

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE ENGENHARIAS, CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS**

ELIAS PEREIRA

**INFLUÊNCIA DA GEOPOLIMERIZAÇÃO NO CONTROLE DOS EFEITOS
DELETÉRIOS DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO (RAA) EM ARGAMASSAS DE
CIMENTO PORTLAND E AGREGADOS NATURAIS DA REGIÃO DOS CAMPOS
GERAIS NO ESTADO DO PARANÁ**

PONTA GROSSA

2024

ELIAS PEREIRA

**INFLUÊNCIA DA GEOPOLIMERIZAÇÃO NO CONTROLE DOS EFEITOS
DELETÉRIOS DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO (RAA) EM ARGAMASSAS DE
CIMENTO PORTLAND E AGREGADOS NATURAIS DA REGIÃO DOS CAMPOS
GERAIS NO ESTADO DO PARANÁ**

Tese apresentada como requisito principal
para obtenção de título de doutor na área
de desenvolvimento e caracterização de
materiais do programa de Pós-Graduação
em Engenharia e Ciência de Materiais da
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio
Pianaro

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Pereira

PONTA GROSSA

2024

P436 Pereira, Elias

 Influência da geopolimerização no controle dos efeitos deletérios da reação álcali-agregado (RAA) em argamassas de cimento Portland e agregados naturais da Região dos Campos Gerais no Estado do Paraná / Elias Pereira. Ponta Grossa, 2024.

 277 f.

 Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

 Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro.

 Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Pereira.

 1. Reação álcali-agregado. 2. Geopolímeros. 3. Agregados naturais. 4. Manifestação patológica. I. Pianaro, Sidnei Antonio. II. Pereira, Eduardo. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. IV.T.

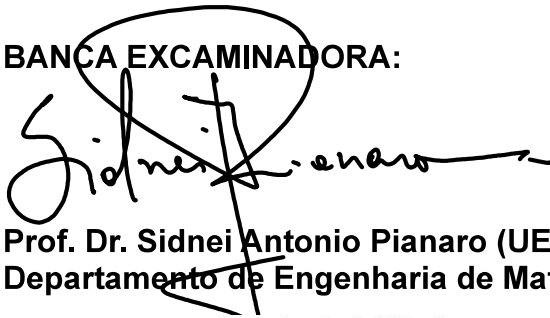
CDD: 620.11

ELIAS PEREIRA

**INFLUÊNCIA DA GEOPOLIMERIZAÇÃO NO CONTROLE DOS EFEITOS
DELETÉRIOS DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO (RAA) EM ARGAMASSAS
DE CIMENTO PORTLAND E AGREGADOS NATURAIS DA REGIÃO DOS
CAMPOS GERAIS NO ESTADO DO PARANÁ**

**Este Trabalho foi julgado e aprovado como requisito parcial para a
obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais pela
Universidade Estadual de Ponta Grossa.**

BANCA EXAMINADORA:



**Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro (UEPG) - Presidente
Departamento de Engenharia de Materiais - UEPG**

Documento assinado digitalmente
gov.br ADILSON LUIZ CHINELATTO
Data: 29/07/2024 22:18:59-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto (UEPG)
Departamento de Engenharia de Materiais - UEPG**

Documento assinado digitalmente
gov.br ADRIANA SCOTON ANTONIO CHINELATTO
Data: 30/07/2024 08:56:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto (UEPG)
Departamento de Engenharia de Materiais - UEPG**

Documento assinado digitalmente
gov.br ANDRESSA GOBBI
Data: 29/07/2024 11:20:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Profa. Dra. Andressa Gobbi (UFPR)
Departamento de Construção Civil - UFPR**



**Prof. Dr. Ronaldo Alves de Medeiros Junior (UFPR)
Departamento de Construção Civil - UFPR**

Ponta Grossa, 28 de maio de 2024

Dedico esse trabalho aos meus pais, Maria Helena Pereira e Dante Antonio Pereira (in memoriam), a minha noiva Monique por todo amor e dedicação, e a todos que de alguma forma contribuíram para tal realização.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos professores Dr. Sidnei Antonio Pianaro e Dr. Eduardo Pereira, que se dedicaram plenamente à orientação deste trabalho, contribuindo não apenas com todas as questões relativas à pesquisa em si, mas também se tornando grandes amigos.

Agradeço ao professor Me. Marcelo Miranda Farias pelo auxílio nos ensaios iniciais desta pesquisa. Sua ajuda foi primordial para a efetivação de todo o trabalho.

Agradeço aos alunos Matheus Valenga e Rubia Catarina, que auxiliaram em todas as fases de execução deste trabalho com muita dedicação e empenho.

Agradeço ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais por proporcionar o desenvolvimento desta pesquisa.

Agradeço à Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, em especial ao C-LABMU/UEPG e a todos os seus colaboradores.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

(Albert Einstein)

RESUMO

A reação álcali-agregado (RAA) é uma manifestação patológica que pode causar danos severos aos compósitos formados por cimentos Portland. Certos cimentos álcali-ativados e geopolímeros apresentam mecanismos similares à RAA, principalmente no início das reações de dissolução dos aluminatos e silicatos em meio alcalino. O presente trabalho tem como objetivo testar materiais álcali-ativados baseados em metacaulim, hidróxido de sódio e silicato de sódio para controlar a ocorrência da RAA em argamassas de cimento Portland, por meio de substituições controladas do cimento convencional por geopolímeros. Para o presente estudo, foram coletados sete agregados distintos da região dos Campos Gerais do estado do Paraná, os quais demonstraram uma grande variação quanto à reatividade, sendo que a maioria apresentou ao menos potencial reatividade frente aos álcalis do cimento Portland. Na formulação dos geopolímeros, observou-se que fatores como temperatura, proporção entre ativadores e precursores, assim como a molaridade das soluções ativadoras, influenciam diretamente nas resistências mecânicas, porosidades e cristalinidades dos materiais. Embora os geopolímeros sejam materiais predominantemente amorfos, observou-se a formação de cristais de sodalita e zeólitas na matriz porosa desses produtos, sendo que as expansões causadas pela RAA não foram observadas nas argamassas geopoliméricas. Foram procedidas argamassas com substituições de cimento Portland por metacaulim nas proporções de 5, 10, 15 e 20%, as quais foram curadas em água, assim como em soluções de NaOH mantidas à 60 °C. Além disso, foram procedidas argamassas com substituições de cimento Portland por geopolímeros, nas mesmas proporções, mas com cura em água à 60 °C. Por meio de ensaios acelerados de RAA em barras de argamassa, MEV com EDS, DRX e FTIR, concluiu-se que geopolímeros podem ser formados na matriz de argamassas compostas por cimento Portland, desde que condições favoráveis sejam atendidas, promovendo a formação de produtos densos e não reativos em detrimento de géis da RAA. A formação de geopolímeros amorfos nas argamassas de cimento Portland influencia positivamente nas resistências mecânicas, reduzindo absorções e expansões causadas pela RAA.

Palavras-Chave: Reação álcali-agregado. Geopolímeros. Agregados naturais. Manifestação patológica.

ABSTRACT

The alkali-aggregate reaction (AAR) is a pathological manifestation that can cause severe damage to Portland cement composites. Certain alkali-activated cements and geopolymers show similar mechanisms to AAR, especially at the beginning of the dissolution reactions of aluminates and silicates in an alkaline environment. The objective of this study is to test alkali-activated materials based on metakaolin, sodium hydroxide and sodium silicate to control the occurrence of AAR in Portland cement mortars by controlled replacement of conventional cement with geopolymers. For this study, seven different aggregates were collected from the region of Campos Gerais, State of Paraná, showing a wide range of reactivity, with the majority showing at least potential reactivity with Portland cement alkalis. In the formulation of geopolymers, it has been observed that factors such as temperature, the ratio of activators to precursors, and the molarity of the activator solutions have a direct influence on the mechanical strength, porosity, and crystallinity of the materials. Although geopolymers are predominantly amorphous materials, the formation of sodalite and zeolite crystals was observed in the porous matrix of these products, and the expansions caused by AAR were not observed in the geopolymer mortars. Mortars were prepared with Portland cement replaced by metakaolin in proportions of 5, 10, 15 and 20%, cured in water as well as in NaOH solutions kept at 60 °C. In addition, mortars were prepared with Portland cement replaced by geopolymers in the same proportions, but cured in water at 60 °C. Through accelerated AAR tests on mortar bars, SEM with EDS, XRD and FTIR, it was concluded that geopolymers can be formed in the matrix of mortars composed of Portland cement, provided that favorable conditions are met, promoting the formation of dense and non-reactive products to the detriment of AAR gels. The formation of amorphous geopolymers in Portland cement mortars has a positive influence on mechanical strength, reducing absorption and expansion caused by AAR.

Keywords: Alkali-aggregate reaction. Geopolymers. Natural aggregate. Pathological manifestation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Exemplos de fissuração em mapa causadas pela reação álcali- agregado com exsudação de gel: A) Peça de concreto de uma barragem. B) Peça de concreto de uma barragem.	25
Figura 2 - Detalhe do gel característico da RAA em poro presente na matriz cimentícia próximo a interface do agregado e pasta.	30
Figura 3 - Lâmina petrográfica: (a) cristais de plagioclásio exibindo borda com intercrescimento mirmequítico; (b) detalhe do intercrescimento mirmequítico no contato com os cristais de plagioclásio.	32
Figura 4- Efeito da umidade relativa na expansão do concreto devido à reação álcali-sílica.	32
Figura 5 – Esquemas bidimensionais da estrutura da sílica cristalina (a) e sílica amorfa (b).	34
Figura 6 - Ruptura das ligações do grupo siloxano pelo pH elevado.	35
Figura 7 - Ataque das hidroxilas ao grupo silanol, assim como o balanceamento das cargas negativas pelos álcalis.	36
Figura 8 - Ruptura das ligações do grupo siloxano pelos íons hidroxilas.	37
Figura 9 - Estrutura do gel.	37
Figura 10 - Troca de íons alcalinos por íons cálcio e consequente formação de um gel não expansivo de cal-álcali-sílica.	38
Figura 11 - Distribuição dos íons alcalinos na borda de reação.	38
Figura 12 – Classificação pela unidade repetidora de geopolímeros pela relação Si:Al.	41
Figura 13- Estrutura tetraédrica do sialato (Si–O–Al–O).	42
Figura 14 – Classificação dos materiais álcali ativados em comparação a química do cimento Portland e do aglomerante sulfoaluminato. O sombreamento indica um teor aproximado de álcalis: o sombreamento mais escuro corresponde a maiores concentrações de Na e/ou K.	43
Figura 15 – Estrutura do mineral caulinita.	44
Figura 16 – Reação de formação de geopolímeros.	45
Figura 17 - Aplicações dos geopolímeros em relação a proporção Si:Al	50
Figura 18 - Deterioração pela formação de eflorescências em amostras de geopolímeros à base de NaOH.	50

Figura 19 - Reação álcalis-agregado (expansão em mm/m).....	55
Figura 20 - Etapas do planejamento experimental.	58
Figura 21 - Área de influência das pedreiras estudadas.	59
Figura 22 - Ensaios realizados na Etapa I.....	60
Figura 23 - Ensaios realizados na Etapa II.....	62
Figura 24 - Ensaios realizados na Etapa III.....	69
Figura 25 - Ensaios realizados na Etapa IV	71
Figura 26 - Ensaios realizados na Etapa V	72
Figura 27 - Análise granulométrica dos agregados estudados.	74
Figura 28 - Composição mineralógica obtida por DRX dos agregados.....	75
Figura 29 - Comparação de expansões entre as barras de argamassa com agregados das diferentes pedreiras, de acordo com o limite da ASTM C 1260 (2021) e NBR 15577-5 (ABNT, 2018).	77
Figura 30 - Comparação de expansões entre as barras de argamassa com agregados das diferentes pedreiras, de acordo com o limite de Stark et al. (1993).....	77
Figura 31 - Gel higroscópico formado no agregado A devido a RAA.....	80
Figura 32 – A) Fases reativas solubilizando-se na solução alcalina no agregado B devido ao RAA, formando fissuras no poro. B) Agregado B com fases solubilizadas devido a RAA.	80
Figura 33 - A) Presença generalizada de gel em poro da argamassa composta pelo agregado C e formação de fissuras. B) Presença isolada de cristais de etringita.	81
Figura 34 – A) Presença generalizada de gel gretado em poro da argamassa composta pelo agregado D e formação de fissuras. B) Presença de pequenos cristais de etringita nas argamassas compostas pelo agregado D.	82
Figura 35 - A) Presença generalizada de gel em poro da argamassa com presença do agregado F. B) Presença generalizada de cristais de etringita formadas sobre o próprio agregado.	83
Figura 36 – Corpos de prova de pasta geopoliméricas.	88
Figura 37 - Resistência à compressão das pastas geopoliméricas aos 28 dias em cura ambiente.....	89
Figura 38 - Resistência à compressão das pastas geopoliméricas aos 28 dias com cura em estufa à 60 °C.....	90
Figura 39 - Expansão (%) x Tempo (dias) – Argamassas compostas pelo agregado C (menos reativo) curadas em solução de NaOH mantida à 80 °C.....	91

Figura 40 - Expansão (%) x Tempo (dias) – Argamassas compostas pelo agregado D (mais reativo) curadas em solução de NaOH mantida à 80 °C.	91
Figura 41 - Resistência à compressão aos 28 dias das argamassas mantidas em estufa à 60 °C.....	92
Figura 42 – Microscopias eletrônicas de varredura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 8 mol, mantidas à 60 °C.	93
Figura 43 - Microscopias eletrônicas de varredura das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 8 mol, mantidas à 60° C: A) Vista geral da amostra com a formação de zeólitas. B) Detalhe dos cristais de zeólitas.....	94
Figura 44 - Análise de EDS nas argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 8 mol, mantidas à 60 °C.	95
Figura 45 – A) Microscopia eletrônica de varredura das amostras compostas pelo agregado C e solução de 12 mol, onde é possível observar a formação de cristais de sodalita. B) Detalhe dos cristais de sodalita. D) EDS dos cristais de sodalita.....	95
Figura 46 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras compostas pelo agregado D e solução de 12 mol, mantidas à 60 °C.	96
Figura 47 – Microscopia eletrônica de varredura das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 12 mols com fases reativas e solubilizadas.	97
Figura 48 – Argamassa composta pelo agregado D e solução ativadora de 12 mol com estrutura e fases reativas solubilizadas: A) Partícula de agregado. B) Ampliação da mesma partícula de agregado.....	97
Figura 49 – Vista da face de agregado D com o máximo possível de magnificação para a amostra e condições de ensaio.....	98
Figura 50 - Resistência à compressão das pastas geopoliméricas aos 28 dias e em ambas as formas de cura.....	99
Figura 51 – Difração de raio X do metacaulim.	100
Figura 52 – Difração de raio X dos geopolímeros feitos com 10 mol e cura em estufa à 60 °C.	101
Figura 53 - Difração de raio X dos geopolímeros feitos com 10 mol e cura ambiente.	101
Figura 54 - Formação de redes geopoliméricas tipo anortita, albita e ortoclásio.....	102
Figura 55 - Difração de raio X dos geopolímeros feitos com 15 mol e cura em estufa à 60 °C.	105

Figura 56 - Difração de raio X dos geopolímeros feitos com 15 mol e cura ambiente.	106
Figura 57 – Análise de FTIR do metacaulim.	107
Figura 58 - Espectro do infravermelho para o aluminossilicato (caulinita, metacaulim MK-750) e para o geopolímero(esquerda); espectro do Na-polisialato (siloxo) plotado em transmitância e absorbância (direita).	108
Figura 59 - Análise de FTIR dos geopolímeros curados em temperatura ambiente nas molaridades de 10 mol e 15 mol.	110
Figura 60 - Análise de FTIR dos geopolímeros nas molaridades de 10 mol e 15 mol.	112
Figura 61 - Comparação entre os poros das pastas geopoliméricas: A) Pasta 10 mol e cura ambiente. B) Pasta 15 mol e cura ambiente. C) Pasta 10 mol e cura em estufa à 60 °C. D) Pasta 15 mol e cura em estufa à 60 °C.	113
Figura 62 - Matriz da pasta de geopolímero composta com solução de 10 mol e cura ambiente.	113
Figura 63 – Pastas geopoliméricas: A) 10 mol em cura ambiente. B) 15 mol em cura ambiente.	114
Figura 64 - EDS da matriz geopolimérica das pastas aos 28 dias: A) 10 mol em cura ambiente. B) 10 mol em cura à 60 °C. C) 15 mol em cura ambiente. D) 15 mol em cura à 60 °C.	115
Figura 65 - Estrutura da caulinita em geopolímeros: (A) Microscopia da pasta geopolimérica com 10 mol em cura ambiente. (B) Microscopia realizada por Davidovits (2017).	116
Figura 66 – Consistência argamassas com as substituições de cimento por metacaulim.	118
Figura 67 – Variação dimensional das barras de argamassa com o agregado C e mantidas em solução de NaOH à 60 °C.	119
Figura 68 – Variação dimensional das barras de argamassa com o agregado D e mantidas em solução de NaOH à 60 °C.	120
Figura 69 - Resistência à compressão axial das argamassas compostas pelo agregado C aos 28 dias.	123
Figura 70 - Absorção das argamassas compostas pelo agregado C aos 28 dias.	123
Figura 71 – Resistência à compressão axial das argamassas compostas pelo agregado D aos 28 dias.	125

Figura 72 – Absorção das argamassas compostas pelo agregado D aos 28 dias. .	125
Figura 73 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C aos 28 dias e curadas em solução de NaOH nas proporções de: sem substituição (A), 5% (B), 10% (C), 15% (D) e 20% (E).	126
Figura 74 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C aos 28 dias e curadas em solução de NaOH sem substituição de cimento (A) e com 5% de substituição de cimento (B).	127
Figura 75 – Modelo de uma estrutura zeolítica e o exemplo da fusão de unidades secundárias de construção para a formação de um poliedro de construção.	128
Figura 76 – Análise de EDS da argamassa composta pelo agregado C e curada em solução de NaOH na proporção de 5% de substituição de cimento por metacaulim.	128
Figura 77 – Microestrutura da argamassa composta pelo agregado C e curada em solução de NaOH na proporção de 15% de substituição de cimento.....	129
Figura 78 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e curadas em solução de NaOH na proporção de 20% de substituição de cimento.....	129
Figura 79 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e curadas em solução de NaOH nas proporções de: sem substituição (A), 5% (B), 10% (C), 15% (D) e 20% (E).	130
Figura 80 – MEV da parede do poro das argamassas compostas pelo agregado D sem substituição de cimento (A) e com 5% de substituição de cimento por metacaulim (B).	131
Figura 81 – Análise por EDS do gel presente nos poros da argamassa composta pelo agregado D com substituição de cimento de 5% e cura em solução de NaOH à 60 °C.	131
Figura 82 – Argamassa composta pelo agregado D sem substituição de cimento por metacaulim: A) Detalhe da interface entre agregado e pasta, B) A) Detalhe da pasta na argamassa.....	132
Figura 83 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D sem substituição de cimento por metacaulim.	133
Figura 84 – Análise de EDS por região da argamassa composta pelo agregado D sem substituição de cimento por metacaulim.	134
Figura 85 – Análise de EDS por mapeamento da argamassa composta pelo agregado D sem substituição de cimento por metacaulim.	134

Figura 86 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D com 5% de substituição de cimento por metacaulim: A) Partícula de agregado, B) Matriz zeolítica	134
Figura 87 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D com 10% de substituição de cimento por metacaulim: A) Presença de C-S-H e geopolímeros. B) Interface entre pasta e agregado.	135
Figura 88 – A) Formações zeolíticas em poros das argamassas compostas pelo agregado D: A) Argamassas com 15% substituição de cimento por metacaulim. B) Argamassas com 20% de substituição de cimento por metacaulim.	136
Figura 89 – A) Interfase entre uma partícula do agregado D e a pasta com 20% de substituição de cimento por metacaulim. B) Detalhe da face do agregado D.	137
Figura 90 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado C sem substituição de cimento e cura em solução de NaOH à 60 °C.	137
Figura 91 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado C com substituição de 20% de cimento por metacaulim e cura em solução de NaOH à 60 °C.	138
Figura 92 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado D sem substituição de cimento e cura em solução de NaOH à 60 °C.	140
Figura 93 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado D com substituição de cimento de 20% e cura em solução de NaOH à 60 °C.	140
Figura 94 – Análise de FTIR dos agregados utilizados nos experimentos.	141
Figura 95 – Análise de FTIR das argamassas compostas pelo agregado C, sem substituição de cimento por metacaulim e com 20% de substituição de cimento, com cura em solução de hidróxido de sódio à 60 °C.	143
Figura 96 – Análise de FTIR das argamassas compostas pelo agregado D, sem substituição de cimento por metacaulim e com 20% de substituição de cimento, com cura em solução de hidróxido de sódio à 60 °C.	145
Figura 97 – Consistência argamassas com as substituições de cimento por metacaulim	148
Figura 98 – Expansões das barras de argamassa feitas o agregado C e mantidas em água à 60 °C.	149
Figura 99 – Expansões das barras de argamassa feitas o agregado D e mantidas em água à 60 °C.	150

Figura 100 – Resistência a compressão axial das argamassas compostas pelo agregado C aos 28 dias.	151
Figura 101 – Absorção das argamassas compostas pelo agregado C aos 28 dias.	152
Figura 102 – Resistência a compressão axial das argamassas compostas pelo agregado D aos 28 dias.	153
Figura 103 – Absorção das argamassas compostas pelo agregado D aos 28 dias.	154
Figura 104 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e curadas em água à 60 °C nas proporções de substituição de cimento por metacaulim de: sem substituição (A), 5% (B), 10% (C), 15% (D) e 20% (E).....	155
Figura 105 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C, curadas em água à 60 e sem substituição de cimento por metacaulim: A) Formações de C-S-H e etringita. B) Formações de C-S-H e etringita.	156
Figura 106 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e curadas em água à 60 °C na proporção de substituição de cimento por metacaulim de 5%: A) Formação de CH em um poro. B) Formação de C-S-H e Etringita.	156
Figura 107 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e curadas em água à 60 °C na proporção de substituição de cimento por metacaulim de 15% (A) e 20% (B).	157
Figura 108 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e curadas em água nas proporções de substituição de cimento de: sem substituição de cimento (A), 5% (B), 10% (C), 15% (D) e 20% (E).....	158
Figura 109 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D sem substituição de cimento por metacaulim: A) Microestrutura das argamassas. B) Partículas de agregado e formação de C-S-H.....	159
Figura 110 – Análise de EDS por região da argamassa composta pelo agregado D sem substituição de cimento por metacaulim.....	160
Figura 111 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D com 10% (A) e 15% (B) de substituição de cimento por metacaulim.	160
Figura 112 – Agregado D das argamassas com 10% de substituição de cimento por metacaulim: A) Detalhe da partícula de agregado. B) Detalhe da partícula de agregado. C) Agregado com fases reativas solubilizadas.....	161

Figura 113 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D com 20% de substituição de cimento por metacaulim.....	162
Figura 114 – Análise de EDS por região da argamassa composta pelo agregado D com 20% de substituição de cimento por metacaulim.....	162
Figura 115 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D com 20% de substituição de cimento por metacaulim: A) Formações zeolíticas lamelares na matriz. B) Formações zeolíticas lamelares na parede de um poro.	163
Figura 116 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado C sem substituição de cimento e cura em água à 60 °C.	164
Figura 117 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado C com substituição de cimento de 20% e cura em água à 60 °C.	164
Figura 118 – Difração de raios X da argamassa composta pelo agregado D sem substituição de cimento e cura em água à 60 °C.	166
Figura 119 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado D com substituição de cimento de 20% e cura em água à 60 °C	166
Figura 120 – Análise de FTIR das argamassas compostas pelo agregado C sem substituição de cimento por metacaulim e com 20% de substituição em cura em água à 60 °C.	168
Figura 121 – Análise de FTIR das argamassas compostas pelo agregado D, sem substituição de cimento por metacaulim e com 20% de substituição, e cura em água à 60 °C.	170
Figura 122 – Consistência das argamassas com as substituições de cimento por geopolímero e solução ativadora de 10 mol.....	174
Figura 123 – Consistência das argamassas com as substituições de cimento por geopolímero e solução ativadora de 15 mol.....	175
Figura 124 – Expansões das barras de argamassa feitas o agregado C e solução ativadora de NaOH de 10 mol, curadas em água à 60 °C.	176
Figura 125 – Expansões das barras de argamassa feitas o agregado C e solução ativadora de NaOH de 15 mol, mantidas em água à 60 °C.....	176
Figura 126 – Expansões das barras de argamassa feitas o agregado D e solução ativadora de NaOH de 10 mol, mantidas em água à 60 °C.....	178
Figura 127 – Expansões das barras de argamassa feitas o agregado D e solução ativadora de NaOH de 15 mol, mantidas em água à 60 °C.....	178

