC&pg=PA65&lpg=PA65&dq=GEOPOLYMER+SYSTEM&source=bl&ots=Fm1skldLbV&sig=fxJd8LcnoPBlxiD3J-GmwHaokMM&hl=pt-BR&sa=X&ved=0ahUKEwjV2oWlufvOAhXJIJAKHR_SAwMQ6AEIJjAB#v=onepage&q=GEOPOLYMER%20SYSTEM&f=false>. Acesso em: 07 out. 2016.

DICIO. **Dicionário Online de Português**. Disponível em:
<<https://www.dicio.com.br/reologia/>>. Acesso em: 07 out. 2016.

FREITAS, C. de. **Argamassas de revestimento com agregados miúdos de britagem da região metropolitana de Curitiba: Propriedades no Estado Fresco e Endurecido**. 2010. 135 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Construção Civil, Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, 2010.

FOX, R. W.; McDONALD, A.T. **Introdução à mecânica dos fluidos**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 1998.

GEYER, A. L. B.; DE SÁ, R. R. **Importância do controle de qualidade do concreto fresco**. Disponível em:

<http://www.realmixconcreto.com.br/downloads/Ano2_informativo_internet.pdf>.

Acesso em: 18 out. 2016.

HAGEMANN, S. E. **Materiais de construção básicos**. Rio Grande do Sul: Instituto Federal Sul-Rio-Grandense; Universidade Aberta do Brasil, 2011. Disponível em:

<http://tics.ifsul.edu.br/matriz/conteudo/disciplinas/_pdf/apostila_mcb.pdf>. Acesso

em: 20 ago. 2016

HERVÉ, P. K. **Elaboration de ciments geopolymeres poreux par utilisation du peroxyde d'hydrogene comme agent porogene**. 2013. 55 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade de Yaoundé I, Yaoundé, Camarões, 2013.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. dez 1995. Disponível em:

<<https://www.ipcc.ch/pdf/climate-changes-1995/ipcc-2nd-assessment/2nd-assessment-en.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2016.

ISAIA, G. C. **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. 2. ed. São Paulo: Ibracon, 2010.

ISAIA, G. C. (Org.). **Concreto: Ciência e tecnologia**. São Paulo: Copyright, 2011.

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

LACHMAN, L; LIEBERMAN, H. A.; KANIG, J. L. **Teoria e prática na indústria farmacêutica**. Fundação Calouste GU LBENKIAN: LISBOA, 2001.

MACCARINI, S. H. **Desenvolvimento de geopolímero a partir do uso de metacaulim**. 2015. 59 p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) – Curso de Engenharia de Infraestrutura, Universidade de Santa Catarina – UFSC, Campus de Joinville, SC, 2015.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 3. ed. São Paulo: Ibracon, 2008.

MELO, G. F. de. **Concreto celular polimérico: influência da adição de resíduo de poliéster insaturado termofixo**. 2009. 83 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, 2009.

METACAULIM DO BRASIL. **A metacaulim do Brasil: adição mineral de alta eficiência em concretos e produtos à base de cimento**. Disponível em:

<<http://www.metacaulim.com.br/impermeabilizantes-metacaulim-do-brasil.html>>.

Acesso em: 19 out. 2016.

MONTE, M. B. de M.; DE PAIVA, P. R. P.; TRIGUEIRO, F. E. **Técnicas alternativas para a modificação do caulim**. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM: Rio de Janeiro, 2003.