Figura 128 – Resistência a compressão axial das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol aos 28 dias.....	180
Figura 129 – Absorção das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol aos 28 dias.....	180
Figura 130 – Resistência a compressão axial das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 15 mol aos 28 dias.....	182
Figura 131 – Absorção das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 15 mol aos 28 dias.....	182
Figura 132 – Resistência a compressão axial das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol aos 28 dias.....	183
Figura 133 – Absorção das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol aos 28 dias.....	183
Figura 134 – Resistência a compressão axial das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 15 mol aos 28 dias.....	183
Figura 135 – Absorção das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 15 mol aos 28 dias.....	184
Figura 136 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C com solução alcalina de 10 mol e curadas em água nas proporções de: sem substituição (A), 5% (B), 10% (C), 15% (D) e 20% (E).....	185
Figura 137 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol sem substituição de cimento por geopolímeros: Matriz formado pelo cimento Portland (A) e parede de um dos poros (B).	186
Figura 138 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 5%: Matriz de C-S-H e formações zeolíticas(A) e formação de CH no interior dos poros (B).	186
Figura 139 – Análise de EDS por região dos cristais zeolíticos identificados na argamassa compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol.	187
Figura 140 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 10%: formação de portlandita (A) matriz de C-S-H e formação de etringita (B).	188
Figura 141 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 15%.....	188
Figura 142 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 20%.....	189

Figura 143 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 20%: A) Cristais zeolíticos lamelares. B) Formação de etringita.	190
Figura 144 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C com solução alcalina de 15 mol e curadas em água nas proporções de: sem substituição (A), 5% (B), 10% (C), 15% (D) e 20% (E).....	191
Figura 145 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 15 mol com substituição de cimento de 5%: A) Formação de C-S-H e cristais de etringita. B) Formação de C-S-H e cristais de etringita.	192
Figura 146 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 15 mol com substituição de cimento de 10%.....	192
Figura 147 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 15 mol com substituição de cimento de 10%: A) Microestrutura com zeólitas esféricas. B) Detalhe das zeólitas esféricas. C) Microestruturas com zeólitas lamelares. D) Detalhe das zeólitas lamelares.	193
Figura 148 – Análise de EDS das zeólitas esféricas observadas nas argamassas compostas pelo agregado C com solução alcalina de 15 mol e 10% de substituição de cimento.....	194
Figura 149 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 15 mol com substituição de cimento de 15%:A) Zeólitas lamelares em poro da argamassa. B) Detalhe das formações zeolíticas lamelares.....	194
Figura 150 – Análise de EDS das zeólitas lamelares observadas nas argamassas compostas pelo agregado C com solução alcalina de 15 mol e 15% de substituição de cimento.....	195
Figura 151 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 15 mol com substituição de cimento de 20%: A) Formações zeolíticas na matriz. B) Detalhe das zeólitas formadas.	195
Figura 152 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D com solução alcalina de 10 mol e curadas em água nas proporções de: sem substituição (A), 5% (B), 10% (C), 15% (D) e 20% (E).....	196
Figura 153 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol sem substituição de cimento: A) Matriz formada por C-S-H. B) Matriz formada por C-S-H.	197

Figura 154 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 5%: A) Matriz formada por C-S-H e partículas de metacaulim que não reagiu. B) Matriz de C-S-H e formação de cristais de etringita.	197
Figura 155 – Análise de EDS das cristalizações observadas nas argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 5%.....	198
Figura 156 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 10%: A) Formação de cristais de etringita. B) Formação de cristais de Portlandita.....	199
Figura 157 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 10%: A) Formação de geopolímeros amorfos na matriz. B) Formação de etringita na matriz das argamassas.	199
Figura 158 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 15%.....	200
Figura 159 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução alcalina de 10 mol com 20% de substituição de cimento: A) Formação de zeólitas e geopolímeros amorfos. B) Formação de zeólitas e geopolímeros amorfos. C) Cristais de etringita. D) Formação de zeólitas lamelares.	201
Figura 160 – Análise de EDS das cristalizações observadas nas argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 20%.....	201
Figura 161 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D com solução alcalina de 10 mol e curadas em água nas proporções de: sem substituição (A), 5% (B), 10% (C), 15% (D) e 20% (E).....	202
Figura 162 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução alcalina de 15 mol com 5% de substituição de cimento. A) Matriz formada por C-S-H. B) Partículas de metacaulim que não reagiram integralmente.	203
Figura 163 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução alcalina de 15 mol com 10% de substituição de cimento. A) Formação de zeólitas lamelares. B) Formação de zeólitas esféricas e matriz de C-S-H.	204

Figura 164 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução alcalina de 15 mol com 15% de substituição de cimento. A) Mariz geopolimérica. B) Matriz geopolimérica.	204
Figura 165 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução alcalina de 15 mol com 20% de substituição de cimento. A) Matriz geopolimérica amorfa. B) Formação de zeólitas esféricas alveolares. C) Formação de zeólitas lamelares. D) Formação de zeólitas lamelares.	206
Figura 166 – Análise de EDS das cristalizações observadas nas argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 15 mol com substituição de cimento de 20%.....	206
Figura 167 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado C sem substituição de cimento e cura em água à 60 °C.	207
Figura 168 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado C e solução alcalina de 10 mol com substituição de cimento de 20% e cura em água à 60 °C..	207
Figura 169 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado C e solução alcalina de 15 mol com substituição de cimento de 20% e cura em água à 60 °C..	208
Figura 170 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado D sem substituição de cimento e cura em água à 60 °C.	209
Figura 171 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado D e solução alcalina de 10 mol com substituição de cimento de 20% e cura em água à 60 °C..	209
Figura 172 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado D e solução alcalina de 15 mol com substituição de cimento de 20% e cura em água à 60 °C..	210
Figura 173 – Análise de FTIR das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol sem substituição de cimento por geopolímero e com 20% de substituição, em cura em água à 60 °C.....	211
Figura 174 – Análise de FTIR das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 15 mol sem substituição de cimento por geopolímero e com 20% de substituição e em cura em água à 60 °C.....	211
Figura 175 – Análise de FTIR das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol sem substituição de cimento por geopolímero e com 20% de substituição, em cura em água à 60 °C.....	213
Figura 176 – Análise de FTIR das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 15 mol sem substituição de cimento por geopolímero e com 20% de substituição, em cura em água à 60 °C.....	214

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Proporções dos mols dos óxidos da mistura dos material constituintes..	51
Tabela 2 - Caracterização química do cimento por fluorescência de raios X.....	60
Tabela 3 - Composição química do metacaulim (Metacaulim do Brasil).	63
Tabela 4 – Soluções alcalinas diferidas pelas molaridades estudadas.....	64
Tabela 5 – Proporções das pastas geopoliméricas.....	64
Tabela 6 – Relações das argamassas geopolimérica	66
Tabela 7 – Soluções alcalinas.....	67
Tabela 8 – Proporções das pastas geopoliméricas.....	68
Tabela 9 - Resumo das caracterizações físicas dos agregados.	73
Tabela 10 - Caracterização química dos agregados por FRX em massa (%) e relação entre alumínio e silício dos agregados em mols.....	74
Tabela 11 - Resumo da reatividade dos agregados em contato com o cimento.	78
Tabela 12 - Caracterização química da argamassa por fluorescências de raios X (%).	83
Tabela 13 – Características das bandas de infravermelho de precursores e geopolímeros.....	107
Tabela 14 - Bandas características e suas interpretações.....	108

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
NBR – Norma Brasileira aprovada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM - American Society for Testing and Materials Standards
CPII-F-32 - Cimento Portland tipo II com fíler e Resistência Característica de 32 MPa
C-S-H - Silicato de cálcio hidratado
CH – Hidróxido de cálcio
DRX - Difração de raios X.
EDS - Composição química elementar obtida por espectroscopia de energia dispersiva
FRX - Fluorescência de raios X
FTIR - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)
ISA - Ataque por sulfatos de origem interna
ICDD - *International Centre for Diffraction Data*
MPa – Megapascal
NM - Norma Mercosul
pH - Potencial Hidrogeniônico
RAA - Reação álcali-agregado
RAC - Reação álcali carbonato
RAS - Reação álcali sílica ou silicato
SE - Elétrons secundários (*secondary electrons*)
FEG SEM – Microscopia eletrônica de varredura (*scanning electron microscope*)
TG - Termogravimetria
UR – Umidade relativa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
1.1	OBJETIVOS.....	26
1.1.1	Objetivo geral.....	26
1.1.2	Objetivos específicos	26
1.2	JUSTIFICATIVA E CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2.1	REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	30
2.1.1	Mecanismos da reação álcali-sílica e álcali-silicato	33
2.2	CIMENTOS ÁLCALI-ATIVADOS OU GEOPOLIMÉRICOS	40
2.2.1	Reação de geopolimerização	45
2.3	CIMENTOS GEOPOLIMÉRICOS E AS REAÇÕES ÁLCALI-AGREGADO	51
3	METODOLOGIA.....	58
3.1	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	58
3.1.1	Etapa I – Caracterização dos agregados da região dos Campos Gerais do estado do Paraná	59
3.1.2	Etapa II – Formulação dos geopolímeros a serem utilizados	62
3.1.3	Etapa III – Análise do controle da RAA por meio da adição de metacaulim sem ativadores alcalinos com cura em solução de hidróxido de sódio à 60 °C.....	68
3.1.4	Etapa IV – Análise do controle da RAA em argamassas de cimento Portland por meio da adição de metacaulim sem ativadores alcalinos com cura em água mantida à 60 °C	71
3.1.5	Etapa V – Análise do controle da RAA em argamassas de cimento Portland por meio da adição de geopolímero com ativadores alcalinos e cura em água mantida à 60 °C	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1	ETAPA I – CARACTERIZAÇÃO DOS AGREGADOS DA REGIÃO DOS CAMPOS GERAIS DO ESTADO DO PARANÁ.....	73
4.1.1	Conclusão parcial da Etapa I	87
4.2	ETAPA II – FORMULAÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS A SEREM UTILIZADOS	

4.2.1 Pastas geopoliméricas com a utilização apenas de metacaulim e hidróxido de sódio	88
4.2.2 Argamassas geopoliméricas com a utilização de metacaulim, hidróxido de sódio e os agregados C e D	91
4.2.3 Pastas geopoliméricas com a utilização de metacaulim, hidróxido de sódio e silicato de sódio	99
4.2.4 Conclusão parcial Etapa II	116
4.3 ETAPA III – ANÁLISE DO CONTROLE DA RAA POR MEIO DA ADIÇÃO DE METACaulim SEM ATIVADORES ALCALINOS COM CURA EM SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO À 60 °C	118
4.3.1 Conclusões parciais da Etapa III	145
4.4 ETAPA IV – ANÁLISE DO CONTROLE DA RAA EM ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND POR MEIO DA ADIÇÃO DE METACaulim SEM ATIVADORES ALCALINOS COM CURA EM ÁGUA MANTIDA À 60 °C	148
4.4.1 Conclusões parciais da Etapa IV	171
4.5 ETAPA V – ANÁLISE DO CONTROLE DA RAA EM ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND POR MEIO DA ADIÇÃO DE GEOPOLÍMEROS COM ATIVADORES ALCALINOS COM CURA EM ÁGUA MANTIDA À 60 °C	174
4.5.1 Conclusões parciais da Etapa V	214
5 CONCLUSÃO FINAL	219
6 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	223
REFERÊNCIAS.....	225
APÊNDICE A – ANÁLISE PETROGRÁFICA DO AGREGADO C	250
APÊNDICE B – ANÁLISE PETROGRÁFICA DO AGREGADO D	256
APÊNDICE C – TRAÇOS E PROPORÇÕES DOS CORPOS DE PROVA DE CILÍNDRICOS DE ARGAMASSA.....	262
APÊNDICE D – TRAÇOS E PROPORÇÕES DAS BARRAS DE ARGAMASSA ..	263
APÊNDICE E – ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIAS MECÂNICAS À COMPRESSÃO	264
APÊNDICE F – ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS ENSAIOS DE ABSORÇÃO	265
APÊNDICE G – FASES OBSERVADAS NA ANÁLISE DE DRX.....	266
APÊNDICE H – CARACTERÍSTICAS DOS CRISTAIS OBSERVADOS POR MEIO DE DRX.....	267

1 INTRODUÇÃO

A reação álcali-agregado (RAA) é uma manifestação patológica presente nos agregados da região dos Campos Gerais do estado do Paraná. Este fenômeno compromete a integridade estrutural das construções, resultando em expansões prejudiciais que reduzem a vida útil dos materiais. A geopolimerização, uma técnica emergente que utiliza materiais inorgânicos sintetizados a partir de aluminossilicatos ativados por soluções alcalinas, apresenta um potencial inovador para mitigar os efeitos deletérios da RAA.

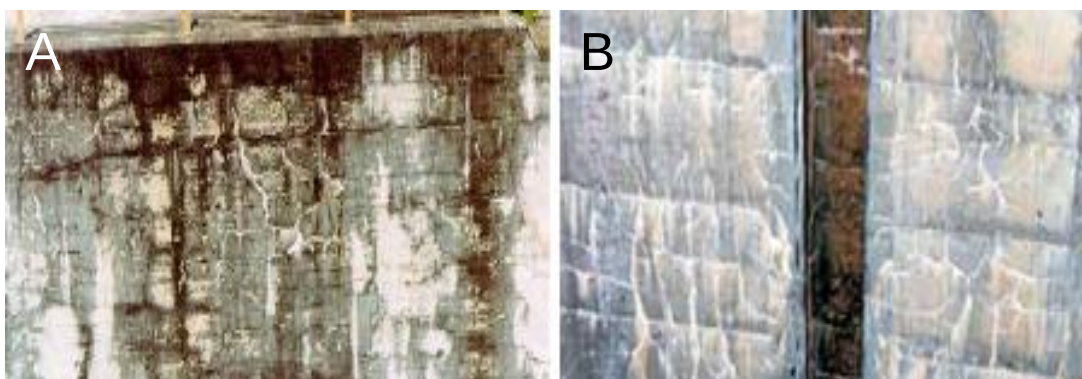
Esta tese explora, pela primeira vez, a aplicação da geopolimerização como método de controle da RAA em argamassas de cimento Portland compostas por agregados naturais da região dos Campos Gerais. A pesquisa avalia experimentalmente a eficácia dos geopolímeros na redução da expansão e na melhoria das propriedades mecânicas das argamassas afetadas pela RAA. Os resultados obtidos podem revolucionar as práticas de engenharia civil, proporcionando novos materiais de construção mais duráveis e sustentáveis, adaptados às condições locais e capazes de prolongar a vida útil das infraestruturas.

A reação álcali-agregado (RAA) é um mecanismo de degradação físico-químico que ocorre entre os constituintes mineralógicos dos agregados e hidróxidos alcalinos, geralmente liberados na hidratação do cimento e que estejam dissolvidos na solução dos poros do concreto ¹. O produto dessa reação é uma substância viscosa na forma de gel com características higroscópicas e expansivas ²⁻⁶. Os principais sintomas verificados são a presença de manchas e exsudação do gel na face do concreto, deslocamento de peças estruturais e fissuras desordenadas na superfície do concreto na forma de mapa ^{1,3-8}.

Em estruturas de concreto, a RAA pode ocasionar problemas tanto em nível estrutural quanto operacional ^{1,6}. Dependendo das condições em que a estrutura está exposta, esta reação deletéria gera expansões intensas que podem ser observadas em diferentes idades, dependendo do grau de reatividade do agregado ^{1,6}. Existe confirmação da existência da RAA logo após o início da construção de algumas obras, porém, outros casos clássicos apontam geralmente as manifestações patológicas em alguns anos ^{9,10}.

As Figura 1A e 1B apresentam os efeitos da RAA na Barragem UHE Furnas ⁹. Nesta obra existem diversas manifestações patológicas oriundas da RAA e seus efeitos abrangem toda a estrutura.

Figura 1- Exemplos de fissuração em mapa causadas pela reação álcali- agregado com exsudação de gel: A) Peça de concreto de uma barragem. B) Peça de concreto de uma barragem.



Fonte: Adaptado de Hasparik ⁹.

Em nível operacional, a reação álcali-agregado tem ocasionado a degradação e a desativação de diversas estruturas, tais como barragens, fundações de pontes, usinas de geração de energia e estruturas marinhas ^{1,10-13}. No Brasil o fenômeno passou também a ser diagnosticado em fundações de edificações, desafiando a engenharia nacional ^{9,14}.

Muitos pesquisadores têm buscado alternativas para a utilização de agregados com características reativas, destacando a importância do tema abordado neste trabalho. Embora as reações e propriedades químicas dos geopolímeros e do gel da RAS sejam distintas, os processos de dissolução dos agregados e precursores são muito similares. Isso ocorre porque, durante a produção dos geopolímeros, os aluminossilicatos presentes nos precursores têm suas ligações de oxigênio com silício ou alumínio quebradas pela ação de hidroxilas em soluções alcalinas ¹⁵⁻¹⁷. Provavelmente, o produto resultante da dissolução desses aluminossilicatos é amorfo devido à alcalinidade, sendo determinado pela quantidade de álcalis e monômeros solubilizados na mistura ¹⁵⁻¹⁷.

Os geopolímeros são compósitos formados pela dissolução de precursores, sejam naturais ou não, à base de aluminossilicatos por meio de uma solução alcalina. Essa reação resulta na formação de aluminossilicatos sintéticos e pode ser realizada até mesmo em temperaturas ambiente ¹⁸. Numerosos estudos têm sido desenvolvidos

visando aprimorar a utilização de geopolímeros, que encontram aplicação em diversas áreas, incluindo construção civil e aplicações industriais ^{18–36}.

É de suma importância o desenvolvimento de formas de reparo e controle das reações álcali-agregado, dada a grande quantidade de obras afetadas relatadas na bibliografia, assim como a necessidade de metodologias de manutenção. Sendo assim, investigou-se a possibilidade de utilização dos conceitos de formação de geopolímeros como possíveis materiais para controle das reações álcali-agregado.

Destaca-se que a geopolimerização apresenta reações e mecanismos muito similares ao início da dissolução dos agregados pela reação álcali-agregado. Tais fatores podem ser utilizados para promover o controle da RAA em agregados reativos. Visto a similaridade das reações geopoliméricas, acredita-se que os géis produzidos pela RAA possam ser convertidos em materiais geopoliméricos cimentantes na interface dos agregados com a matriz cimentícia, diminuindo a percolação de álcalis nos agregados e amenizando os efeitos deletérios às estruturas de concreto de cimento Portland.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Investigar os efeitos da substituição controlada do cimento Portland por cimentos geopoliméricos álcali-ativados, baseados em metacaulim, hidróxido de sódio e silicato de sódio, em argamassas com agregados naturais, focando na cinética da reação álcali-agregado (RAA) e na formação de geopolímeros na interface pasta/agregado.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

1. Promover a seleção e coleta de agregados distintos e comerciais da região dos Campos Gerais, no estado do Paraná, assim como a análise da reatividade destes quanto à RAA, identificando-se os mais e menos reativos para as análises subsequentes;

2. Elaborar composições de geopolímeros com relações Si/A, molaridades e resistências à compressão condizentes com as análises que deverão ser realizadas com a substituição de cimento Portland por cimentos geopoliméricos em argamassas compostas com os agregados mais e menos reativos;
3. Analisar a interação entre a microestrutura de argamassas de cimento Portland com geopolímeros álcali-ativados a fim de identificar possíveis incompatibilidades entre os materiais em estado fresco e consolidado;
4. Estudar a adição de geopolímeros no momento da confecção das argamassas de cimento Portland como forma de controle da reação álcali-agregado, sabendo-se da existência de agregados reativos em sua composição;
5. Realizar análises químicas e físicas das argamassas de cimento Portland, sem e com a substituição do cimento pelos geopolímeros elaborados;
6. Avaliar de forma conclusiva a possibilidade de controle da RAA em argamassas e concretos feitos com agregados reativos e cimentos Portland com o uso do conceito de geopolimerização.

1.2 JUSTIFICATIVA E CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA

Os materiais à base de cimento Portland têm sido usados como ligantes em concretos e argamassas desde o século XIX, sendo amplamente empregados em edificações das mais variadas formas devido à sua grande capacidade estrutural e resistência mecânica, assim como à sua versatilidade e facilidade de moldagem ¹. Em geral, espera-se que esses materiais resistam às solicitações mecânicas, bem como às intempéries e às degradações químicas.

Neste sentido, algumas manifestações patológicas podem fazer com que os concretos e argamassas percam suas principais características de resistência física e mecânica, tornando o material antes estável e durável em estruturas fragilizadas. Uma das manifestações patológicas que acomete as estruturas à base de cimento Portland é a reação entre os álcalis e hidroxilas deste com as fases reativas dos agregados, principalmente as silicosas, em que a incidência de porções amorfas são preponderantes para a intensificação da reação.

A RAA tem acometido inúmeras estruturas de concreto ao redor do mundo, sendo que vários estudos têm sido feitos no Canadá, Espanha, Estados Unidos, Japão, Brasil, dentre outros países. Apenas na plataforma de busca de trabalhos

científicos Web of Science - Periódicos CAPES, entre os anos 2000 e 2024, foram publicados 400 trabalhos acerca da RAA, evidenciando a sua importância. Esta reação, em síntese, apresenta um grau elevado de dificuldade para o seu controle e mitigação após a sua identificação em estruturas existentes e em contato direto com água ou umidade, o que representa um dos grandes problemas encontrados em obras como barragens e fundações.

O grande número de trabalhos, nacionais e internacionais, sendo realizados acerca da RAA, assim como a realização de eventos científicos com várias apresentações sobre a RAA, demonstram a importância deste tema no meio científico. Apesar de ser o tema de inúmeros estudos, a RAA ainda gera dúvidas sobre seu comportamento químico, devido à complexidade dos mecanismos físico-químicos da reação e à diversidade na composição química do gel resultante da reação.

No caso de grandes obras hidráulicas, devido ao porte deste tipo de construção, a demanda por agregados é elevada. Em muitos casos, existe a dificuldade de seleção e obtenção de agregados com especificações adequadas, devido às diferentes características geológicas das jazidas e à distância destas dos grandes centros consumidores, o que inviabiliza o transporte até o local do empreendimento ³⁷.

Apesar dos diversos estudos realizados acerca da reação álcali-agregado, ainda existem várias dúvidas sobre este tema, demonstrando a necessidade de pesquisas mais aprofundadas ^{2,8,9,38-48}. Sabe-se da importância da seleção de materiais para a prevenção dessas manifestações patológicas, mas os estudos apresentam lacunas sobre como proceder quando não é possível evitar o uso de agregados reativos e os processos convencionais de mitigação não são suficientes para conter os efeitos deletérios da reação.

Os geopolímeros surgem como uma solução promissora nesse contexto devido à sua composição química e processo de formação. Semelhante à fase inicial da RAA onde ocorre a dissolução de aluminatos e silicatos em meio alcalino, os geopolímeros formam cadeiras poliméricas de aluminossilicatos em seu processo de conformação e cura, até mesmo em condições controladas de baixas temperaturas ou em temperatura ambiente. Essa similaridade pode permitir que os geopolímeros atuem de maneira eficaz no controle da RAA, estabilizando os géis higroscópicos e solúveis resultantes da reação. Assim, o uso de cimentos álcali-ativados ou geopolímeros pode representar um grande avanço no controle da RAA.

A aplicação de geopolímeros como material adicional na confecção de concretos de cimento Portland, quando os agregados apresentam fases reativas, é uma abordagem inovadora. Uma das hipóteses é que, ao integrar geopolímeros na matriz de concretos e argamassas, é possível cimentar e solidificar os géis formados pela RAA, prevenindo a expansão e a consequente fissuração do material. Isso não só poderá melhorar a durabilidade das estruturas, mas também oferecer uma solução prática e viável para um problema antigo e persistente na engenharia civil.

Apenas na plataforma de busca de trabalhos científicos Web of Science - Periódicos CAPES, entre os anos 2000 e 2024, foram publicados 115.466 trabalhos que tratam de geopolímeros. Este grande número de trabalhos evidencia que esses materiais têm sido amplamente estudados em todo o mundo. Mesmo com a grande quantidade de pesquisas na área, destaca-se que não existem estudos que tenham proposto a utilização de geopolímeros para o controle da RAA em compósitos à base de cimento Portland.

Em resumo, a incorporação de geopolímeros no concreto é uma estratégia promissora e inovadora para o controle da RAA. Com a capacidade de estabilizar géis higroscópicos e melhorar a durabilidade das estruturas de concreto, os geopolímeros oferecem uma solução multifacetada para um dos desafios enfrentados pela engenharia civil moderna.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

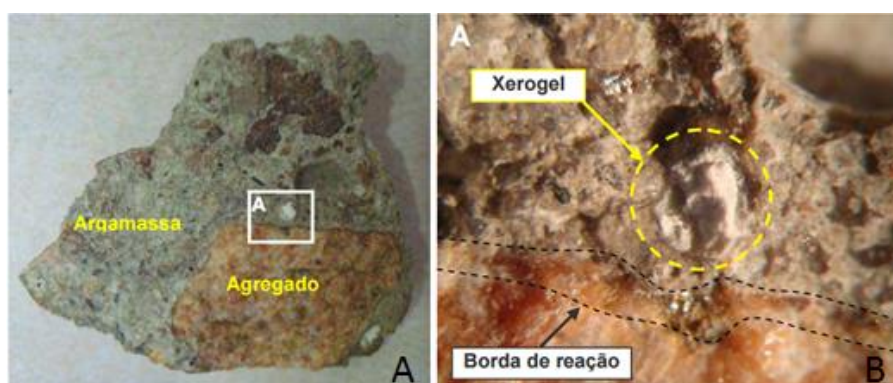
A crescente demanda por materiais de construção sustentáveis e duráveis tem impulsionado a pesquisa e o desenvolvimento de alternativas ao cimento Portland tradicional. Entre essas alternativas, os geopolímeros têm se destacado devido às suas propriedades físicas e químicas superiores, incluindo alta resistência mecânica e durabilidade.

No contexto da Reação Álcali-Agregado (RAA), acredita-se que os geopolímeros possam apresentar um potencial para mitigação dos efeitos deletérios. Este capítulo revisa a literatura existente sobre geopolímeros, abordando suas características fundamentais, processos de síntese e mecanismos de ação. Serão abordados também os conceitos referentes a RAA e suas características, inclusive quanto as formas e cinéticas das reações.

2.1 REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

A reação álcali-agregado ocorre pela presença de íons hidroxila e álcalis na solução aquosa nos poros dos concretos e argamassas que, quando em contato com agregados reativos, formam um gel sílico-alcálico expansível e higroscópico ^{2,49}. O avanço da reação faz com que seja possível observar a exsudação de gel esbranquiçado na superfície das estruturas, fissuração em forma de mapa e perda de resistência mecânica ^{1,49}. A Figura 2 apresenta uma argamassa com a ocorrência de RAA, inclusive com a exsudação dos géis formados na matriz porosa desta.

Figura 2 - Detalhe do gel característico da RAA em poro presente na matriz cimentícia próximo a interface do agregado e pasta.



Fonte: Adaptado de Mizumoto ⁵⁰.

São relatadas no meio científico duas formas de reações que ocorrerem entre agregados e álcalis do cimento, sendo estas as reações álcali-sílica ou álcali-silicato (RAS) e as reações álcali-carbonato (RAC) ⁵¹⁻⁵³. Neste trabalho será abordada apenas a ocorrência das reações alcalinas em agregados silicosos, visto a grande incidência deste tipo de material na região dos Campos Gerais do estado do Paraná, conforme relatado por Farias ⁵⁴, sendo este o local de estudo. Esta escolha se dá também pela semelhança da RAS com o processo de formação de geopolímeros, objeto de estudo deste trabalho.

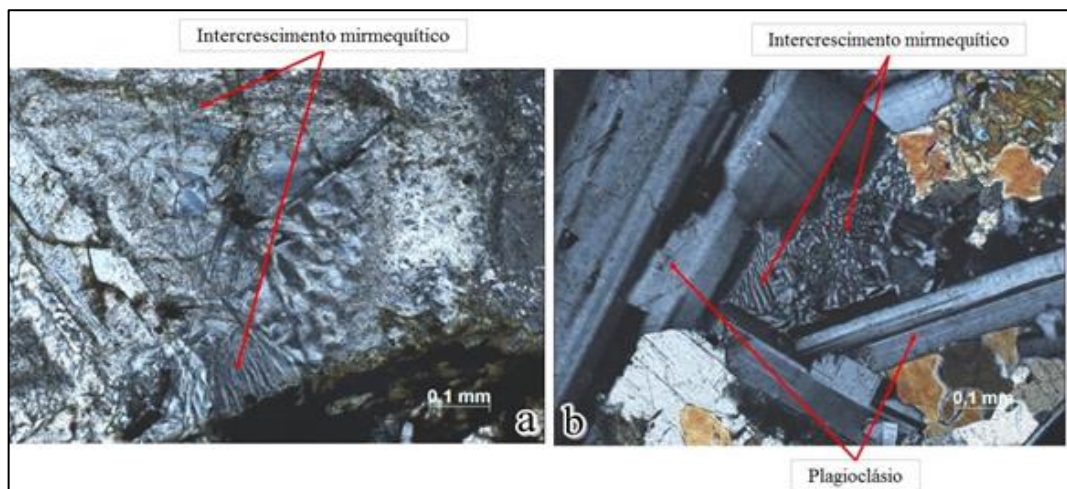
São fatores preponderantes para a evolução da RAA a existência de umidade constante, hidróxidos alcalinos e agregados com fases reativas. Caso um destes fatores não esteja presente, a reação não poderá se desenvolver ^{1,2,47,48,50,55-61}. Além destes requisitos básicos, outros fatores podem catalisar a reação como a proporção de álcalis presentes no cimento, condições ambientais em que as peças de concreto estão inseridas, contaminantes existentes na água de amassamento, umidade, temperatura, tensões existentes nas peças e a sua idade ^{1,2,47,48,50,55-61}.

A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) por meio da norma C150/C150M ⁶² apresenta que, para os cimentos de uso corrente, o equivalente alcalino máximo deve ser de 0,60% em relação a massa total deste. Já a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), por meio da NBR 16697 ⁶³ prevê limites máximos para a proporção de álcalis em concretos, classificando em função dos meios de exposição e tipos de estruturas. Utilizando-se a classe de menor prevenção, os concretos devem ter no máximo 3,0 kg/m³ de equivalente alcalino, sendo que para classes de prevenção moderadas os valores máximos devem ser de 2,4 kg/m³.

Destaca-se que, em agregados com grandes quantidades de fases reativas, caso a proporção de álcalis disponíveis seja pequena, a RAA não se desenvolverá. Neste caso, existirão vários pontos de pequena magnitude da reação, não apresentando efeitos nocivos às estruturas.

As características morfológicas dos agregados podem ser observadas por meio de análises petrográficas como prevê a NBR 7389-2 ⁶⁴, sendo possível identificar a presença de fases potencialmente reativas nestes como os intercrescimentos mirmequíticos, conforme apresentado por Pereira ⁶⁵ na Figura 3 (A) e Figura 3 (B).

Figura 3 - Lâmina petrográfica: (a) cristais de plagioclásio exibindo borda com intercrescimento mirmequítico; (b) detalhe do intercrescimento mirmequítico no contato com os cristais de plagioclásio.

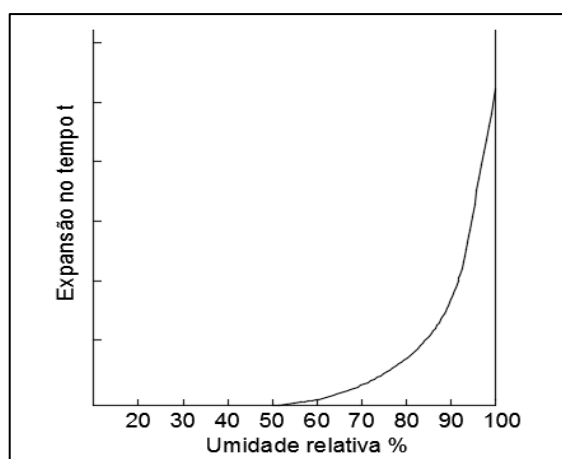


Fonte: Adaptado de Pereira ⁶⁵.

A presença da água é um requisito indispensável para a ocorrência da reação álcali-agregado, servindo tanto no transporte de álcalis e hidroxilas como no inchamento do gel higroscópico ^{4,9,66–69}. Poole ⁶⁷ apresenta em seu estudo que as reações álcali-agregado ocorrem de forma considerável a partir de 80% de umidade relativa, conforme está apresentado na Figura 4.

Outro facilitador para a ocorrência da RAA é a permeabilidade aberta das matrizes cimentícias, sendo que quanto maior esta for, mais fácil será a migração de íons e hidroxilas pelas soluções de poros, além da percolação de fluídos ^{1,70,71}. A temperatura também serve como catalizadora das reações, sendo que além disso, a viscosidade do gel formado também é sensível à temperatura ^{1,6,9,13,72}.

Figura 4- Efeito da umidade relativa na expansão do concreto devido à reação álcali-sílica.



Fonte: Adaptado de Poole ⁶⁷.

2.1.1 Mecanismos da reação álcali-sílica e álcali-silicato

Para entender a ocorrência das reações álcali-sílica e álcali-silicato, é importante caracterizar a química e cinética destas, assim como identificar os fatores influentes no desenvolvimento das reações com agregados naturais inseridos em concretos e argamassas. A reação álcali-sílica ocorre entre a sílica reativa dos agregados (SiO_2) e os íons hidroxila (OH^-) ou íons Na^+ e K^+ que, na presença de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) oriundo da hidratação do cimento, forma um gel expansivo, sendo esta a reação mais conhecida e frequentemente relatada na bibliografia ^{9,39,47,73-75}.

Os álcalis do cimento, os álcalis do ambiente e os álcalis presentes nas adições representam os álcalis presentes nos concretos e argamassas ^{47,50,59,73,76}. Os álcalis ainda podem ser oriundos de fontes externas como soluções de cloreto de sódio e sulfato de sódio, produtos químicos para limpeza e industriais, além daqueles presentes nas adições e nos agregados, como por exemplo nos feldspatos alcalinos, como os potássicos (KAlSi_3O_8) e os sódicos ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ^{9,50,77}. Existem relatos ainda de agregados graníticos que promoveram a liberação de álcalis para a solução aquosa nos poros de concretos ⁷⁷⁻⁷⁹.

No momento da fabricação do cimento, os álcalis geralmente encontram-se unidos aos silicatos, aluminatos e sulfatos das matérias-primas utilizadas. As altas temperaturas dos fornos vaporizam os íons K^+ e Na^+ , podendo estes ainda estarem ligados à hidroxilas (NaOH e KOH), facilitando a sua solubilidade em água ^{2,9,80}.

Se existirem frações de sulfatos no forno, os álcalis tendem a formar sulfato de potássio (K_2SO_4), sulfato de sódio e potássio ($(\text{K}, \text{Na})_2\text{SO}_4$) e sulfato de cálcio e potássio ($\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$). Se a quantidade de sulfato não for suficiente para ligar todos os álcalis, o restante é distribuído entre C_3A , C_2S e, em menor proporção, em C_3S e C_4AF ⁸¹.

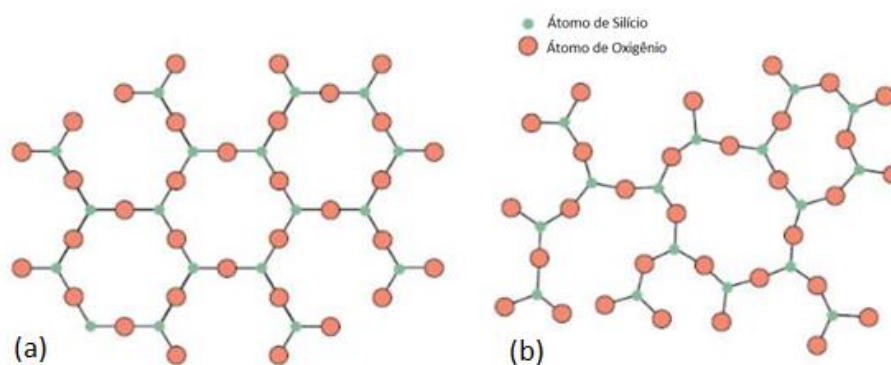
No momento da hidratação do cimento, os álcalis não são completamente utilizados nas reações, estando presentes posteriormene na solução aquosa nos poros da matriz cimentícia. Estes álcalis, juntamente com hidroxilas, são os responsáveis pela elevação do pH, para valores entre 12 a 14 ¹.

Os minerais reativos mais comuns no Brasil são a opala ou sílica amorfa, calcedônia (variedade de quartzo fibroso ou criptocristalino), quartzo com ângulos de extinção ondulantes, cristobalita e tridimita (formas cristalizadas metaestáveis de

sílica), vidros naturais ou vulcânicos (depósitos piroclásticos ou rochas vulcânicas), granitos, gnaises e feldspatos alcalinos ^{9,47,82,83}.

A sílica pode estar presente na fase amorfa (forma mais desordenada e reativa), na fase microcristalina e, por fim, na fase cristalizada metaestável (cristobalita e tridimita) ^{47,84,85}. Devido a desordenação das estruturas dos silicatos amorfos, estes podem ser mais suscetíveis à penetração dos íons OH^- , Na^+ e K^+ em sua estrutura, fato este que ocorre em menor proporção em agregados com fases mais cristalinas ^{2,9,61,84,85}. A Figura 5 representa as diferenças estruturais entre sílica cristalina e amorfa.

Figura 5 – Esquemas bidimensionais da estrutura da sílica cristalina (a) e sílica amorfa (b).



Fonte: Adaptado de Callister ⁸⁶.

A porosidade das rochas pode influenciar na reatividade destas, sendo que a facilidade de contato com álcalis solubilizados podem acelerar os processos de degradação ⁷¹. Além disto, a própria textura das rochas, assim como o tamanho dos grãos, podem influenciar na cinética das reações, além de distorções do arranjo químico destas como os ângulos de extinção ondulante ^{65,85,87–89}.

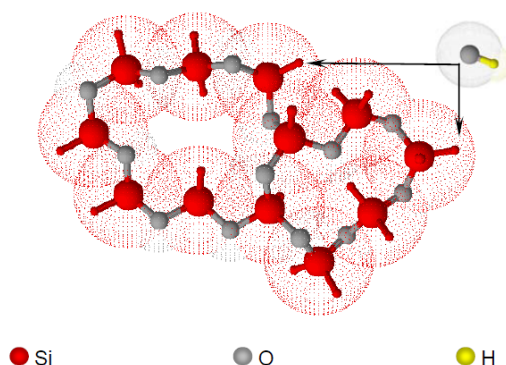
No meio técnico, são apresentadas duas formas para o desenvolvimento da reação: a topoquímica que ocorre na superfície dos agregados, e a de dissolução-precipitação, que ocorre em forma de uma solução com os constituintes já em forma iônica na matriz de poros do concreto, observando o Princípio de Chatelier ^{1,9,39,90}.

O hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), que tem origem na hidratação do cimento, apresenta fácil solubilidade em água, sendo ainda umas das fontes de íons hidroxila para as reações alcalinas ^{72,75,91,92}. Além disso, existem hidroxilas (NaOH e KOH) que podem se ligar a compostos pouco solúveis como o C-S-H ou etringita, liberando desta forma íons OH^- e álcalis K^+ e Na^+ ^{71,93}.

A bibliografia apresenta a construção do conhecimento acerca das reações álcali-agregado, sendo que esta vem sendo estudada há várias décadas ^{2,8,9,38-48}. Segundo estes estudos, a reação se inicia com o ataque por íons hidroxila (OH^-) na face externa dos agregados, ocorrendo desta forma por meio topoquímico. Esta ocorrência inicial tende a elevar o pH na superfície dos agregados, promovendo ainda a entrada de álcalis e íons no interior do agregado. Tais interações culminam na formação de ligações do tipo silanol ($\text{Si}-\text{OH}$), como expresso na Equação 1 e Figura 6.



Figura 6 - Ruptura das ligações do grupo siloxano pelo pH elevado.



Fonte: Adaptado de Couto ⁹⁴.

O silanol presente na superfície dos silicatos reativos passa então a reagir com os íons hidroxílas (OH^-). Esta reação se caracteriza como ácido-base, sendo que a sílica apresenta caráter ácido (SiO^-) e a solução dos poros básico, culminando na liberação de água para o meio, conforme está apresentado na (2).

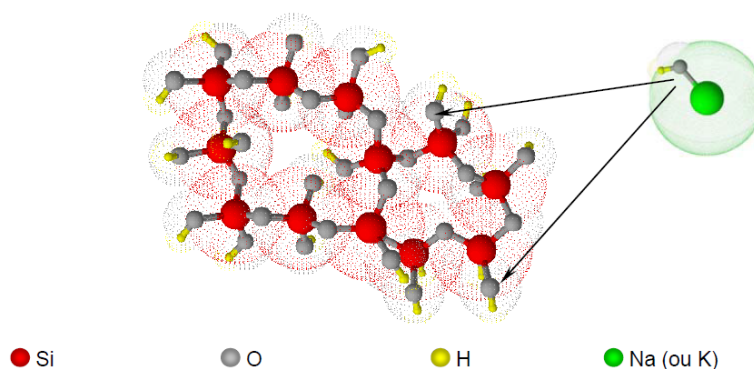


Nesta etapa da reação, os álcalis Na^+ e K^+ promovem o balanceamento de cargas nos produtos gerados, bem como passam a ser incorporados ao gel álcali-sílica, conforme demonstra a (3).



Devido à alta taxa de solubilidade dos hidróxidos ligados aos álcalis, as hidroxilas (OH^-) tendem a adentrar nos poros da matriz cimentícia. Esta reação está apresentada na Figura 7.

Figura 7 - Ataque das hidroxilas ao grupo silanol, assim como o balanceamento das cargas negativas pelos álcalis.



Fonte: Adaptado de Couto ⁹⁴.

Na sequência, ocorre a reação entre os íons hidroxila (OH^-) e as porções internas dos silicato, chamados de grupos siloxano (Si-O-Si). Esta reação promove a ruptura das ligações do siloxano formando pares dissociados SiO^- , conforme demonstrado na (4 e (5.



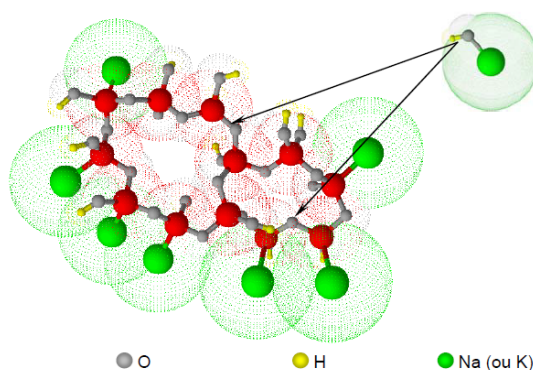
Além disso, alguns monômeros de silicatos solúveis (H_4SiO_4 , H_3SiO_4^- e $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$) apresentam-se em solução nos poros adjacentes ao silicato, estando este processo apresentado na (6. Este ambiente com pH mais elevado pode ainda promover a formação de ácido ortosilícico (H_2SiO_4), fase mais estável e solubilizada do silício.

Após isso, ocorre o contrabalanceamento das cargas negativas por íons (Na^+ , K^+) além da adsorção de água, formado, portanto, um gel sílico alcalino conforme está disposto na (7, Figura 8 e Figura 9.



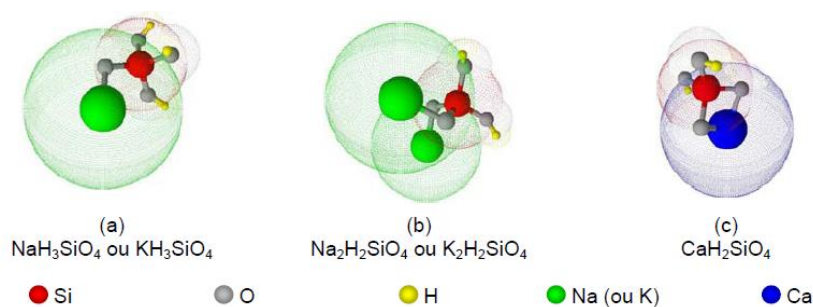


Figura 8 - Ruptura das ligações do grupo siloxano pelos íons hidroxilas.



Fonte: Adaptado de Couto ⁹⁴.

Figura 9 - Estrutura do gel.

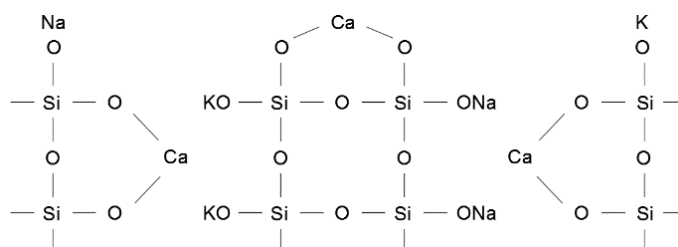


Fonte: Adaptado de Couto ⁹⁴.

Por ser higroscópico, o gel formado apresenta a tendência de acumular fluídos e, conseqüentemente, aumentar seu volume ^{49,94}. Este comportamento faz com que ocorra a abertura da membrana superficial do gel, tornando possível a entrada de íons de cálcio, os quais tentem a substituir os álcalis Na^+ e K^+ , visto que as ligações Ca-O apresentam maiores estabilidades químicas ⁹⁵. Como os álcalis são substituídos pelo cálcio, estes podem promover novamente a formação do gel sílico-alcálico ⁹⁵. A Equação 11 e a Figura 10 representam este processo.



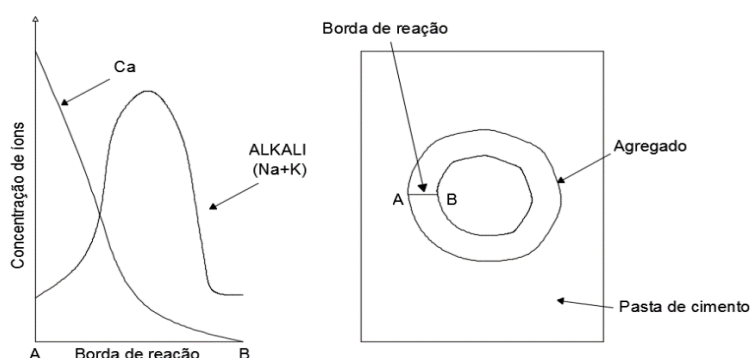
Figura 10 - Troca de íons alcalinos por íons cálcio e consequente formação de um gel não expansivo de cal-álcali-sílica.



Fonte: Adaptado de Wang e Gillott ⁹⁶.

É importante destacar o estudo feito por Wang e Gillott ⁹⁶, no qual o cálcio apresenta maiores concentrações nas porções mais externas da borda de reação, reduzindo-se com o avanço da reação até o agregado. Isto ocorre principalmente pela sua menor taxa de difusão. Já os álcalis apresentam sua concentração máxima no centro da borda de reação, evidenciando que estes constituem os géis formados pela dissolução da sílica. A Figura 11 demonstra este processo.

Figura 11 - Distribuição dos íons alcalinos na borda de reação.



Fonte: Adaptado de Wang e Gillott ⁹⁶.

O cálcio, quando em grande quantidade, pode promover a formação de C-S-H na superfície do gel álcali-sílica formado, dificultando assim a difusão de íons nesta membrana ^{72,97}. A paralização da RAA só ocorre se a taxa de formação de C-S-H for maior que a dissolução dos silicatos, caso contrário a reação irá continuar ocorrendo. Geralmente esta paralização não ocorre, visto que a concentração de cálcio na face de reação não é suficiente para que ocorra este processo ^{72,97}.

O ataque alcalino promove a formação de monômeros de sílica, sendo que estes formam um gel intermediário solúvel e com baixa viscosidade, o qual permanece na superfície dos agregados e não apresenta-se deletério para a matriz ^{2,97}. Devido

aos monômeros de carga negativa do gel, são atraídos cátions alcalinos que estejam próximos desta solução, fazendo com que esta torne-se localmente saturada de íons de silicato monoméricos e cátions ^{2,97}. Este fato faz com que se forme um potencial de difusão na superfície dos agregados e o gel, promovendo assim a difusão de íons silicato aniônicos e os íons alcalinos catiônicos na superfície dos silicatos ^{2,97}.

Este gel inicialmente formado passa a ser nocivo para a matriz cimentícia a partir do momento que ocorre a troca dos íons alcalinos pelo cálcio. O cálcio pode se encontrar nos cristais de portlandita, Ca(OH)_2 , os quais são abundantes na matriz cimentícia ^{2,98-100}. A reação de dissolução do cálcio está descrita na (9).



Os cátions alcalinos e os íons de cálcio são todos transportados na solução de suas respectivas fontes saturadas para locais de baixa concentração, fazendo com que a reação seja propagada ^{2,98,100}.

Caso a solução aquosa nos poros seja rica em cátions alcalinos e ânions hidroxila, os compostos geralmente insolúveis de C-S-H podem se precipitar caso os silicatos entrem em contato com o cálcio ^{2,98}. Estes compostos formados com cálcio tendem a coagular rapidamente e formar um gel mais viscoso, sendo que geralmente o local de formação é onde existem concentrações de cálcio ^{2,98}.