- NARAYANAN, N.; RAMAMURTHY, K. Structure and properties of aerated concrete: a review. **Cement & Concrete Composites**. v. 22, p. 321-329, 2000.
- NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do concreto**. 2. ed. Porto Alegre: Brookman, 2013.
- NITA, C.; **Utilização de pozolonas em compósitos de cimento reforçados com fibras de celulose e PVA**. 2006, 128 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 2006.
- NOVAIS, R. M. et al. Influence of blowing agent on the fresh- and hardened-state properties of lightweight geopolymers. **Journal Elsevier**, v. 108, p. 551–559, 2016.
- OLIVIA, M.; SARKER, P. NIKRAZ, H. **Water penetrability of low calcium fly ash geopolymer concrete**. ICCBT, 2008.
- PALOMO, A.; GRUTZECKB, M. W.; BLANCO, M.T. Alkali-activated fly ashes: a cement for the future. **Cement and Concrete Research**, p. 1323–1329, 1999.
- PENNINGS, E. C. M.; GRELLNER W. Precise nondestructive determination of the density of porous ceramics. **J. AM. Ceramics Society**. v. 72, p. 1268-1270, 1989.
- PILEGGI, R.G., PANDOLFELLI, V.C. Reometria de concretos: uma realidade brasileira para uma proposta internacional. In: SIMPÓSIO EPUSP SOBRE ESTRUTURAS DE CONCRETO, V p.1-20. **Anais...** São Paulo, 2003.
- QUIMISUL. **Produtos Químicos e Laboratório**. Disponível em: <http://www.quimisulsc.com.br/index.php?route=product/product&product_id=580>. Acesso em: 23 out. 2016.
- RATTANASAK, U.; CHINDAPRASIRT, P. Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. **Minerals Engineering**, p. 1073–1078, 2009.
- RHEOTEC MESSTECHNIK GMBH. **Introduction to rheology**. Disponível em: <<http://www.dongjins.com/service/file/Introduction%20to%20rheology.pdf>>. Acesso em: 25 out. 2016.
- ROSSIGNOLO, J. A. **Concreto leve de alto desempenho modificado com SB para pré-fabricados esbeltos – dosagem, produção, propriedades e microestrutura**. 2003. 220 p. Tese (Doutorado) – Programa de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, SP, 2003.
- RODOLPHO, P. M. **Estudo do comportamento do concreto no estado fresco contendo areia britada**. 2007. 169 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília, Universidade de Brasília – UnB, Brasília, DF, 2007.
- SEFF L.; LABRINCHA A.; FERREIRA V.; HOTZA D.; REPETTE W. **Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars**. *Construction and Building Materials*. p. 2487, 2009.
- SHVARZMANA, A.; KOVLERA, K.; GRADERB, G. S.; SHTERB, G. E. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. **Cement and Concrete Research**, p. 405–416, 2003.

SILVA, F. J. da et al. **Cimentos geopoliméricos**. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia (IME), [s. d.].

SILVA, S. P. da. **Caulim**. Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, 2001.

TORGAL, F.P.; CASTRO-GOMES, J.P.; JALALI,S. **Cimento Portland normal versus ligantes geopoliméricos: considerações econômicas sobre as implicações do mercado do carbono no custo dos betões**. Portugal: Instituto Politécnico Castelo Branco, 2005.

TUNER, L. K; COLLINS, F. G. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete. **Journal Elsevier**. n. 43, p. 125–130, 2013.

VALORE, R. C. Jr. Cellular Concretes Part 1 Composition and Methods of Preparation. **Journal Proceedings**. v. 50, 1954.

VAN JAARVELD, J.G.S.; VAN DEVENTER, J.S.J.; LUKEY, G.C. The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers. **Materials Letters**. v. 57, p. 1272-1280, 2003.

WALLAH, S.E.; RANGAN, B.V. Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: Longterm properties. **Space@Curtin**. Australia: Faculty of Engineering Curtin University of Technology Perth, 2006.

WINCRET DESIGNER CONCRETE PRODUCTS LTDA. **Cimento GP**. Disponível em: < http://www.geopol.com.br/PDF/FT_CIM_GP.pdf>. Acesso em: 12 jun. 2016a.

_____. **Cimento geopolimérico**. Disponível em: <<http://www.geopol.com.br/PDF/OCimento.pdf>>. Acesso em: 12 jun. 2016b.