Dron e Brivot ⁹⁸ apontam em seus estudos que este gel rico em cálcio apresenta uma membrana semipermeável, a qual permite ainda a difusão de íons para o seu interior. Este gel formado inicialmente apresenta estrutura isotrópica e pode ser exsudado até a superfície das peças de concreto, sendo que, em certas circunstâncias, pode apresentar estrutura anisotrópica, devido à cristalização parcial ou à presença de pequenas inclusões ^{9,47,67,101,102}.

Quando os agregados são compostos por silicatos alcalinos, pode ocorrer ainda um processo interno de reação, sendo que o hidróxido de cálcio presente na pasta de cimento pode contribuir para a formação do gel nocivo em caso de umidade constante ^{91,103}.

Quando ocorre a entrada de óxidos de cálcio no interior de agregados compostos por silicatos alcalinos, devido à maior força de ligação do cálcio, este pode ligar-se aos silicatos e, portanto, liberar os álcalis KOH, NaOH e/ou silicatos de

potássio e sódio na forma de gel. Este processo pode formar um gel rico em Ca, Na, K e Si ao redor e até internamente ao agregado ^{103–105}.

2.2 CIMENTOS ÁLCALI-ATIVADOS OU GEOPOLIMÉRICOS

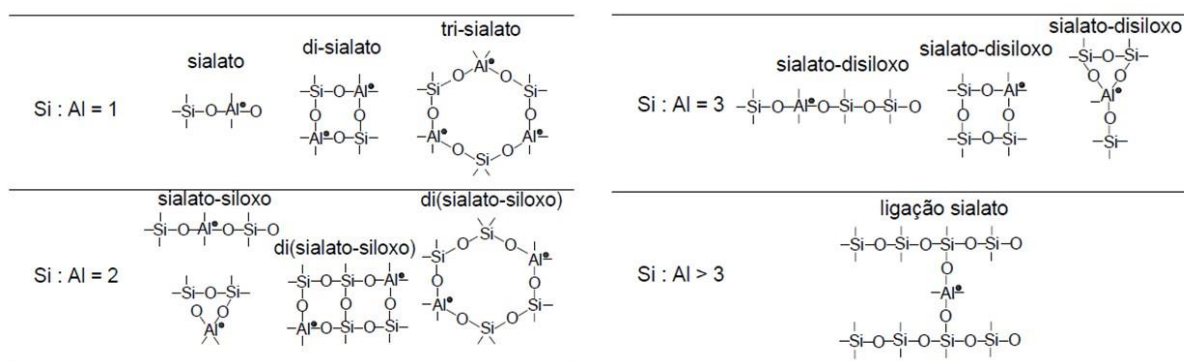
Na década de 1970, o termo “geopolímero” foi utilizado pela primeira vez pelo estudioso Joseph Davidovits para caracterizar os cimentos formados por aluminossilicatos ativados alcalinamente. O objetivo inicial era a formulação de materiais cimentantes resistentes a altas temperaturas e ao fogo, sendo que tais materiais demonstraram ter muitas outras características interessantes para a indústria de forma geral, como a capacidade de contenção de resíduos tóxicos e radioativos, assim como a utilização em peças biotecnológicas ^{18,106}. Tais materiais se apresentaram duráveis e com valor relativamente baixo se comparado aos processos construtivos tradicionais, sendo que vários estudos subsequentes foram realizados visando o aperfeiçoamento das dosagens ^{18,106}.

Os cimentos geopoliméricos são compostos por aluminossilicatos ativados por metais alcalinos, os quais formam matrizes com altas resistências mecânicas e relativa inércia química quando dosados corretamente ¹⁰⁷. Estes materiais têm sido estudados academicamente há várias décadas, e nos últimos anos observa-se uma crescente produção científica acerca da utilização de geopolímeros para as mais variadas finalidades, inclusive em escala industrial ^{18,25,26,108–116}.

Os geopolímeros têm a sua estrutura química formada por tetraedros de SiO_4 e de AlO_4 ligados alternadamente, e a ligação se dá por meio do compartilhamento de átomos de oxigênio (O) ^{18,25,117}. Neste caso, o “sialato” é unidade base e abreviação para os silico-oxoaluminatos ^{18,25,117}. Para a classificação dos geopolímeros usa-se a razão atômica entre silício (Si) e alumínio (Al), podendo-se dividi-los em polissialato, polissialatossiloxo e polissialatodissiloxo ^{18,25,117}.

A Figura 12 apresenta as classificações das unidades de repetição dos geopolímeros pela razão entre Si:Al.

Figura 12 – Classificação pela unidade repetidora de geopolímeros pela relação Si:Al.



Fonte: Adaptado de Davidovtis ¹¹⁷.

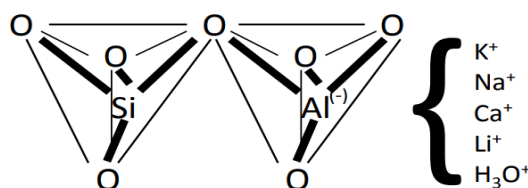
Nesse processo, a função dos cátions alcalinos é balancear as cargas do AlO_4 e SiO_4 , formando uma estrutura polimérica do tipo Al-O-Si, em que o alumínio tem coordenação 4. Esta configuração apresenta mais energia livre em comparação a Al-O-Al e Si-O-Si separadamente ¹¹⁸. Já o papel dos ativadores alcalinos é separar os octaedros de alumina e tetraedros de sílica os quais estarão dispersos nesta solução, ocorrendo então uma alteração na coordenação do alumínio que passa a ser tetraédrica ¹⁸.

Os tetraedros de sílica se unem com os íons Li^+ , K^+ , Ca^{2+} e Na^+ anulando as cargas negativas do Al na coordenação tetraédrica ^{25,119}. É importante destacar que este material formado não apresenta composição estequiométrica precisa, sendo que pode ser adotada a (10 para explicar a reação ^{25,117}. A fórmula geral da composição dos geopolímeros está apresentada na (10, em que M é o cátion de metal alcalino e n é o grau de policondensação.



Na Figura 13 está demonstrada a estrutura típica dos geopolímeros, sendo que esta é a representação após a dissolução dos materiais precursores na solução alcalina. Neste contexto, é evidente que qualquer material que apresente aluminatos e silicatos é passível de utilização como precursor em geopolímeros. Além disso, é viável a dosagem com mais de um material distinto para esta finalidade ^{18,26,108,118}.

Figura 13- Estrutura tetraédrica do sialato (Si–O–Al–O).



Fonte: Adaptado de Davidovits ¹⁸.

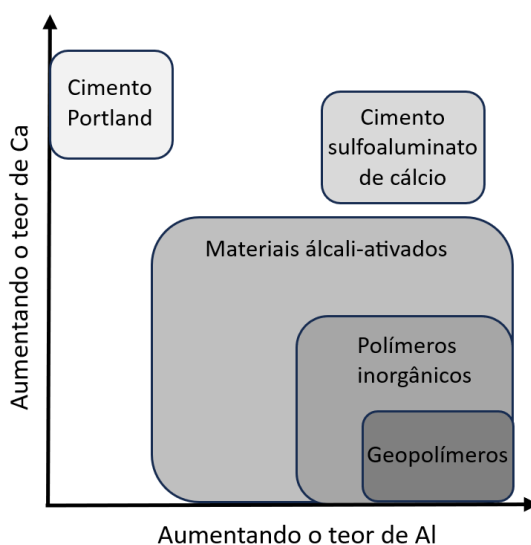
Três fatores importantes para que a geopolimerização ocorra adequadamente são a valência do cátion, raio iônico e taxa de dissolução dos precursores. Assim como na reação álcali-agregado, os íons OH^- tem a função de dissolução dos aluminossilicatos, sendo que os íons alcalinos como Na^+ e K^+ tem papel de balanceamento das cargas negativas, principalmente as do alumínio ¹⁰⁸.

Os silicatos são metaestáveis quando estão em meios alcalinos, o que significa que eles não podem formar estruturas quimicamente estáveis e rígidas nestas condições ¹⁸. Portanto, o alumínio tem a capacidade de tornar as estruturas dos silicatos estáveis quimicamente, tornando o endurecimento outrora frágil em permanente, sendo que os tetraedros de alumínio se ligam aos tetraedros de sílica ¹⁸.

A taxa de dissolução e liberação do alumínio pelos ativadores alcalinos, bem como a proporção deste no geopolímero, podem influenciar o tempo de endurecimento e sua intensidade ^{18,108}. Estas características podem tornar este processo complexo, dificultando a dosagem dos precursores, ainda mais quando se utilizam vários destes para se chegar em relações Si:Al adequadas, podendo esta ser também uma dificuldade para o entendimento da geopolimerização em produtos de cimento Portland pela ocorrência da RAA.

Provis e Van Deventer ¹²⁰ e Van Deventer *et al.* ¹²¹ apresentam em seus trabalhos a classificação simplificada dos materiais ativados alcalinamente, como pode ser observado na Figura 14. Conforme apresentado pelos autores, são dispostas três subclassificações dos materiais álcali ativados e sua classificação quanto aos sistemas compostos por cimento Portland. Neste caso, os polímeros inorgânicos formam um subconjunto geralmente com maior teor de alumínio e menor teor de cálcio, enquanto a maioria dos geopolímeros é mais pobre em cálcio ^{121,122}.

Figura 14 – Classificação dos materiais álcali ativados em comparação a química do cimento Portland e do aglomerante sulfoaluminato. O sombreamento indica um teor aproximado de álcalis: o sombreamento mais escuro corresponde a maiores concentrações de Na e/ou K.



Fonte: Adaptado de Deventer, Van *et al*; Glukhovsky; Provis, J. L.; Van Deventer ^{120,121}.

Um ponto importante para a popularização da utilização dos cimentos geopoliméricos diz respeito ao baixo consumo energético no processo de fabricação, se comparados às cerâmicas convencionais (1000°C), sendo que estes podem até mesmo ser fabricados em temperatura ambiente. Desta forma, a utilização dos geopolímeros pode promover a diminuição dos danos ambientais ^{26,123}.

Quanto à utilização de precursores, um dos fatores que auxiliaram para a popularização da aplicação dos materiais cimentantes álcali-ativados é que muitos destes, como silicatos e aluminatos, são obtidos de rejeitos ou subprodutos de outros processos industriais, como por exemplo cinzas volantes e escória de alto forno. Desta forma, o processo de geopolimerização é uma alternativa para a utilização destes materiais, os quais poderiam vir a se tornar passivos ambientais e serem descartados sem tratamento no meio ambiente ^{119,124–137}.

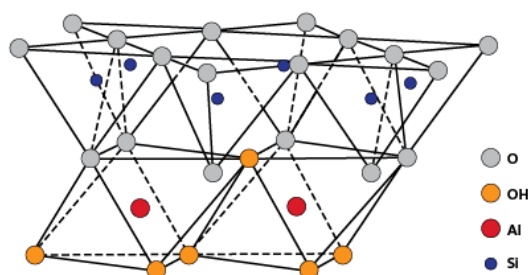
Segundo Davidovits ¹⁸, dentre os materiais precursores mais utilizados e relatados na literatura estão o metacaulim, cinzas volantes, escória de auto fornos, lamas vermelhas, diatomáceas e cinzas de casca de arroz. Também podem ser utilizados vidros para a geopolimerização, como apresentado por Novais *et al.* ¹³⁸, sendo que a grande quantidade de alumínio aliada à amorficidade da estrutura atômica auxilia na dissolução e formação das cadeias geopoliméricas.

Na presente pesquisa, será utilizado o metacaulim comercial para a produção de geopolímeros, sendo importante fazer a sua conceituação. A escolha deste tipo de

material como precursor ocorreu para que existisse replicabilidade dos experimentos, sendo este material facilmente encontrado no país, além de apresentar alta reatividade e proporções favoráveis de sílica e alumina em sua composição.

A Figura 15 apresenta que a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), mineral que dá origem ao metacaulim, a qual é formada por camadas de tetraedros de sílica (filossilicatos) ligadas a outra camada de octaedros de alumina ^{139,140}.

Figura 15 – Estrutura do mineral caulinita.



Fonte: Adaptado de Finkelburg ¹⁴¹.

O metacaulim é obtido pela calcinação da caulinita a temperaturas entre 500 e 600 °C, processo que aumenta sua reatividade em meios alcalinos devido à remoção da água ligada à estrutura ^{140,142}.

Os pesquisadores Aquino, Lange e Olek ¹⁴³ e Temuujin, Williams e Van Riessen ¹⁴⁴, a partir de seus trabalhos com a utilização de metacaulim, concluíram que as melhores proporções entre Si/Al devem ser entre 1,5 e 2,0. Quando tais valores são diferentes desta proporção, a tendência é a redução das resistências mecânicas. Para Fernández-Jiménez *et al.* ¹⁴⁵ a relação Si/Al deve estar entre 1,4 e 2,38, sendo que para Duxon ¹⁴⁶ a proporção ideal é de 1,9, ambos utilizando metacaulim.

Geralmente, os ativadores dos geopolímeros são hidróxidos e silicatos de metais alcalinos, sendo os mais utilizados os hidróxidos de sódio e de potássio. Outros materiais, como sulfatos ou carbonatos alcalinos, além de aluminatos de sódio, podem ser utilizados quando o precursor apresenta baixa porcentagem de alumínio ¹⁴⁷⁻¹⁴⁹. Provis *et al.* ¹²⁰ sugerem que outras opções de ativadores estão disponíveis como os hidróxidos de rubídio, cério e lítio, mas não são amplamente utilizados principalmente pela disponibilidade e pela toxicidade.

Quanto a solução de ativadores baseados em silicatos, as mais utilizadas são as de sódio e de potássio, sendo que o monômero de sílica $\text{Si}(\text{OH})_4$ promove maior

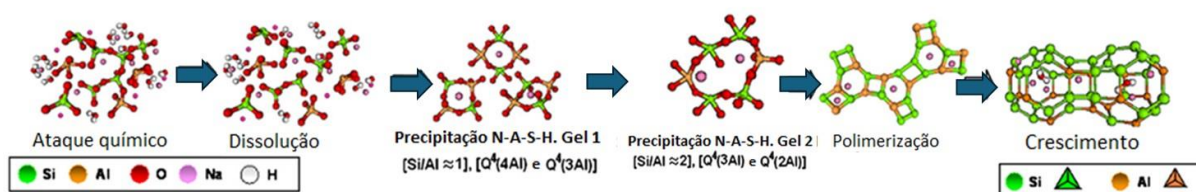
alcalinidade e consequente possibilidade de redução do pH, fazendo com que a solução seja menos nociva para a saúde do usuário devido ao seu caráter não corrosivo ¹⁵⁰. É importante destacar que os silicatos alcalinos, quando utilizados como precursores, tendem a apresentar uma menor formação de fases zeólitas comparativamente com as de hidróxido alcalino ¹⁵¹.

Os dois ativadores alcalinos mais utilizados para a produção de geopolímeros são o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH). O fator preponderante para um bom ativador é o tamanho de seus íons, sendo que o NaOH apresenta um tamanho reduzido em relação ao KOH, apesar de este último apresentar maior reatividade. Essa característica do NaOH faz com que ele forme meros menores, consequentemente gerando uma maior capacidade de formação de moléculas maiores e ligação de núcleos. Devido ao tamanho reduzido dos íons Na^+ , ocorre uma maior facilidade de migração destes na matriz e nos produtos formados na geopolimerização, facilitando a neutralidade elétrica desses produtos ¹⁰⁸.

2.2.1 Reação de geopolimerização

A Figura 16 apresenta os mecanismos básicos da geopolimerização para um entendimento inicial.

Figura 16 – Reação de formação de geopolímeros.



Fonte: Adaptado de Duxson ¹⁰⁸.

A geopolimerização de silicatos e aluminatos em ambiente alcalino apresenta inúmeras variáveis, seja em decorrência das fases dos precursores ou pela relação Si:Al, sendo que várias estruturas diferentes podem ser formadas. Mesmo com a intercorrência destas variáveis e sendo esta reação complexa, vários autores buscaram a apresentação dos seus mecanismos ^{18,119,148,152}.

Como forma simplificada, pode-se dizer que a reação de formação dos geopolímeros ocorre em três estágios básicos distintos, como apresentado a seguir ^{18,119,148,152}:

a) Primeiro estágio: destruição – coagulação

Fernández-Jiménez *et al.* ¹⁴⁵ propuseram um modelo para o desenvolvimento microestrutural de cimentos aluminossilicatos alcalinos (baseando-se nos ensaios de RMN e FTIR), sendo que o mecanismo de reação está apresentado na Figura 16. O modelo que descreve os estágios da ativação alcalina de aluminossilicatos baseia-se na síntese de zeólitas.

Na primeira fase da reação (Etapa 1), os componentes vítreos e amorfos dos precursores se dissolvem quando entram em contato com a solução alcalina ($\text{pH} > 10$) ¹³³. Esse é o processo de dissolução de partículas sólidas em estágio inicial, no qual aluminatos e silicatos são liberados provavelmente como monômeros (Etapa 2) ¹³³. A taxa de dissolução depende do pH do meio e da possível presença de outros componentes do sistema.

O primeiro processo de desagregação dos materiais precursores ocorre pela separação das ligações Na/Li/Ca–O, Si–O–Si, Al–O–Al, Si–O–Al. Nesse momento, a reação se assemelha à reação álcali-agregado, a qual foi debatida em detalhes anteriormente ¹³³. Esta separação e desagregação das fases sólidas dos precursores pode proporcionar a formação de produtos instáveis e complexos pela reação com as bases fortes. Isso ocorre pela adição de átomos doadores de elétrons dos metais alcalinos, gerando uma mudança nas forças iônicas do meio ¹³³. Tal reação inicial resulta em uma redistribuição da densidade eletrônica em torno do átomo de silício, tornando a ligação Si–O–Si mais suscetível à ruptura ¹⁸.

Como a solução está rica em cátions de metais alcalinos, estes tendem a formar ligações do tipo Si–O–Na⁺, neutralizando os ânions antes formados e dificultando a reversibilidade da reação. Os complexos Si–O–Na⁺ são estáveis em meio alcalinos, criando condições propícias para transporte e desenvolvimento das estruturas formadas, além de facilitar o seu desenvolvimento em meios maiores ¹⁸.

As hidroxilas presentes na solução têm o mesmo papel perante as ligações Al–O–Si, sendo que após a alteração da valência dos átomos de alumínio, estes

necessitam das ligações com cátions alcalinos para manter a estabilidade eletrônica, formando complexos como $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ou $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, dependendo do pH no meio ¹⁵³.

b) Segundo estágio: coagulação – condensação

Na segunda etapa, com o aumento gradativo dos produtos desagregados, inicia-se a coagulação dos complexos gerados na primeira etapa, formando uma estrutura coagulada, ocorrendo a policondensação ¹³³. A taxa de policondensação é determinada pelo estado dos íons dissolvidos e sua concentração, assim como pela existência ou não das condições necessárias para a precipitação do gel ¹³³. Portanto, a condensação do ácido silícico é favorecida em valores de pH nos quais o ácido é ligeiramente dissociado ou em um estado molecular ¹³³. Para situações em que o pH seja maior do que 7,0, por exemplo, a desagregação da ligação Si-O-Si dá origem a complexos hidroxilados do tipo $\text{Si}(\text{OH})_4^-$.

Os tetraedros de Al e Si promovem as suas ligações em forma de anéis (Etapa 3), sendo que cada estrutura apresenta quatro tetraedros secundários ¹³³. Neste momento, os cátions dos metais alcalinos ligam-se na estrutura para adquirir a sua neutralidade elétrica, sendo localizados nas áreas intersticiais da estrutura formada ¹³³.

Os produtos desta reação intermediária podem ser caracterizados com um gel incipiente (proporção Si:Al $\approx$ 1), sendo que ocorre um grande teor de alumínio nesta etapa, pela grande proporção de íons Al^{3+} no meio alcalino nas primeiras horas do processo ¹³³. Essa concentração mais alta, por sua vez, pode ser atribuída à dissolução mais rápida do alumínio que o silício, uma vez que as ligações Al-O são mais fracas e, portanto, mais facilmente quebradas do que as ligações Si-O ^{148,154,155}.

A coexistência de partículas dos precursores iniciais, em conjunto com as micropartículas resultantes da condensação, favorece a precipitação dos núcleos formados ¹³³. A composição mineral da fase inicial, a natureza do componente alcalino e as condições de endurecimento determinam a composição qualitativa e quantitativa dos possíveis produtos cristalizados a serem formados ¹⁸.

c) Terceiro estágio: condensação – cristalização

As menores moléculas se aglutinam para formar moléculas maiores que precipitam como um gel, sendo possível observar neste um arranjo ordenado de curto alcance (precipitação de polímero) ¹³³. Os tetraedros Si [SiO₄] e Al [AlO₄] inicialmente se unem para formar anéis que apresentam quatro unidades tetraédricas secundárias (geralmente alternando alumínio e silício), isto é, unidades secundárias de construção do tipo S⁴ com predominância de unidades de Q⁴ (4Al) ^{1133,148,156}.

Com o avanço da dissolução dos materiais precursores, os grupos Si–O vão se tornando mais presentes na solução, fazendo com que o gel inicial rico em Al seja substituído por um segundo gel rico em Si, com relação Si:Al próximo a 2 (etapa 4) ¹³³. Estudos demonstram que as estruturas levemente condensadas (Q⁴ (4Al)) diminuem, enquanto a intensidade dos sinais associados à presença de estruturas intimamente condensadas (Q⁴ (3Al) e Q⁴ (2Al)) cresce ¹³³. O aumento da razão Si:Al melhora consideravelmente as propriedades mecânicas dos géis de aluminossilicato formados ^{133,148,157}.

Após isto, ocorre a chamada geopolimerização, e o crescimento desta estrutura formada (Etapa 5 e Etapa 6). O processo final é caracterizado como a cura dos geopolímeros, no qual se forma uma rede tridimensional de caráter majoritariamente amorfo ¹³³. Esta ordem tridimensional existe apenas em escala nanométrica, sendo que em escala microestrutural observa-se na verdade um gel amorfo (gel N–A–S–H), com composição química variando levemente dependendo do precursor, do tipo de ativador alcalino usado e das condições de síntese ¹⁴⁸.

Este modelo foi revisado por Duxson ¹⁰⁸, incluindo a água na reação. Os aluminossilicatos amorfos são dissolvidos rapidamente em pH elevado, criando uma solução de aluminossilicato supersaturada. Em soluções concentradas, forma-se um gel N-A-S-H, à medida que os oligômeros na fase aquosa se condensam em redes maiores ¹⁰⁸. A água utilizada durante a dissolução é liberada no processo. Enquanto a água constitui o meio de reação, esta é encontrada dentro dos poros do gel ¹⁰⁸. Esse tipo de estrutura de gel é geralmente chamado de bifásico, sendo as fases o ligante

¹ Os dois tipos de RMN utilizados no estudo de geopolímeros são ²⁹Si MAS NMR e ²⁷Al MAS NMR. O RMN do ²⁹Si fornece uma visão da coordenação da sílica no geopolímero. Locais tetraédricos dentro de espécies de silicatos são indicados como Qⁿ, onde n é o número de ligações a outros locais tetraédricos; portanto, um monômero de silicato Si(OH)₄ é indicado como Q⁰ e um local totalmente coordenado é Q⁴.

de aluminossilicato e a água ¹⁰⁸. Esses processos de reorganização estrutural determinam a composição final do gel N–A–S–H, bem como da microestrutura do geopolímero, sendo estes dois fatores preponderantes para as propriedades físicas dos materiais resultantes ¹⁰⁸.

Segundo Davidovits ¹⁸, a fonte utilizada de aluminossilicatos tende a formar oligômeros diferentes (Quadro 1).

Quadro 1 – Diferentes oligômeros formados pela variação dos precursores formados por aluminossilicatos.

-Si-O-Si-O-	siloxo, poli(siloxo)
-Si-O-Al-O-	sialato, poli(sialato)
-Si-O-Al-O-Si-O-	sialato-siloxo, poli(sialato-siloxo)
-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-	sialato-disiloxo, poli(sialato-disiloxo)
-P-O-P-O-	fosfato, poli(fosfato)
-P-O-Si-O-P-O-	fosfo-siloxo, poli(fosfo-siloxo)
-P-O-Si-O-Al-O-P-O-	fosfo-sialato, poli(fosfo-sialato)
-Al-O-P-O-	fosfo, poli(alumino-fosfo)
-Fe-O-Si-O-Al-O-Si-O-	ferro-sialato, poli(ferro-sialato)

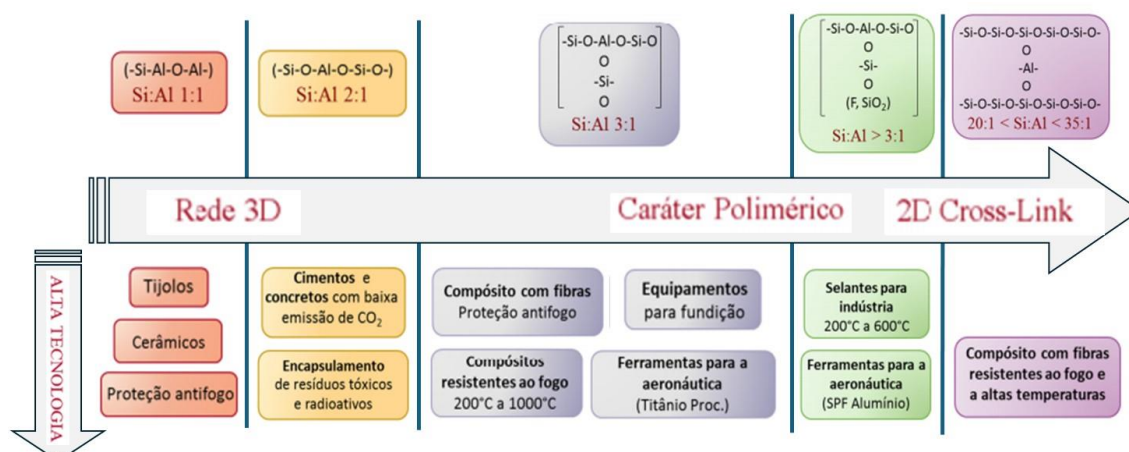
Fonte: Adaptado de Davidovits 19.

As diferentes estruturas dos oligômeros formadas também apresentam características distintas para o produto formado ^{18,108}. A razão entre Si:Al dos materiais precursores é preponderante para a formação de estruturas distintas, sendo que tal característica deve ser levada em conta para as características que se procura nas peças acabadas ^{18,108}.

Para Davidovits ¹⁸, é importante não apenas a proporção dos precursores aluminatos e silicatos, mas também a sua reatividade na presença de ativadores alcalinos, sendo essencial conhecer a estrutura cristalina dos óxidos citados. Pode-se citar a dissolução dos silicatos, que, quando apresentam a forma cristalina do quartzo, têm uma maior dificuldade para a dissolução inicial. As estruturas vítreas amorfas, por outro lado, têm maior facilidade de dissolução devido à falta de ordenação em longo alcance da estrutura atômica e ao desbalanceamento de cargas ^{18,26,108}.

A Figura 17 demonstra algumas utilizações dos geopolímeros em relação a proporção de silício e alumínio em sua composição.

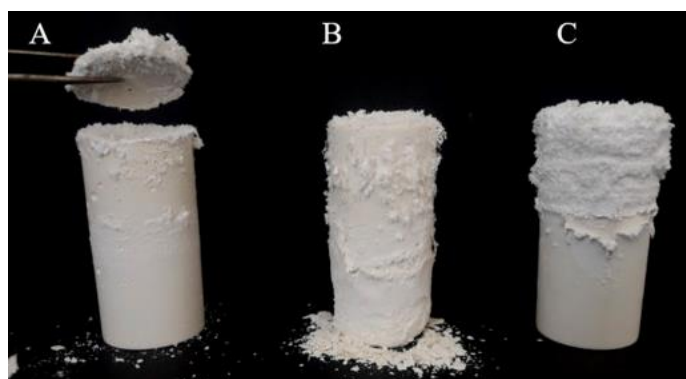
Figura 17 - Aplicações dos geopolímeros em relação a proporção Si:Al



Fonte: Adaptado de Davidovits ¹⁰⁶.

Davidovits ¹⁸ propôs que o fracionamento dos precursores e ativadores deve ser feito de forma balanceada, visto que, quando a sequência de mistura apresenta sobra de íons, estes podem migrar para a superfície das peças formadas e dar origem a novas fases indesejáveis. As eflorescências são resultado da lixiviação de álcalis livres presentes na estrutura dos poros quando em contato com a água ¹⁸. Esses álcalis lixiviados reagem com o ácido carbônico (formado pela dissolução do dióxido de carbono atmosférico), formando sais alcalinos que cristalizam na superfície do geopolímero ^{158–162}. A Figura 18 apresenta este processo de deterioração de geopolímeros pela ocorrência de eflorescências posteriores a sua conformação e processo de cura inicial.

Figura 18 - Deterioração pela formação de eflorescências em amostras de geopolímeros à base de NaOH.



Fonte: Adaptado de Longui *et al.* ¹⁵⁸.

Quando se utiliza metacaulim como precursor, o seu método de produção (Na, K)-PSS, em que PSS significa polissialato-siloxo, compreende a preparação de uma mistura de água com os materiais aluminossilicatos e ativadores alcalinos, sendo que a composição da mistura, em termos de razão molar dos óxidos, deve estar dentro dos limites apresentados na Tabela 1 segundo Davidovits ¹⁸.

Tabela 1 – Proporções dos mols dos óxidos da mistura dos material constituintes.

(Na ₂ O, K ₂ O) / SiO ₂	0,20 a 0,28
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	3,50 a 4,50
H ₂ O / Na ₂ O, K ₂ O	15,00 a 17,50
(Na ₂ O, K ₂ O) / Al ₂ O ₃	0,80 a 1,20

Fonte: Adaptado de Davidovits ¹⁸.

As implicações do não atendimento destes parâmetros podem ser a não utilização dos precursores ou ativadores totalmente para a formação de redes poliméricas, podendo acarretar desde baixas resistências mecânicas até a lixiviação de componentes na superfície das peças conformadas, como já apresentado anteriormente ¹⁰⁷.

2.3 CIMENTOS GEOPOLIMÉRICOS E AS REAÇÕES ÁLCALI-AGREGADO

O estudo de cimentos álcali-ativados e seus conceitos pode trazer novas perspectivas quanto às reações observadas nos concretos de cimento Portland. Tal afirmação é a base desta investigação, sendo que, hipoteticamente, podem ser formadas cadeias geopoliméricas mesmo em concretos e argamassas de cimento Portland, se houverem condições favoráveis. Os álcalis têm um papel fundamental na degradação dos minerais reativos quando se utiliza o cimento Portland como ligante, sendo estes os promotores das manifestações encontradas em estruturas acometidas pela RAA, como já relatado extensamente no presente estudo.

É importante destacar que, para os concretos estruturais de cimento Portland, a alcalinidade (essencialmente sódio e/ou potássio) é indispensável para a passivação das armaduras e sua inércia química dentro da massa de concreto. Portanto, não é uma alternativa eliminar esses álcalis na fabricação desse tipo de cimento, seja por esse motivo ou pela sua forma de produção. Nesse sentido, uma das hipóteses deste estudo é que o aumento controlado da alcalinidade em concretos poderia ser benéfico,

desde que não ocorresse RAA em seus agregados, assim como não existisse a exsudação de álcalis livres.

Os estudos sobre adições minerais para o controle da RAA já são realizados há várias décadas, podendo-se citar alguns trabalhos precursores, como o estudo de Mehta ¹⁶³, o qual promoveu a utilização de pozolanas alcalinas naturais (aluminossilicatos de sódio ou potássio) em concretos. Essas pozolanas apresentaram um efeito benéfico de redução das expansões causadas pela RAA, mesmo em cimentos com altos teores de álcalis. Da mesma forma, Sersale e Prigione ¹⁶⁴ concluíram que, ao adicionar alguns agregados contendo fases zeólitas, é possível eliminar a ocorrência das reações álcali-agregado. Neste caso, é importante destacar que os geopolímeros muitas vezes podem formar zeólitas em sua microestrutura.

Portella *et al* ¹⁶⁵ concluíram que o uso de plasma DC pulsado para o recobrimento de agregado reativo com alumínio, titânio e ferro mitigou a reação álcali-agregado. Após o recobrimento dos agregados, os mesmos foram submetidos ao ensaio acelerado para verificação da RAA, sendo que os mesmos foram caracterizados por técnicas analíticas como a microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo, microsonda de energia dispersiva de raios X, difração de retroespalhamento de elétrons, Raman e a expansão resultante no método de barra de argamassa acelerada modificada.

Talling e Brandstetr ¹⁶⁶ e Metso ¹⁶⁷ apresentaram em seus trabalhos que, em concretos fabricados com a utilização de escórias de alto-forno, a RAA foi reduzida pelo processo de geopolimerização destes. Apesar do alto teor alcalino das misturas, não se verificam quaisquer sinais de expansão.

Vários estudos recentes apontam a utilização de algumas adições minerais e pozolânicas em concretos e argamassas de cimento Portland, buscando a melhoria de características inerentes à RAA ¹⁶⁸⁻¹⁸⁰. Zapala-slaweta ¹⁷² estudaram a utilização de meta-haloisita para o controle da reação entre álcalis e um agregado silicoso reativo, sendo que o alumínio interagiu com a sílica produzindo aluminossilicato na superfície do agregado reativo, contribuindo assim para a inibição do RAA ¹⁷².

Zapala-slaweta ¹⁷³ estudaram a reação pozolânica da cinza do bagaço da cana-de-açúcar e seu papel no controle da RAA, sendo que foi possível observar a diminuição da expansão de barras de argamassa com a adição da cinza estudada. Neste estudo, observou-se a capacidade da cinza em adsorver álcalis em suas reações, características típicas da formação de polimerizações entre Si e Al ¹⁷³.

Guilante *et al.*¹⁷¹ estudaram a adição de pozolanas em argamassas como cinza de casca de arroz e resíduos de tijolos de argila. A argila calcinada mostrou-se eficaz no controle da RAA, sendo que isto ocorreu principalmente pelo teor de alumínio e silício na composição do material. Já a adição de cinza de casca de arroz proporcionou aumento nas expansões das barras estudadas, sendo que os autores concluíram que isso ocorreu devido a adição ser composta basicamente por sílica, passível do desenvolvimento da RAA.

Mahyar, Erdoğan e Tokyay¹⁷⁰ desenvolveram um modelo de índice químico para estimar a eficiência de mitigação da reação álcali-sílica com escórias e pozolanas naturais, estudando 11 adições e dois tipos diferentes de cimento. No estudo, as cinzas volantes com alto teor de CaO e SO₃, causaram aumento da expansão em teores de substituição inferiores a 10% e 20%¹⁷⁰. Os teores totais ponderados de CaO e SiO₂ nas misturas de cimento e adições, foram relacionados à expansão pela RAA nas argamassas¹⁷⁰. Aumentando a proporção de CaO, aumentou-se também a expansão causada pela RAA das argamassas. Aumentando o teor de SiO₂, as expansões causadas pela RAA das argamassas tenderam a diminuir. Aumentando Al₂O₃, também foi possível identificar a redução da expansão, mas tendo efeito menos significativo¹⁷⁰.

Menéndez *et al.*¹⁶⁸ estudaram diferentes adições pozolânicas para prevenir a reação álcali-sílica promovida por agregados com diferentes taxas de reação. Além da relação com resistências mecânicas e níveis de reatividade dos agregados, o estudo destaca que diminuindo a razão Ca/Si, a expansão devida à RAA é reduzida, pois há menos dissolução da sílica. Isso se deve à menor disponibilidade de cálcio para aumentar a dissolução da sílica e à maior quantidade de alumínio disponível para impedir a mencionada dissolução¹⁶⁸.

Chopperla *et al.*¹⁸⁰ estudaram a eficácia de cimentos suplementares juntamente com cimento Portland para mitigar a RAA. Foram utilizados ensaios convencionais e acelerados com barras de argamassa, bem como o ensaio com prisma de concreto para verificar o potencial de mitigação da RAA. De forma geral, este estudo apontou, entre outras conclusões, que quanto maior a pozolanicidade e reatividade dos materiais cimentantes, maior é o poder de mitigação da RAA.

Luo *et al.*¹⁷⁹ estudaram a mitigação da reação álcali-sílica por meio do uso controlado de metacaulim e nitrato de lítio. Foi possível observar reduções nas expansões ocasionadas pela RAA de até 80,2% quando foram utilizados o metacaulim

e o lítio em conjunto, assim como menor absorção de água e uma redução de 87,3% no potencial de expansão da RAA.

Souza *et al.* ¹⁷⁸ promoveram o estudo da utilização de cinzas de madeira como material mitigador da RAA. Foram feitas análises com teores de substituição de cimento de 10%, 20%, 50% e 60%, sendo que foi possível observar redução no potencial reativo dos agregados estudados.

Tapas *et al.* ¹⁷⁴ analisaram a eficácia de adições de escória de alto forno e cinzas volantes para mitigar RAA em sistemas com altos teores alcalinos, avaliados pelo método de solução aquosa nos poros. Os resultados de expansão de barras de argamassa e prismas de concreto demonstram que 25% de cinza volante e 50% de escória são suficientes para mitigar a RAA, mesmo com cimentos com teor alcalino elevado ¹⁷⁴. Tapas *et al.* ¹⁷⁵ chegou em conclusão similar utilizando pós de agregados moídos para a mitigação da RAA.

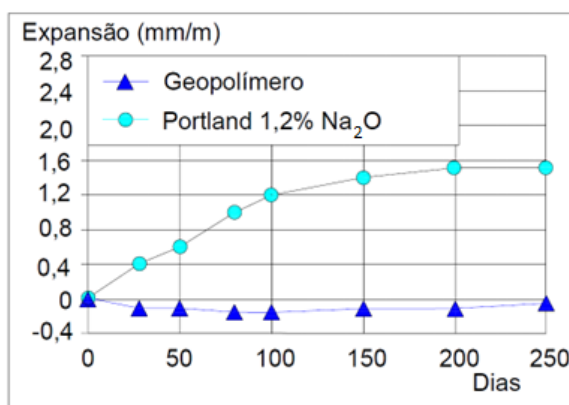
Yang, Poon e Cui ¹⁷⁶ estudaram a mitigação da RAA com o uso de perlita expandida e folhelho expandido, em argamassas ativadas por álcalis e compostas por cimento Portland. Foi comprovado que a perlita reduziu a RAA nas argamassas estudadas com cimento Portland, enquanto nas argamassas ativadas alcalinamente o comportamento foi contrário, no qual a perlita apresentou a formação de gel característico da RAA ¹⁷⁶.

Chihaoui *et al.* ¹⁷⁷ estudaram a eficiência de pozolanas naturais e perlitas naturais no controle da reação álcali-sílica em materiais cimentícios. Em proporções de substituição de cimento Portland de 10% e 20%, foi observado que a perlita é mais eficaz no controle da RAA.

Fazendo uma análise aprofundada dos trabalhos apresentados anteriormente, assim como da bibliografia acerca da RAA e adições minerais ativas ou não, fica evidente que a relação entre silício e alumínio das adições ou dos próprios agregados é de suma importância para a mitigação ou não da RAA por meio de adições de forma geral. Destaca-se que a relação Si/Al é também preponderante para a formação de cadeias geopoliméricas características dos geopolímeros, sendo que, provavelmente, esses produtos são formados quando há a adição de pozolanas ou adições reativas em matrizes de cimento Portland. Além disso, a ocorrência de cálcio livre também é importante, lembrando que este é de extrema importância para a ocorrência e disseminação de géis alcalinos na matriz porosa das argamassas.

Davidovits ¹⁸¹ estudou a RAA em argamassas de cimento Portland e geopoliméricas por meio do ensaio acelerado pelo método descrito pela ASTM C227 ¹⁸² (Figura 19). Foi possível observar que mesmo o geopolímero apresentando um teor alcalino de cerca de 10%, este desenvolve expansões inferiores aos corpos de prova confeccionados com o cimento Portland, denotando assim a capacidade deste material em manter as dimensões após a sua cura inicial.

Figura 19 - Reação álcalis-agregado (expansão em mm/m).



Fonte: Adaptado de Davidovits ¹⁸¹.

Fazendo-se uma comparação entre a utilização de três tipos diferentes de agregados reativos aos álcalis em argamassas de cimento Portland e argamassas geopoliméricas à base de cinzas volantes e escória de alto forno, Annapurna *et al.* ¹⁸³ concluíram que, pelos ensaios acelerados em barras de argamassa e ensaios mecânicos de resistência à compressão, as argamassas geopoliméricas apresentam consideráveis reduções nas expansões causadas pela RAA em todos os agregados estudados, demonstrando a capacidade deste material em conter tais ações.

Khan *et al.* ¹⁸⁴ estudaram a ocorrência de RAA em geopolímeros e argamassas de cimento Portland compostas por agregados miúdos de vidro, por meio de ensaios de prisma de concreto. De acordo com os resultados, as expansões de 1 ano do concreto com cimento Portland e escória de alto-forno granulada moída foram 0,21% e 0,13%, respectivamente, excedendo o limite de 0,04% proposto pela ASTM. No entanto, tanto o geopolímero baseado em cinzas volantes quanto o combinado com resíduos de vidro e escória de alto-forno apresentaram expansões de um ano abaixo do limite da ASTM. A investigação microestrutural detalhada revelou uma severa deterioração dos agregados de vidro quando usados em concretos de cimento Portland e geopolímeros com escória de alto forno, devido à formação de gel

expansivo característico da RAA rico em cálcio (Ca). No entanto, os géis formados na interface da pasta de cimento e agregado não eram géis típicos da RAA, uma vez que continham altas razões Al/Si e baixas razões Ca/Si.

Paudel, Yang e Gao ¹⁸⁵ estudaram o nível de pH da solução aquosa nos poros em concreto de geopolímero composto por cinza volante ativada por álcali e seu efeito na RAA de agregados com diferentes conteúdos de silicato. O estudo comparou a ocorrência de RAA em concretos de cimento Portland, observando que estes apresentaram maiores expansões do que os concretos geopoliméricos em testes de um ano. Os valores de pH da solução de poro medidos indicaram que o pH da solução de poro dos geopolímeros é maior no início, mas diminui rapidamente de aproximadamente 14 para 13 após o período inicial de cura, enquanto o pH da solução de poro para o concreto de cimento Portland começa com um valor mais baixo de aproximadamente 13 e aumenta continuamente até valores próximos a 14, levando a intensas reações álcali-sílica. O resultado da espectroscopia FTIR também indicou a presença de uma ligação Si-O-Si, associada ao gel geopolimérico recém-formado e à reação álcali-sílica. As observações relatadas neste estudo sugerem que o geopolímero baseado em cinzas volantes é significativamente menos vulnerável à RAA do que o concreto baseado em cimento Portland.

Yang, Paudel e Asa ¹⁸⁶ conduziram um estudo comparativo por microtomografia computadorizada da estrutura de poros em geopolímero de cinza volante ativado por álcali e um concreto comum devido à reação álcali-sílica. A análise da porosidade e da distribuição do tamanho dos poros mostra que naturalmente o concreto de cimento Portland tem mais poros do que o concreto geopolimérico. Também é possível observar que o volume dos poros aumenta no concreto de cimento Portland aos 90 dias, e as mudanças na forma dos poros também são maiores em comparação com o concreto geopolimérico. Este aumento no tamanho e diminuição no número de poros no concreto de cimento Portland pode ser causado pela fusão dos poros devido à força expansiva exercida através do gel de sílica alcalino, além da formação de produtos característicos da RAA.

Conclui-se, portanto, que existem vários estudos acerca da utilização de adições pozolânicas em argamassas e concretos visando a mitigação da RAA, muitos dos quais se mostram promissores e eficazes devido principalmente à presença de portlandita na matriz cimentícia para a formação de C-S-H. Mesmo assim, ainda existe a possibilidade de formação de outros produtos quando o cimento Portland é

substituído por precursores aluminossilicatos, como o metacaulim. Isso sugere que podem ser formadas cadeias geopoliméricas baseadas em silicatos e aluminatos presentes nesses materiais e nos agregados, reações essas tipicamente observadas nos geopolímeros. Pelos trabalhos apresentados anteriormente, fica evidente a relação entre silício e alumínio na mitigação da RAA em argamassas de cimento Portland, mas a literatura baseia-se majoritariamente nas reações pozolânicas.

Sugere-se que, ao substituir o cimento Portland por um geopolímero ou precursor, ocorre o processo de dissolução da sílica e a aglutinação de cátions de sódio ou potássio, formando uma camada protetora nos agregados reativos, basicamente composta por aluminossilicatos amorfos. Isso impede a continuidade da reação e evita expansões. Esta é a hipótese central deste estudo, que visa promover a avaliação dos produtos formados com a adição de geopolímeros em argamassas de cimento Portland, com o objetivo de aumentar o conhecimento sobre essa reação e verificar experimentalmente a formação de compostos que mitiguem os efeitos deletérios da RAA em agregados reativos.

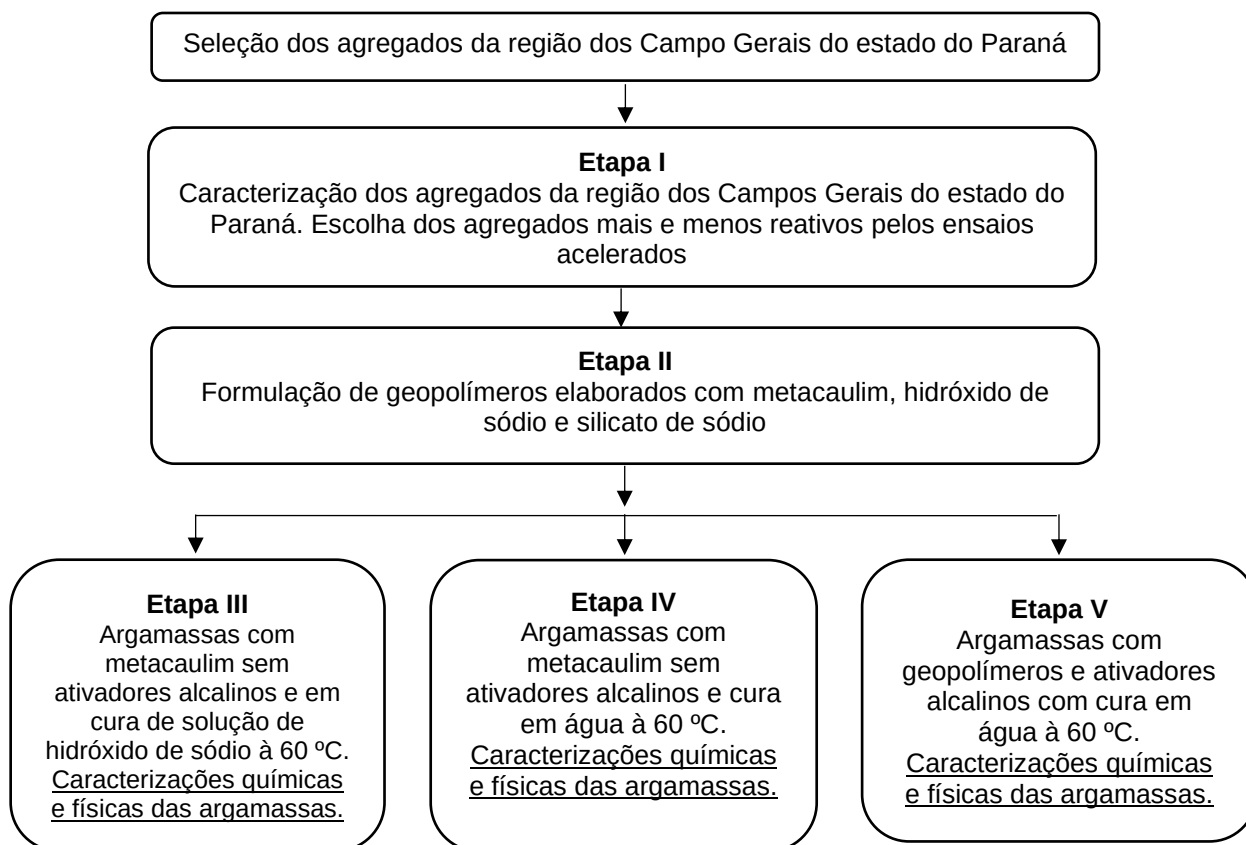
3 METODOLOGIA

A metodologia desenvolvida para este trabalho buscou a investigação e análise do controle das reações expansivas em argamassas de cimento Portland pela ocorrência da reação álcali-agregado, por meio da substituição controlada do cimento Portland por metacaulim e geopolímeros. Neste capítulo, estão apresentadas as variáveis de estudo, a caracterização dos materiais utilizados, os ensaios e os métodos empregados para a obtenção dos resultados.

3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para a pesquisa do controle da RAA por meio da utilização conjunta de cimento Portland, metacaulim e geopolímeros, o planejamento experimental foi dividido em 5 etapas distintas, visando o atendimento aos objetivos geral e específicos. Na Figura 20 é apresentado o planejamento experimental.

Figura 20 - Etapas do planejamento experimental.

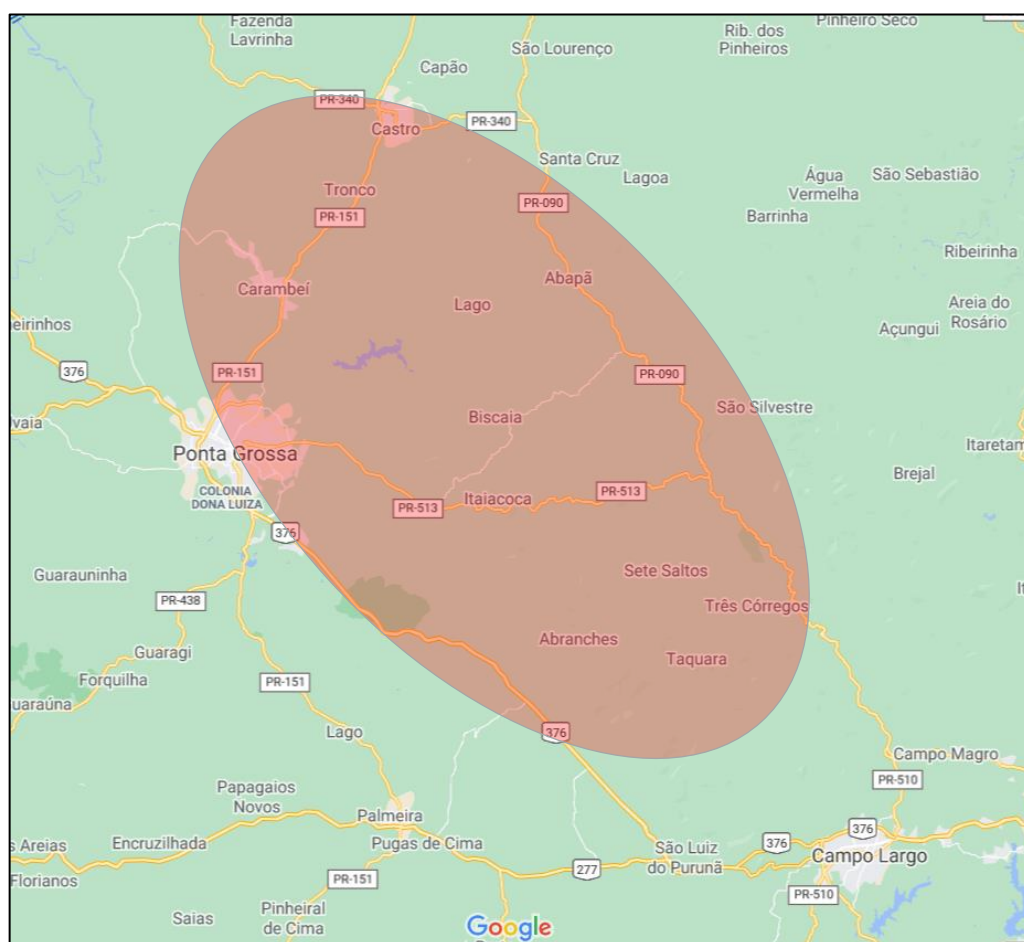


A seguir estão apresentadas as etapas propostas para este estudo.

3.1.1 Etapa I – Caracterização dos agregados da região dos Campos Gerais do estado do Paraná

Como o intuito deste trabalho é analisar a utilização de agregados naturais, foram coletados 7 (sete) agregados distintos da região dos Campos Gerais. Os agregados foram catalogados em ordem alfabética de A a G. A Figura 21 demonstra a área de onde foram coletados os agregados de pedreiras distintas, sendo quatro destes obtidos do município de Carambeí, um no município de Balsa Nova, um no município de Castro e um coletado do leito do Rio Tibagi na cidade de Ponta Grossa.

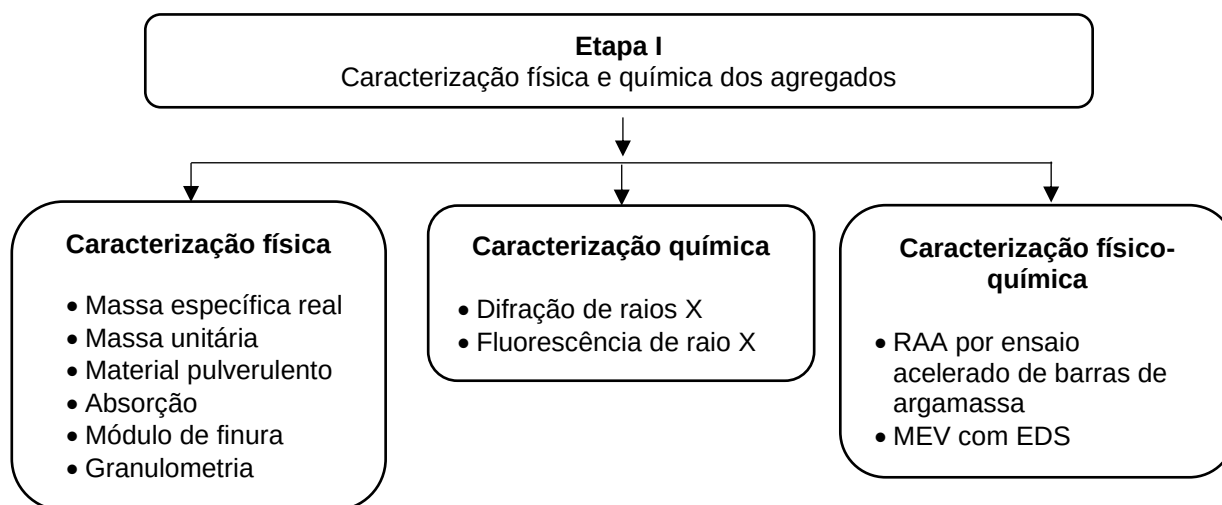
Figura 21 - Área de influência das pedreiras estudadas.



Fonte: O autor.

Na Figura 22 está apresentado um fluxograma dos ensaios realizados nesta etapa.

Figura 22 - Ensaio realizados na Etapa I



O objetivo principal desta etapa foi a catalogação dos agregados da região de estudo e verificação da reatividade destes frente aos álcalis. As análises destes agregados foram pautadas principalmente pelas normas de ensaio acelerado para identificação de RAA ^{187,188}, destacando-se que todos os 7 agregados foram caracterizados tanto fisicamente quanto quimicamente. Após a catalogação das reatividades, foram escolhidos dois agregados para a continuidade das análises, sendo estes o agregado mais e o menos reativo.

Neste estudo utilizou-se o cimento Portland Maxifort CPII-F-32. A composição química do cimento por fluorescência de raio X está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Caracterização química do cimento por fluorescência de raios X.

Perda ao fogo	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SrO	P ₂ O ₅
4,78	69,21	14,90	4,67	3,83	3,36	2,55	0,84	0,30	0,20	0,14

Fonte: o Autor.

Os agregados miúdos foram analisados por meio da caracterização física ¹⁸⁹, absorção do agregado ¹⁹⁰, determinação da porcentagem de material pulverulento ¹⁹¹, determinação da massa unitária ¹⁹², massa específica real ¹⁹⁰, distribuição granulométrica e módulo de finura ¹⁹³.

A fluorescência de raio X (FRX) foi utilizada para a caracterização química dos agregados. O equipamento utilizado foi o SHIMADZU EDX 700. As amostras foram

conformadas em pastilhas cilíndricas (32 mm de diâmetro e 4 mm de espessura) obtidas por meio de prensagem do material passante em peneira de malha nº 200. Para análise das fases cristalinas dos materiais, foram realizados ensaios de difração de raio X (DRX), utilizando um difratômetro Rigaku Ultima IV. Os dados obtidos foram analisados com base nas informações disponíveis no *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). O equipamento de difração foi operado sobre as seguintes condições: 2-theta inicial igual à 5,0°, 2-theta inicial final à 120,0°, tempo de contagem de 0,5 segundos e largura de passo igual à 0,02°.

Para a moldagem das barras de argamassa utilizou-se a metodologia da ASTM C227¹⁹⁴, a qual apresenta o traço 1:2,25:0,47. Os agregados foram peneirados visando enquadrá-los nas faixas granulométricas exigidas pela norma. Foram moldadas quatro barras por agregado estudado, e a solução para cura acelerada foi produzida com 40 gramas de hidróxido de sódio (PA) para cada litro de água. Os resultados destes ensaios também foram comparados com os limites estabelecidos pela NBR 15577¹⁹⁵.

Após a medida inicial, as barras foram acondicionadas em uma solução de hidróxido de sódio mantida a 80 °C (± 1 °C), sendo realizadas leituras periódicas a cada 2 dias até completarem 60 dias de idade. As medidas até os 60 dias visaram a análise dos efeitos da alta alcalinidade da solução quando em contato prolongado com os agregados, para verificar o comportamento das expansões. Essas medições permitiram uma maior precisão na avaliação das variações dimensionais das barras. Foi utilizado um relógio comparador apropriado para este ensaio, com resolução de 0,001 mm.

A ASTM C227¹⁹⁴ apresenta os limites de expansões das barras de argamassa, sendo estes:

- **Inóculo** - expansão inferior a 0,10% aos 16 dias;
- **Inóculo e/ou inerte** - expansão entre 0,10% e 0,20% aos 16 dias;
- **Potencial deletério** - expansão com valores maiores que 0,20% aos 16 dias;

Segundo a NBR 15577¹⁹⁵, a expansão máxima aos 16 dias em solução de hidróxido de sódio 80° (± 1) °C deve ser 0,1%.

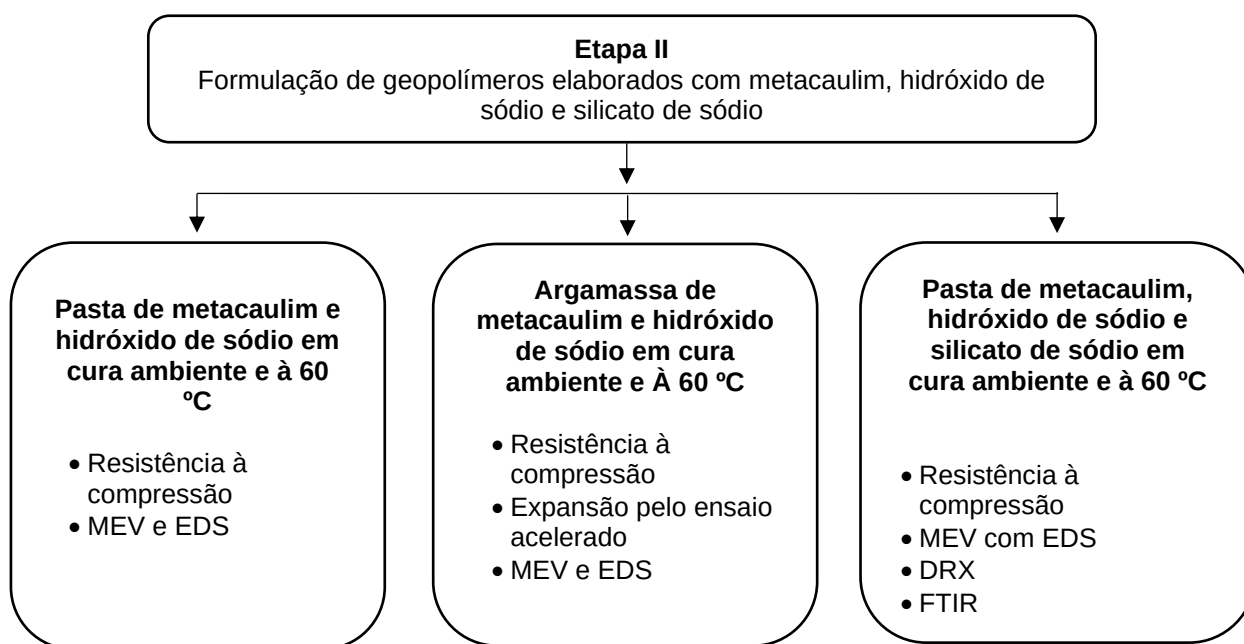
Após 60 dias de cura acelerada, as argamassas foram submetidas à caracterização por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com a utilização de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) para análise qualitativa. O objetivo foi identificar as características microestruturais e químicas de cristais e compostos presentes. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura FEG SEM modelo Tescan Mira 3, com detectores de elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE) e microsonda analítica de raios X Oxford X-Maxn 50 (EDS). As amostras foram metalizadas com ouro por meio de equipamento de plasma antes da análise.

3.1.2 Etapa II – Formulação dos geopolímeros a serem utilizados

Nesta etapa foi elaborado o traço dos geopolímeros a serem utilizados no restante da pesquisa, assim como foi realizada a sua caracterização. Utilizou-se as metodologias apresentadas principalmente pelo pesquisador Joseph Davidovits ^{18,106,107,117,135,181,196,197}.

A Figura 23 apresenta os ensaios realizados na Etapa II desta pesquisa.

Figura 23 - Ensaios realizados na Etapa II



Optou-se, neste caso, por uma das formulações mais simples relatadas na bibliografia, sendo esta baseada principalmente na formação de estruturas

poliméricas entre alumínio e silício (Al:Si) nas proporções de 1:2, respectivamente. A escolha por esta composição para os geopolímeros buscou a máxima utilização das parcelas reativas dos agregados baseadas principalmente em sílica.

Na sequência serão apresentados os ensaios e análises realizadas em cada uma das subetapas propostas.

- **Pasta de metacaulim e hidróxido de sódio em cura ambiente e à 60 °C**

Como fonte de alumina e sílica para produção do geopolímero foi utilizado o Metacaulim HP Ultra da empresa Metacaulim do Brasil. Para ativação alcalina foi utilizado o hidróxido de sódio P.A (NaOH) em pérolas da empresa Êxodo Científica, apresentando 96% a 98 % de pureza. Além disso, como correção dos precursores utilizou-se silicato de sódio P.A nas proporções de Na₂O em 18% e SiO₂ em 63%. As formas de cura empregadas na formulação dos geopolímeros e nas demais etapas foram a cura ambiente e cura térmica em estufa à 60 °C. A Tabela 3 apresenta a composição química do metacaulim utilizado.

Tabela 3 - Composição química do metacaulim (Metacaulim do Brasil).

Propriedades físico-químicas	Valores típicos	Valores limites (NBR 15.894)
SiO₂	57,0%	44,0% a 65,0%
Al₂O₃	34,0%	32,0% a 46,0%
CaO + MgO	< 0,1%	< 1,5%
SO₃	< 0,1%	< 1,0%
Na₂O	< 0,1%	< 0,5%
Eq. alcalino Na₂O	< 1,5%	< 1,5%
Fe₂O₃	2,0%	-
TiO₂	1,5%	-
Umidade	0,5%	< 2,0%
Perda ao fogo	3,0%	< 4,0%
Resíduo #325	6,0%	< 10,0%
Desempenho com cimento (7 dias)	115,0%	> 105,0%
Atividade pozolânica chapelle	880 mg Ca(OH) ₂ /g	> 750 mg Ca(OH) ₂ /g
Área específica BET	230.000 cm ² /g	150.000 cm ² /g
Massa específica	2,6 kg/dm ³	-

Fonte: Metacaulim do Brasil (2023).

Para a obtenção da solução alcalina a ser utilizadas nas análises, foi realizada a dissolução do hidróxido de sódio PA em água. Considerando que 1 mol/l de hidróxido de sódio corresponde a 40 g de massa molar, foram preparadas soluções

conforme a Tabela 4. A escolha das três molaridades se deu pelas recomendações da bibliografia.

Tabela 4 – Soluções alcalinas diferidas pelas molaridades estudadas.

Soluções (mol/l)	8 mol	12 mol	16 mol
Água (g)	1000	1000	1000
NaOH (g)	320	480	640
Água / NaOH	3,125	2,083	1,563

Fonte: O autor.

Após a preparação das soluções alcalinas, elas foram deixadas em repouso por 24 horas para estabilização da temperatura, já que a mistura pode ser exotérmica, podendo atingir até 100 °C. Com as soluções preparadas, as pastas geopoliméricas foram misturadas utilizando um misturador mecânico. As proporções dessas misturas estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Proporções das pastas geopoliméricas

Mistura	8 mol	12 mol	16 mol
Metacaulim (g)	4320	4320	4320
Água (g)	2400	2400	2400
NaOH (g)	768	1152	1536
NaOH / MK	0,18	0,27	0,36
Água / NaOH	3,13	2,08	1,56

Fonte: O autor

A moldagem das pastas geopoliméricas se deu de forma mecânica, sendo utilizados moldes cilíndricos com 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura para a produção dos corpos de prova. As argamassas foram moldadas em 4 camadas de 30 golpes cada, conforme as recomendações normativas para argamassas de cimento Portland conforme NBR 7215 ¹⁹⁸, sendo que foram tomados todos os cuidados para que não fossem gerados vazios no interior dos corpos de prova.

Para as análises de resistências mecânicas à compressão axial foram moldados 5 corpos de prova cilíndricos de pasta para cada traço. Os corpos de prova foram curados em temperatura ambiente e à 65 °C, e ensaiados aos 28 dias. Como foram realizadas duas formas de cura e três molaridades distintas de soluções ativadoras, ao total foram moldados 30 corpos de prova cilíndricos para as análises de resistências mecânicas.

Para a análise estatística dos dados de resistências mecânicas, foi utilizado o Teste de Tukey com 5% de probabilidade de erro. A análise foi realizada utilizando a calculadora ANOVA unidirecional com teste Tukey, desenvolvida por Navendu Vasavada (2016).

Após os 28 dias de cura, as argamassas foram caracterizadas meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com a utilização de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) para análise qualitativa. Para as análises foi utilizado o mesmo equipamento e mesma metodologia já descrita na Etapa I.

Quanto às temperaturas de controle, os corpos de prova foram mantidos em duas situações distintas: em cura ambiente dentro do próprio laboratório e em cura em estufa à 60 °C. A cura em temperatura ambiente teve como objetivo observar a formação de geopolímeros em situações normais de aplicação na construção civil, sem a utilização de estufas ou elevação forçada de temperatura, sendo esta uma das premissas deste trabalho. Quanto a cura à 60 °C, objetivou-se a ocorrência da cristalização inicial dos geopolímeros pelo aumento da cinética das reações. Essa temperatura foi escolhida devido ao limite de utilização com o cimento Portland, uma vez que em temperaturas superiores pode ocorrer a instabilidade da etringita.

Quanto ao aumento da temperatura dos produtos à base de cimento Portland durante a sua cura, seja por elevação do calor de hidratação ou tratamentos térmicos, podem ocorrer alterações nos produtos formados. Neste sentido, Höhlig *et al.*¹⁹⁹ concluíram que, quando as temperaturas ultrapassam 65 °C durante a cura inicial, a etringita se decompõe na matriz cimentícia, aumentando a quantidade de gipsita e monossulfato que migram para poros e vazios, assim como para a zona de transição. Tal ocorrência pode propiciar a formação de etringita tardia, gerando pressões internas na matriz e consequentemente promovendo fissurações e perda de propriedades mecânicas. Desta forma, temperaturas superiores à 60 °C foram evitadas neste estudo.

Este estudo, com variações de temperatura, teve como objetivo principal observar a transição da estrutura amorfa para cristalina. Duxson *et al.*¹⁰⁸ indicam que essa transição pode ocorrer em temperaturas superiores a 70°C. Neste estudo, sugere-se que algumas características químicas e físicas podem influenciar nos atributos desejáveis dos geopolímeros, tais como o tempo e a temperatura de cura, a fonte de aluminossilicato dos precursores, bem como a concentração e o tipo de solução alcalina. O mesmo autor ainda indica que o processamento dos geopolímeros

pode influenciar na cristalinidade de redes de pequeno alcance, sendo que, em grande parte, os geopolímeros tendem a apresentar estruturas amorfas ¹⁰⁸.

Outro fator importante para a escolha do tratamento térmico foi a grande influência da temperatura no ganho de resistência mecânica, conforme demonstrado por diversos autores ^{26,108,154,200}. Neste sentido, Palomo *et al.* ¹⁵⁴ demonstraram que ao aumentar a temperatura de cura de 45°C para 65°C, é possível observar um aumento de cinco vezes nas resistências em geopolímeros à base de cinzas volantes, e ao aumentar para 85°C, chega-se a um incremento de dez vezes o valor inicial das resistências.

- **Argamassa de metacaulim e hidróxido de sódio**

Para a formulação das argamassas geopoliméricas foram utilizadas apenas as soluções de 8 mol e 12 mol, assim como os agregados menos reativo e mais reativo obtidos na Etapa I. Na Tabela 6 estão dispostas as relações utilizadas para os traços das argamassas geopoliméricas, sendo que estas foram dosadas de acordo com as recomendações da bibliografia ^{18,25,107,181}.

Tabela 6 – Relações das argamassas geopolimérica

Mistura	8 mol	12 mol
Metacaulim (g)	1620	1620
Água (g)	2000	2000
NaOH (g)	640	960
Agregado	3645	3645

Fonte: O autor.

Foram moldadas 4 barras de argamassa para cada molaridade e ambos os agregados (menos reativo e mais reativo), totalizando 16 barras. As barras de geopolímeros foram desmoldadas um dia após a data da moldagem e, em seguida, foram submetidas a uma cura úmida a 80°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) durante 24 horas. Após esta etapa, foram realizadas as primeiras leituras do comprimento das barras utilizando-se um relógio comparador apropriado e calibrado para esta finalidade. As barras foram ensaiadas conforme a NBR 15577 ¹⁹⁵, seguindo o mesmo padrão dos ensaios da Etapa I deste trabalho. Para análise de outliers, foi utilizado o Teste de Thompson Tau

Modificado, com o número de interações necessárias para que os conjuntos de dados não apresentassem mais *outliers*.

Foram moldados 5 corpos de prova cilíndricos de argamassa, com 10 cm de altura e 5 cm de diâmetro, para cada traço analisado de argamassa geopolimérica, a fim de avaliar sua resistência à compressão axial. Ao todo foram moldados 40 corpos de prova para estas análises, sendo estes mantidos em estufa à 60 °C. Para a análise estatística dos dados de resistências mecânicas, foi utilizado o Teste de Tukey com 5% de probabilidade de erro. A análise foi realizada utilizando a calculadora ANOVA unidirecional com teste Tukey, desenvolvida por Navendu Vasavada (2016).

Após 28 dias de cura, as argamassas dos corpos de prova cilíndricos foram submetidas à caracterização por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com a utilização de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) para análise qualitativa. O objetivo foi identificar as características microestruturais e químicas de cristais e compostos presentes. O equipamento utilizado e as formas de análise foram as mesmas da Etapa I.

- **Pasta de metacaulim, hidróxido de sódio e silicato de sódio**

Nesta etapa foram moldadas pastas geopoliméricas compostas por metacaulim, hidróxido de sódio e silicato de sódio.

Para a obtenção da solução alcalina, foi procedida a dissolução em água do hidróxido de sódio PA. Considerando que 1 mol/l de hidróxido de sódio corresponde a 40 g de massa molar, foram executadas soluções conforme a Tabela 7. A escolha destas molaridades foi baseada nas bibliografias que tratam da geopolimerização com o uso também de silicato de sódio ^{18,25,107,117,135,181,196,197}.

Tabela 7 – Soluções alcalinas

Soluções (mol/l)	10 mol	15 mol
Água (g)	1000	1000
NaOH (g)	400	600
Água / NaOH	2,50	1,66

Fonte: O autor

Para buscar uma composição mais eficaz e alcançar maiores resistências mecânicas, foram idealizados traços com as duas molaridades mencionadas, além de

metacaulim, hidróxido de sódio e silicato de sódio. As proporções dos traços estão apresentadas na Tabela 8, sendo estas empíricas, mas baseadas na literatura 18,25,107,117,135,181,196,197.

Tabela 8 – Proporções das pastas geopoliméricas

Mistura	10 mol	15 mol
Metacaulim (g)	990	990
Água (g)	165	165
NaOH (g)	231	231
Na₂SiO₃ (g)	550	550

Fonte: O autor

Quanto às temperaturas de controle, os corpos de prova foram mantidos em duas situações distintas, em cura ambiente dentro do próprio laboratório e cura em estufa à 60 °C. A cura térmica apresenta grande influência nas características dos geopolímeros. Após a moldagem e cura das pastas, não foram observadas eflorescências na superfície dos corpos de prova, demonstrando que os ativadores foram consumidos por completo nas reações de geopolimerização.

As análises de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas com uso do equipamento Shimadzu / IRPrestige-21. As amostras para a análise foram obtidas pela pulverização dos corpos de prova das análises de resistência mecânica, utilizando o material passante pela peneira de malha nº 200. Os demais ensaios realizados e apresentados na Figura 23 seguiram os mesmos procedimentos apresentados na metodologia da Etapa I.

3.1.3 Etapa III – Análise do controle da RAA por meio da adição de metacaulim sem ativadores alcalinos com cura em solução de hidróxido de sódio à 60 °C

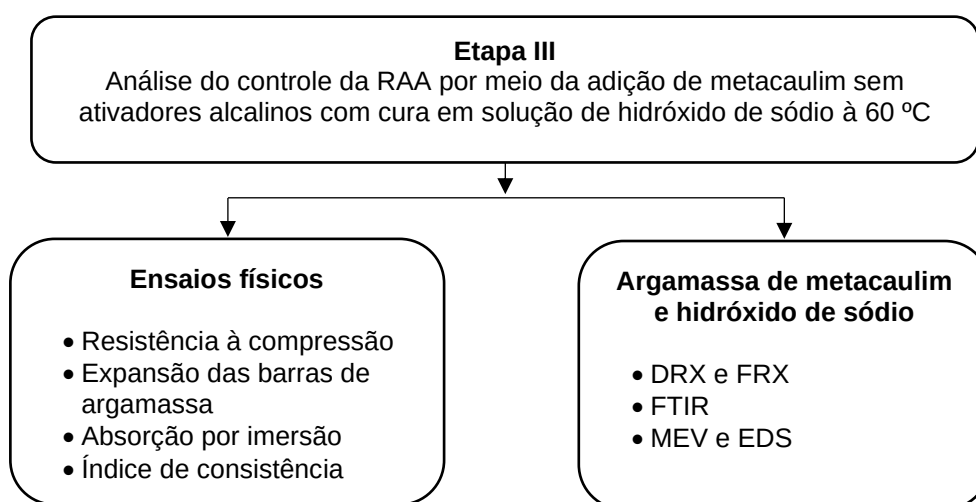
Nesta etapa foram analisadas as interações do metacaulim e seus efeitos também em argamassas de cimento Portland quando curadas em solução alcalina de NaOH mantida à 60 °C. Os ensaios tiveram como objetivo analisar a possibilidade de controle da RAA pela pozolanicidade e potencial de geopolimerização do metacaulim em um meio alcalino.

Nesta etapa assim como nas subseqüentes optou-se por utilizar os agregados comerciais sem qualquer beneficiamento, peneiramento ou lavagem para eliminação

dos finos. Desta forma, as análises puderam ser realizadas nos materiais como estes são geralmente empregados em obras reais.

Foram realizadas substituições de cimento, em volume, por metacaulim nas proporções de 5, 10, 15 e 20% em comparação com o padrão (sem substituição). Foram utilizados dois agregados nesta etapa: o mais reativo e o menos reativo, conforme determinado na Etapa I. O metacaulim utilizado foi o da empresa Metacaulim do Brasil com as características apresentadas na Tabela 3. A Figura 24 apresenta os ensaios realizados nesta etapa de análise.

Figura 24 - Ensaios realizados na Etapa III



No estado fresco das argamassas, foi realizado o ensaio para determinação do índice de consistência médio com o intuito de analisar o estado reológico do material e identificar os efeitos da adição na consistência da mistura. Este ensaio foi realizado de acordo com a NBR 13276 ¹⁹³.

Nesta etapa, foram moldadas barras prismáticas de argamassa conforme as especificações das normativas vigentes, seguindo a NBR 15577 ¹⁹⁵, porém com traço 1:2,25:0,55, visto que o traço da norma se mostrou impraticável devido à trabalhabilidade das argamassas. As argamassas foram confeccionadas seguindo as proporções indicadas nos APÊNDICES C e D. O objetivo deste ensaio foi estudar a interação do metacaulim com a solução alcalina do próprio ensaio proposto pela NBR 15577 ¹⁹⁵. Foi realizado o monitoramento das expansões lineares das amostras imersas por 100 dias em uma solução de hidróxido de sódio (1 mol/L), a uma

temperatura de 60 °C. É importante ressaltar que este período adotado para o monitoramento das barras é superior ao estipulado pela norma (16 dias) para a simulação de um ambiente mais agressivo de cura, potencializando assim o desenvolvimento da reação álcali-agregado.

Para análise de *outliers dos ensaios acelerados*, foi utilizado o Teste Thompson Tau Modificado, com o número de interações necessárias para que os conjuntos de dados não apresentassem mais outliers.

Nas argamassas para os ensaios de resistência e demais análises, foi mantido o traço 1:2,25:0,55. Para cada porcentagem de substituição, foram confeccionadas 3 barras, totalizando 15 barras por agregado. A proporção de 20% foi escolhida como limite, pois em análises empíricas experimentais, a partir desse quantitativo, as argamassas apresentam uma perda significativa de trabalhabilidade, inclusive com dificuldade para moldagem. Tal comportamento está ligado à maior finura e, conseqüentemente, área superficial do metacaulim em comparação ao cimento utilizado. As demais porcentagens foram escolhidas para que pudesse ser observada a evolução das reações em diferentes proporções de substituição.

Também foram moldados 6 corpos de prova de argamassa cilíndricos de 10 cm de altura e 5 cm de diâmetro em cada porcentagem, sendo um total de 30 por agregado, para avaliação de sua resistência à compressão axial e teores de absorção de água por imersão ²⁰¹. Os corpos de prova ficaram em imersão na mesma solução que as barras de argamassas para simular os mesmos efeitos nas diferentes amostras, e foram realizados rompimentos aos 28 dias de idade.

Nos ensaios de resistência mecânica e de absorção foi utilizado o Teste de Tukey com 5% de probabilidade de erro para as análises estatísticas. Foi utilizada a calculadora ANOVA unidirecional com teste Tukey, desenvolvido por Navendu Vasavada (2016).

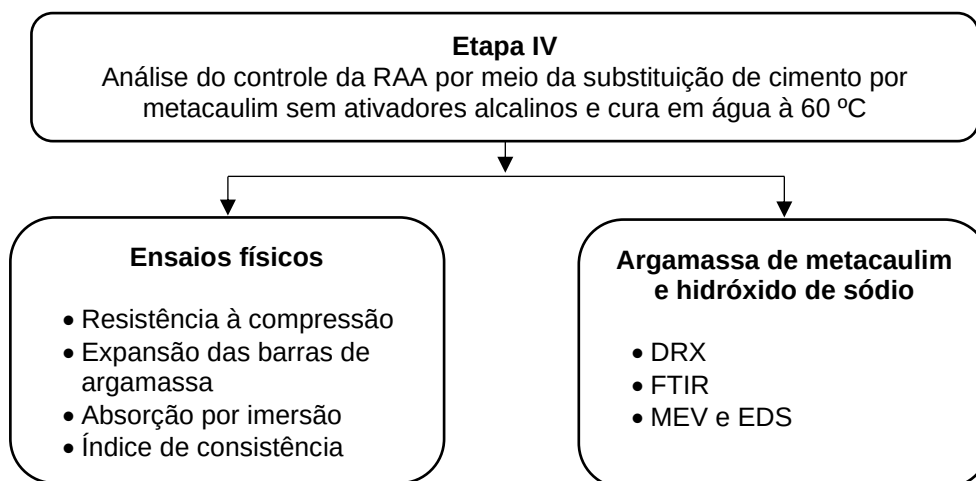
Para a verificação das interações químicas dos constituintes e produtos formados na microestrutura das argamassas, foram então procedidas as caracterizações por microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X e fluorescência de raios X, sendo que a descrição destes já foi apresentada nas etapas anteriores da metodologia. Destaca-se que as análises de FRX serviram, neste momento, para limitar os elementos químicos observados nas amostras, subsidiando as análises de DRX. Foram procedidos também ensaios de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

3.1.4 Etapa IV – Análise do controle da RAA em argamassas de cimento Portland por meio da adição de metacaulim sem ativadores alcalinos com cura em água mantida à 60 °C

Nesta etapa, foram executados os mesmos procedimentos e ensaios apresentados na Etapa III, exceto a forma de cura, a qual ocorreu apenas em água à 60 °C e a substituição de cimento por metacaulim. As argamassas foram confeccionadas seguindo as proporções indicadas nos APÊNDICES C e D. A Figura 25 apresenta os ensaios realizados nesta etapa.

Esta etapa teve por objetivo analisar se é possível ou não ocorrer a geopolimerização com a substituição de cimento por metacaulim, analisando se desta forma apenas a alcalinidade do cimento poderia promover a formação de produtos característicos da geopolimerização quando estes não apresentam ativadores em sua constituição.

Figura 25 - Ensaios realizados na Etapa IV

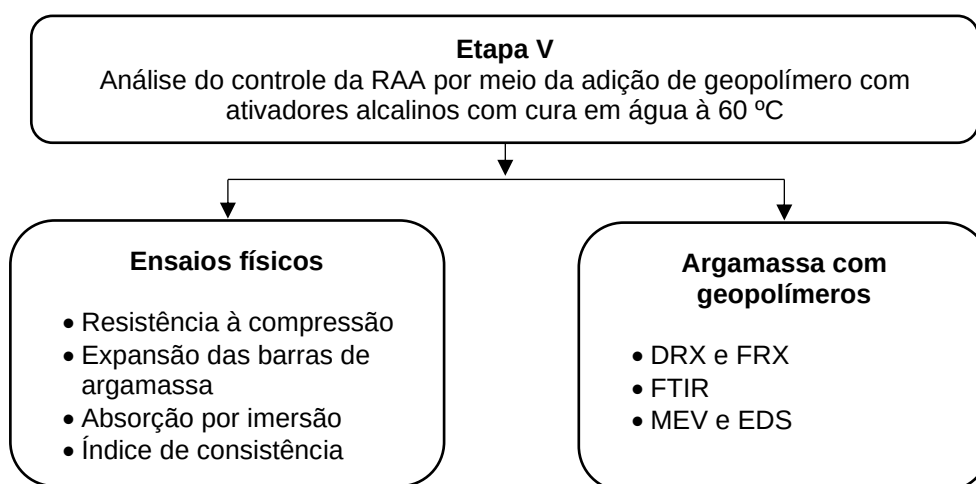


3.1.5 Etapa V – Análise do controle da RAA em argamassas de cimento Portland por meio da adição de geopolímero com ativadores alcalinos e cura em água mantida à 60 °C

Nesta etapa, foram executados os mesmos procedimentos e ensaios apresentados na Etapa III, exceto a substituição de cimento pelo geopolímero final obtido na Etapa II e a forma de cura que passou a ser apenas em água à 60 °C. As

argamassas foram confeccionadas seguindo as proporções indicadas nos APÊNDICES C e D. O geopolímero neste caso foi constituído pelos precursores minerais e pelos ativadores alcalinos conforme Etapa II, promovendo por si só as reações de polimerização necessárias para a sua formação e solidificação. A Figura 26 apresenta os ensaios que foram realizados nesta etapa.

Figura 26 - Ensaios realizados na Etapa V



O principal objetivo desta etapa foi verificar se um geopolímero dosado externamente, quando usado como substituto do cimento Portland em argamassas convencionais, teria a capacidade de formar estruturas capazes de controlar a RAA, sem afetar negativamente as propriedades da argamassa. A cura apenas em água à 60 °C teve como objetivo aumentar a cinética das reações alcalinas, mas sem interferir na formação das reações e cristais formados pelo cimento Portland.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ETAPA I – CARACTERIZAÇÃO DOS AGREGADOS DA REGIÃO DOS CAMPOS GERAIS DO ESTADO DO PARANÁ

Os sete agregados miúdos foram coletados de pedreiras comerciais na região dos Campos Gerais do Estado do Paraná. O único agregado de leito de rio é o G, sendo que os demais foram obtidos de pedreiras pelo processo de britagem. Na Tabela 9 estão apresentados os resultados de caracterização física dos agregados.

Tabela 9 - Resumo das caracterizações físicas dos agregados.

Agregado	Massa específica real (g/cm ³)	Massa unitária (g/cm ³)	% Pulverulento	% Absorção	Modulo de finura
A	2,60	1,43	15,08	2,27	2,55
B	2,59	1,49	13,79	2,16	2,13
C	2,60	1,41	11,46	3,71	2,59
D	2,78	1,48	21,08	1,39	2,20
E	2,51	1,36	12,05	3,86	2,33
F	2,93	1,71	23,65	5,27	2,46
G	2,50	1,63	3,62	0,64	2,58

Fonte: o Autor.

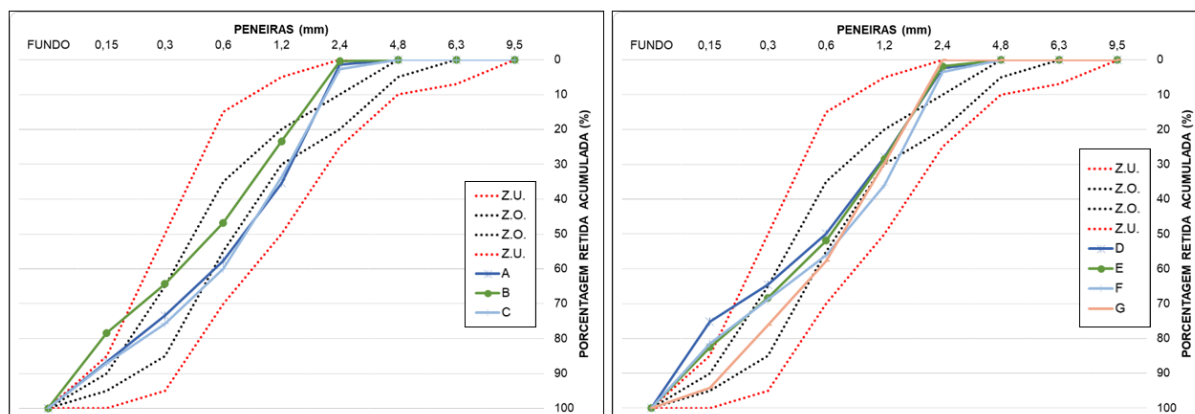
Pelos resultados, é possível observar variação entre os agregados em relação ao módulo de finura, à massa específica real e unitária. Ocorreram variações acentuadas quanto a absorção e quantidade de materiais pulverulentos. É importante destacar que o único agregado proveniente do leito do rio é o G, o que explica a baixa quantidade de finos devido ao processo de lavagem durante sua obtenção. As variações observadas nos demais agregados em relação à quantidade de material pulverulento decorrem dos diferentes processos de britagem utilizados para obtê-los, além das características distintas de cada tipo de rocha, como dureza e resistência.

Outras características físicas analisadas foram as granulometrias dos agregados, as quais foram compiladas em dois gráficos para facilitar o seu entendimento. A Figura 27 apresenta os agregados, em conjunto com as zonas ótimas e utilizáveis definidas pela NBR 7211 ¹⁸⁹.

Todos os agregados estudados apresentaram diâmetro máximo característico de 2,4 mm e se encontram dentro dos limites da zona ótima (Z.O), exceto o agregado

B, que se encontra na zona utilizável inferior (Z.U), conforme determinado pela NBR 17054 ¹⁸⁹.

Figura 27 - Análise granulométrica dos agregados estudados.



Fonte: o Autor.

Para a caracterização química e mineralógica dos agregados, realizaram-se ensaios de difratometria de raios X (DRX) e fluorescência de raios X (FRX). Na Tabela 10 estão os resultados de FRX na forma de óxidos assim como a relação entre alumínio e silício dos agregados.

Tabela 10 - Caracterização química dos agregados por FRX em massa (%) e relação entre alumínio e silício dos agregados em mols.

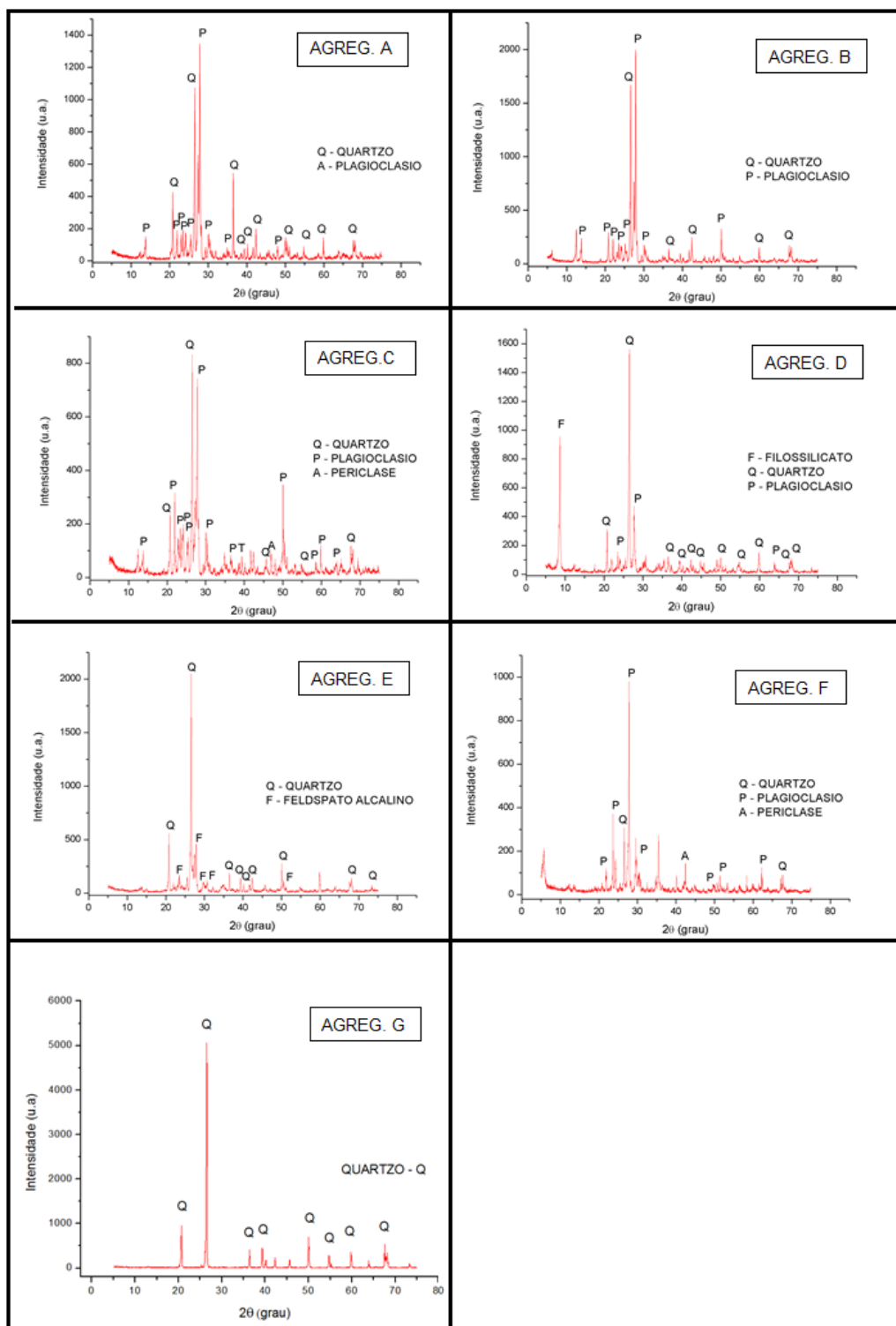
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	Al/Si
A	5,72	0,12	15,16	69,97	0,05	4,86	1,34	0,04	2,66	-	0,08	0,25
B	5,44	0,14	15,05	69,74	0,12	4,62	1,11	0,05	3,73	-	-	0,24
C	5,30	0,08	15,43	69,63	-	4,98	1,25	-	3,25	-	0,07	0,25
D	3,16	3,97	15,85	59,06	0,07	4,37	4,56	0,13	8,07	0,72	0,03	0,30
E	2,24	0,25	15,20	70,92	0,03	8,49	1,11	-	1,72	-	0,04	0,24
F	2,98	4,49	15,74	49,52	0,31	1,22	9,91	0,18	15,63	-	0,03	0,36
G	-	2,58	3,16	86,36	2,73	1,45	-	-	2,12	1,10	0,49	0,04

Fonte: o Autor.

Considerando os resultados de FRX, é possível afirmar que os principais componentes dos agregados são a sílica (SiO₂) e o óxido de alumínio (Al₂O₃), sendo estes os principais componentes para a geração de geopolímeros com estruturas químicas mais simples. Além disso, destaca-se a existência de álcalis nos agregados, sendo principalmente o óxido de sódio (Na₂O) nos agregados A, B e C, e óxidos de

cálcio (CaO) nos agregados D e F. Estes álcalis podem também influenciar nas reações álcali-agregado. Na Figura 28 estão dispostos os resultados de DRX dos agregados analisados.

Figura 28 - Composição mineralógica obtida por DRX dos agregados.



Fonte: O autor.

Nos espectros de DRX, é possível notar que todos os agregados apresentam quartzo em suas composições, corroborando os ensaios de FRX. Isto demonstra que, na região de estudo, os agregados, em sua maioria, apresentam este elemento como predominante, sendo importante sempre analisar o potencial reativo destes em relação à alcalinidade.

Além da presença do quartzo, outras fases cristalinas foram identificadas nos agregados, como plagioclásios ((Na, Ca) Al(Si, Al)Si₂O₈), filossilicatos e feldspatos alcalinos ((K, Na)(Si, Al)₄O₈). Esses minerais pertencem à classe dos silicatos, sendo a classe de minerais mais comum em rochas em geral ²⁰². Destaca-se também a presença de álcalis, os quais podem ser solubilizados e adicionar alcalinidade à matriz porosa das argamassas.

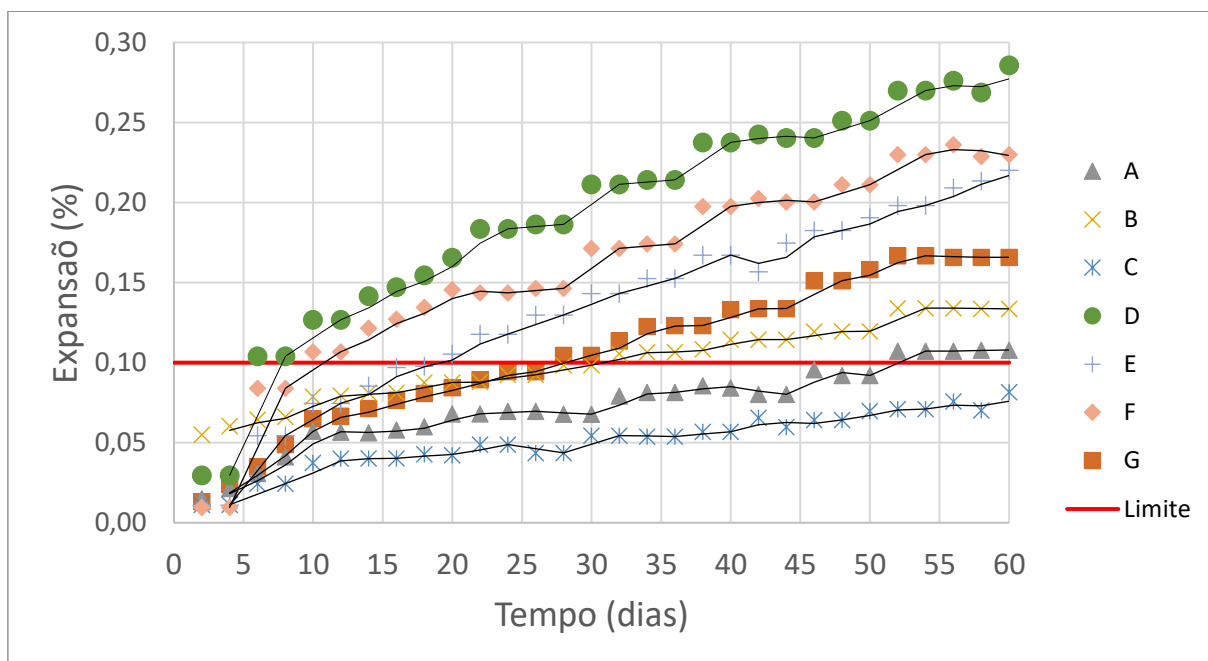
Nos agregados C e F foi possível identificar a ocorrência de periclásio (MgO), o qual é um óxido de magnésio. É importante destacar também que não foi encontrada a presença de sulfatos cristalinos como a pirita ou pirrotita, minerais que podem ser observados em rochas e que podem causar o ataque interno por sulfatos.

Por essa análise inicial, pode-se pressupor que o agregado G apresentaria uma maior reatividade em detrimento dos demais, isso pelo simples fato de possuir proporções maiores de sílica em sua composição. No entanto, a reatividade dos agregados é influenciada por outras variáveis, como a cristalinidade da sílica, porosidade e morfologia das rochas, tamanho dos cristais e existência de deformações nas redes cristalinas, entre outras características.

Na Figura 29 está a análise procedida para cada agregado, observando os limites estabelecidos pela ASTM C227 ¹⁹⁴ e da NBR 15577 ¹⁹⁵, sendo que o limite de expansão aos 16 dias deve ser de 0,10% para argamassa sem adição de pozolanas.

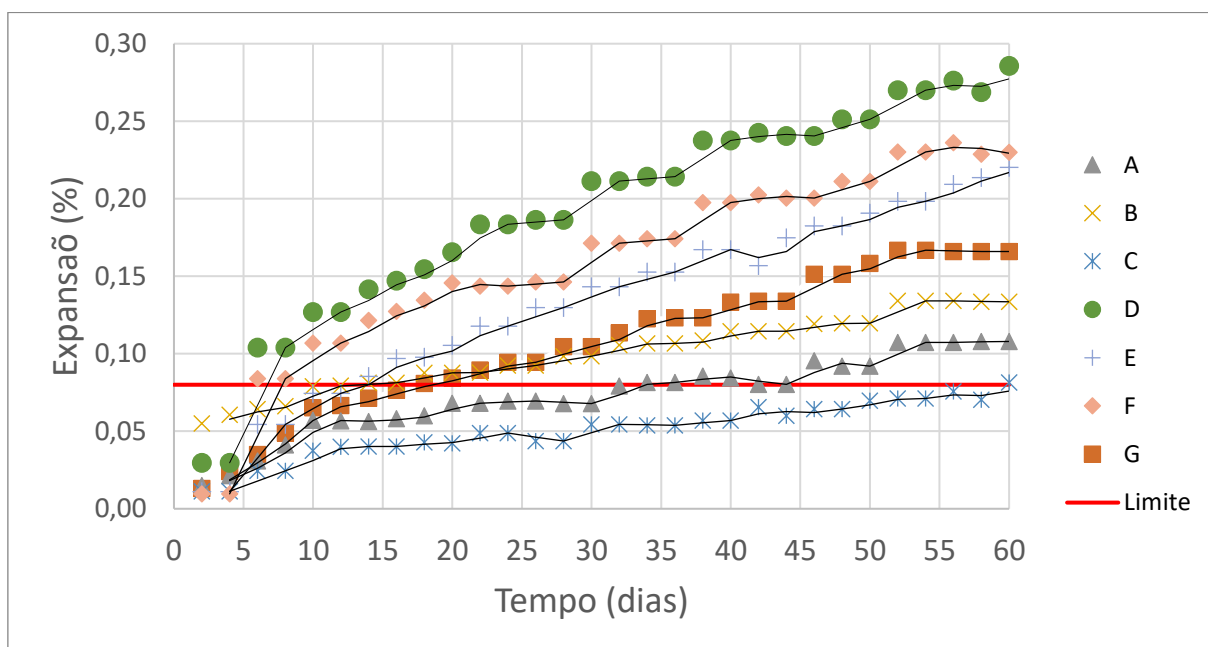
Na Figura 30 os resultados são analisados observando os limites descritos por Stark *et al.* ²⁰³, o qual propõe uma expansão limite de 0,08% aos 14 dias, menor que o definido pelas normativas. Para uma melhor caracterização das variações dimensionais, foi utilizada a média móvel para representação gráfica.

Figura 29 - Comparação de expansões entre as barras de argamassa com agregados das diferentes pedreiras, de acordo com o limite da ASTM C 1260 (2021) e NBR 15577-5 (ABNT, 2018).



Fonte: o Autor.

Figura 30 - Comparação de expansões entre as barras de argamassa com agregados das diferentes pedreiras, de acordo com o limite de Stark *et al.* (1993).



Fonte: o Autor.

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados compilados das análises procedias pelos ensaios acelerados de barras de argamassa, sendo que estão dispostas as classificações da ASTM C227 ¹⁹⁴, NBR 15577 ¹⁹⁵ e Stark *et al.* ²⁰³.

Tabela 11 - Resumo da reatividade dos agregados em contato com o cimento.

Agregado	Expansão aos 16 dias	Classificação da ASTM	Classificação da NBR	Expansão aos 14 dias	Classificação de Stark <i>et al.</i>
A	0,06	Inóculo	Inóculo	0,06	Inóculo
B	0,08	Inóculo	Inóculo	0,08	Reativo
C	0,04	Inóculo	Inóculo	0,04	Inóculo
D	0,15	Inóculo ou reativo	Reativo	0,14	Reativo
E	0,1	Inóculo ou reativo	Reativo	0,09	Reativo
F	0,13	Inóculo ou reativo	Reativo	0,12	Reativo
G	0,08	Inóculo	Inóculo	0,07	Inóculo

Fonte: o Autor.

Como observado nos ensaios acelerados, o agregado D foi o que apresentou maiores expansões, cerca de 0,15% aos 16 dias, demonstrando que pela ASTM C 1260 ²⁰⁴ este apresenta potencial para a ocorrência da reação álcali-agregado. O agregado apresenta-se com potencial reativo também pela NBR 15577- 5 ¹⁹⁵ e por Stark *et al.* ²⁰³, sendo que este apresentou expansão de 0,14% aos 14 dias. Observando-se a análise até os 60 dias, as barras chegaram a 0,29% de expansão, demonstrando que existem minerais reativos suficientes no agregado para continuar reagindo com os álcalis do cimento por longos períodos.

O segundo agregado que apresentou as maiores expansões foi o F, o qual aos 16 dias de cura apresentou expansões de 0,13%. É interessante destacar que ao final da análise o agregado apresentou uma tendência a estagnação das expansões, demonstrando que possivelmente as parcelas minerais reativas já tivessem sido consumidas pela alcalinidade do meio de cura. As expansões finais aos 60 dias chegaram a cerca de 0,23%, demonstrando que o agregado apresenta parcelas que podem reagir durante longos períodos em condições ambientes. Segundo a ASTM C 1260 ²⁰⁴ o agregado F é classificado tanto como deletério quanto inóculo. Já pela NBR 15577-5 ¹⁹⁵ e pela classificação de Stark *et al.* ²⁰³ o agregado caracteriza-se como reativo, visto que as suas expansões foram de cerca de 0,12% aos 14 dias de cura.

O terceiro agregado que apresentou as maiores expansões foi o E, o qual aos 16 dias de cura acelerada apresentou de 0,10%, podendo ser classificado como deletério ou inóculo conforme a ASTM C 1260 ²⁰⁴. Pela NBR 15577-5 ¹⁹⁵ e pela

classificação de Stark *et al.* ²⁰³ o agregado seria classificado apenas como reativo, visto que aos 14 dias este apresentou expansão de 0,09%. Já aos 60 dias de cura é possível observar que as expansões são de aproximadamente 0,22%, também demonstrando o avanço da reação álcali-agregado.

Quanto ao agregado G, observa-se que as expansões se encontram em grau intermediário em relação aos demais agregados, lembrando que este agregado é material proveniente de leito de rio e obtido por meio de lavagem. Além disto, este agregado apresenta composição majoritariamente de quartzo cristalino, como pode ser observado na análise de DRX. Como este agregado apresentou expansão de 0,08% aos 16 dias de cura acelerada, fica demonstrado não ser deletério de acordo com a ASTM C 1260 ²⁰⁴. Quanto a NBR 15577-5 ¹⁹⁵ e o limite de Stark *et al.* ²⁰³, por apresentar expansão média de 0,07% aos 14 dias, o agregado G demonstrou não ser reativo. Aos 60 dias de cura o agregado apresentou cerca de 0,16% de expansão, demonstrando que a longo prazo existem minerais e frações reativas em sua composição.

O agregado B mostrou-se inóculo segundo a ASTM C 1260 ²⁰⁴ visto que aos 16 dias apresentou cerca de 0,08% de expansão. Quanto a NBR 15577-5 ¹⁹⁵ o agregado também é considerado não reativo, mas segundo a classificação de Stark *et al.* ²⁰³ agregado é considerado reativo, apresentando expansão de 0,08% aos 14 dias.

Os agregados A e C foram os que apresentaram as menores expansões iniciais e finais dentre os agregados estudados. O agregado C teve uma expansão de 0,06% aos 16 dias, deixando evidente que este é não reativo segundo a ASTM C 1260 ²⁰⁴. Observa-se mesmo comportamento quanto a NBR 15577-5 ¹⁹⁵, apresentando 0,06% de expansão aos 14 dias de cura.

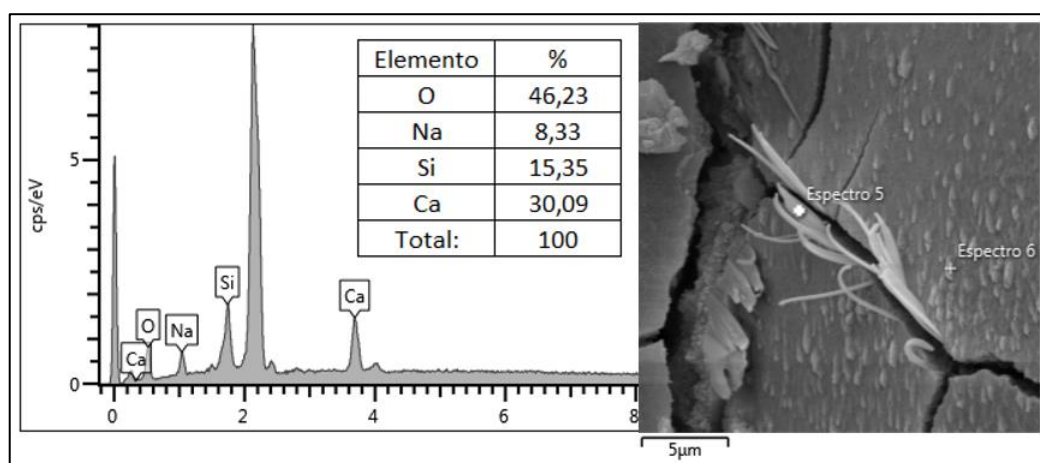
Por fim, o agregado C foi o que demonstrou as menores expansões, apresentando 0,04% aos 16 dias, classificando-se como inóculo pela ASTM C 1260 ²⁰⁴. Além disso aos 14 dias apresentou variações dimensionais de cerca de 0,03%, demonstrando não ser reativo pela classificação da NBR 15577-5 ¹⁹⁵ e por Stark *et al.* ²⁰³. Destaca-se que mesmo aos 60 dias de cura este agregado não pôde ser classificado como reativo ou deletério, portanto, sendo o mais indicado para ser utilizado como agregado de referência nas demais análises deste trabalho.

Foram procedidas caracterizações por microscopia eletrônica de varredura após a cura em solução de hidróxido de sódio à 80 °C. Estas caracterizações

propiciaram a análise da microestrutura das argamassas, podendo classificar por meio de EDS formações cristalinas e produtos como os géis decorrentes de RAA.

Pelas análises realizadas nas argamassas compostas pelo agregados A, fica evidente a formação de géis característicos da RAA (Figura 31), destacando-se a maior proporção de álcalis de sódio (maior que 5%), como demonstrado na Tabela 10.

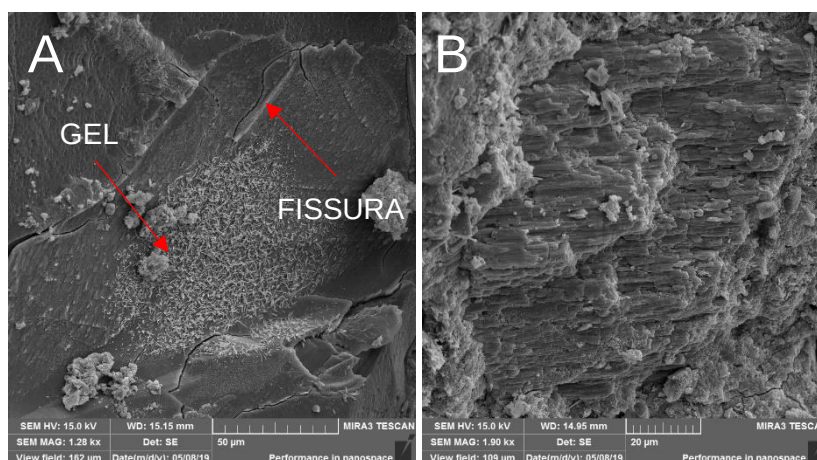
Figura 31 - Gel higroscópico formado no agregado A devido a RAA.



Fonte: o Autor.

Na Figura 32 é possível observar a ocorrência de porções reativas no agregado B.

Figura 32 – A) Fases reativas solubilizando-se na solução alcalina no agregado B devido ao RAA, formando fissuras no poro. B) Agregado B com fases solubilizadas devido a RAA.



Fonte: o Autor.

Na Figura 32 (A) existem formações características do gel álcali-agregado além de fissuras na face dos agregados. Estas formações na superfície do agregado demonstram que as expansões observadas no ensaio acelerado podem ter ocorrido pela RAA, mesmo que de forma incipiente e pouco agressiva para as estruturas. Na Figura 32 (B) é possível observar a face de um agregado onde porções reativas foram solubilizadas, deixando evidente que existem frações reativas nos minerais.

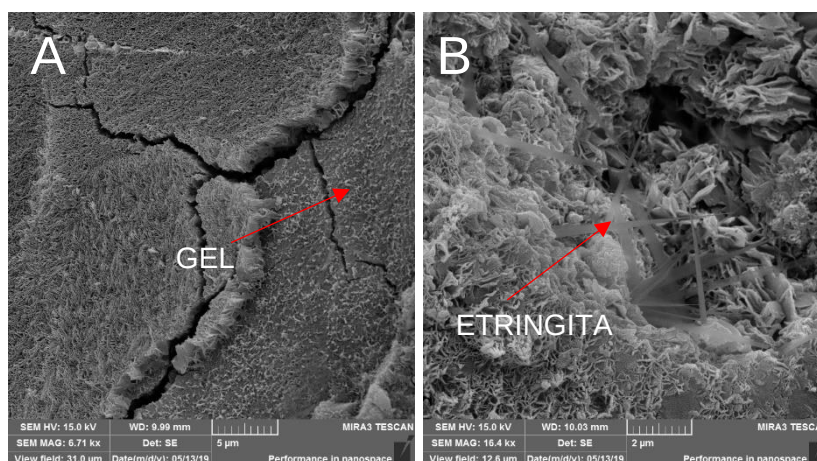
O agregado C apresentou a formação de gel característico da RAA, lembrando que este teve uma expansão de 0,04% aos 16 dias. Além disso, foram observados cristais de etringita, podendo atribuí-los à hidratação do próprio cimento, uma vez que se apresentaram de forma esparsa na matriz cimentícia. É importante frisar a ausência de enxofre neste agregado.

Já os agregados D e F apresentaram enxofre e ferro em suas composições mineralógicas, o que pode ter contribuído para uma maior formação de cristais de etringita. Vale ressaltar que a simples presença desses compostos não pode ser caracterizada como ataque por sulfatos internos.

De forma geral, os agregados C, D e F apresentaram a formação de géis característicos da RAA, podendo-se afirmar que a presença de álcalis nos próprios agregados pode ter contribuído para esta ocorrência, citando-se os álcalis de sódio no agregado C, e álcalis de cálcio nos agregados D e F, como apresentado na Tabela 10.

Na Figura 33 observa-se a microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C.

Figura 33 - A) Presença generalizada de gel em poro da argamassa composta pelo agregado C e formação de fissuras. B) Presença isolada de cristais de etringita.



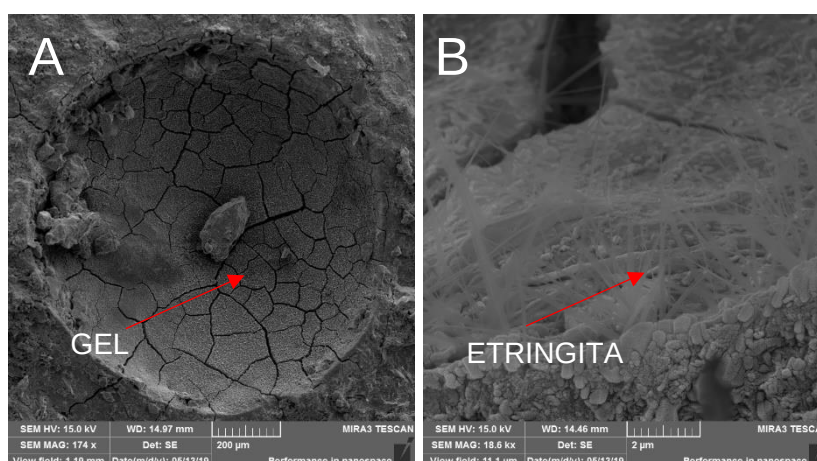
Fonte: o Autor.

Na Figura 33 (A) observa-se a microestrutura do agregado C, sendo possível identificar a presença de gel RAA dentro dos poros. Formações com mesma morfologia foram observadas também por Valduga e Paulon ⁴⁷ em seu estudo, sendo que o gel se apresentava dentro de poros com fissurações mapeadas e interconectadas. Na Figura 33 (B) é possível observar a presença isolada e em pequena proporção de cristais de etringita, reafirmando a não ocorrência de ataque interno por sulfato (ISA), sendo esta uma ocorrência normal em argamassas de cimento Portland.

Quanto ao agregado D, conforme apresentado na Figura 34 (A), verifica-se a ocorrência massiva de gel gretado no interior dos poros, conforme apresentado por Valduga e Paulon ⁴⁷. Fica evidente o poder de expansão do gel da RAA, sendo que as fissuras formadas se propagam pela matriz cimentícia. Além disso, na Figura 34 (B), pode-se notar também a presença de cristais aciculares de etringita, como já relatado anteriormente.

Muitas vezes, os cristais observados apresentam tamanhos reduzidos, o que dificulta sua visualização em grande ampliação, além de estarem localizados dentro de poros e reentrâncias, o que dificulta a obtenção de sinais no equipamento utilizado para a realização do EDS.

Figura 34 – A) Presença generalizada de gel gretado em poro da argamassa composta pelo agregado D e formação de fissuras. B) Presença de pequenos cristais de etringita nas argamassas compostas pelo agregado D.



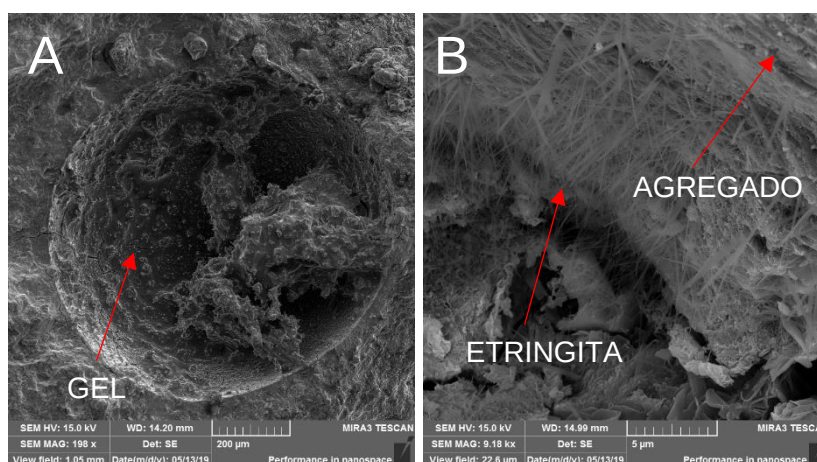
Fonte: o Autor.

O agregado F apresentou o mesmo comportamento que o C e D, sendo que pela Figura 35 (A) é possível verificar a incidência de grande quantidade de produtos

da RAA dentro dos poros da argamassa, assim como a fissuração da matriz cimentícia. Além disso, na Figura 35 (B) observa-se a formação de cristais de etringita, típicas da hidratação do cimento Portland.

Quanto aos agregados G e E, destaca-se que não foi possível visualizar formações de géis característicos da RAA assim como cristais de etringita de forma massiva.

Figura 35 - A) Presença generalizada de gel em poro da argamassa com presença do agregado F. B) Presença generalizada de cristais de etringita formadas sobre o próprio agregado.



Fonte: o Autor.

Após os ensaios acelerados das argamassas em solução de hidróxido de sódio mantida à 80 °C, foram realizados ensaios de FRX em massa atômica, sendo que os resultados estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Caracterização química da argamassa por fluorescências de raios X (%).

Agregado	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CO ₂
A	35,90	6,89	1,52	30,70	5,56	0,60	2,40	2,32	13,50
B	38,00	6,69	1,39	30,80	5,04	0,66	2,59	2,70	11,80
C	37,80	7,03	1,83	33,10	5,31	0,64	2,46	2,69	8,83
D	43,40	7,73	1,96	23,90	5,26	0,54	4,91	3,30	8,54
E	46,30	8,77	4,45	22,10	5,14	0,61	2,29	1,71	8,44
F	34,10	8,10	0,93	31,40	4,66	0,59	5,97	3,40	9,31
G	44,70	3,21	0,47	31,10	4,59	0,66	2,36	2,65	10,00

Fonte: o Autor.

Os agregados A, B e C, apresentaram expansões aos 16 dias de 0,06%, 0,08% e 0,04%, respectivamente, sendo estas menores que o limite estipulado pela ASTM C1260 ²⁰⁴. Este fato não isentou estes agregados de apresentarem a ocorrência da

RAA e consequentemente do gel alcalino. Quanto a estes agregados, destaca-se a ocorrência de proporções elevadas de álcalis, citando-se a porcentagem de 5% de sódio pelos ensaios de FRX.

Analisando-se as argamassas compostas pelos agregados D e F, os quais foram os mais reativos segundo o ensaio acelerado, foi possível observar que estes apresentaram uma maior incidência de cristais aciculares de etringita pelas análises de microscopia. Pelas análises de FRX (Tabela 10) observa-se uma maior concentração de ferro nestes agregados, podendo ser este o fator desencadeador da ocorrência desta maior quantidade de etringita. Destaca-se que esta formação de etringita é normal em produtos cimentícios à base de cimento Portland, não tratando-se de ataque por sulfatos, sendo que a presença de enxofre nos agregados não seria suficiente para que esta manifestação ocorresse de forma massiva.

Uma análise minuciosa dos ensaios de FRX dos agregados D e F demonstra que ambos apresentam teores de cálcio superiores a 7%. Destaca-se que um dos elementos necessários para que ocorram as expansões causadas pela RAA é a existência de quantidade suficiente de cálcio disponível na matriz do material cimentício. O gel inicial não deletério, rico em álcalis como sódio e potássio, tende a ser higroscópico, acumulando fluidos disponíveis no meio. Com isso, ocorre a abertura da membrana superficial do gel, tornando possível a entrada de íons de cálcio, os quais tendem a substituir os álcalis Na^+ e K^+ , visto que as ligações $\text{Ca} - \text{O}$ apresentam maiores estabilidades químicas. Como os álcalis são substituídos pelo cálcio, estes podem promover novamente a formação do gel sílico-alcalino ²⁰⁵.

Quanto aos agregados D e F, foi possível observar nas microscopias a formação generalizada de gel nas barras de ambos os materiais, demonstrando que as expansões do ensaio acelerado foram causadas pela RAA. Além disso, a presença de cristais de etringita pode ter ocorrido pelos níveis de ferro presentes nos agregados, assim como por reações naturais do cimento. Não é possível atribuir as expansões à ocorrência de ataques por sulfatos.

O agregado E apresentou expansão de 0,1% aos 16 dias, mesmo assim não foi possível identificar grandes quantidades de géis característicos da RAA nos ensaios de MEV. Destaca-se que este agregado apresentou, nos ensaios de FRX, proporções menores de cálcio e sódio que os outros agregados, destacando-se principalmente a importância do cálcio na reação como citado por Antunes ²⁰⁵.

Por fim, a análise do agregado G demonstra a não ocorrência de géis da RAA pelos ensaios de MEV. Destaca-se que este agregado teve 0,10% de expansão aos 16 dias, podendo atribuir isto ao fato deste agregado apresentar silicatos majoritariamente cristalinos por meio dos ensaios de DRX (Figura 28), os quais apresentam maiores resistências quanto às reações alcalinas. Além disso, estes agregados são obtidos de leitos de rios e não de rochas sãs britadas, sendo que possíveis frações deletérias instáveis já podem ter sido lixiviadas dos agregados durante a sua deposição. Além destes fatores, pode-se citar a baixa concentração de álcalis em sua composição segundo os ensaios de FRX.

Outro ponto importante sobre o agregado G é que, mesmo apresentando maiores proporções de SO_3 , não foram observadas grandes quantidades de sais de sulfatos nos ensaios de MEV. Isso pode ser atribuído à baixa concentração de Fe_2O_3 . Segundo Aguado ²⁰⁶, a presença de ferro é essencial para a formação de sais de sulfatos em grandes proporções.

Como forma de melhorar o entendimento sobre as reações ocorridas, formulou-se a Quadro 2 a qual compila a presença de gel e/ou de cristais diversos nos agregados por meio das análises de MEV.

Quadro 2 - Resumo de manifestações patológicas observadas por meio de microscopia.

Agregado	Presença de gel	Presença de cristais neoformados
A	Sim	Não
B	Sim	Não
C	Sim	Sim
D	Sim	Sim
E	Não	Não
F	Sim	Sim
G	Não	Não

Fonte: o Autor.

Pelas variações dimensionais das barras de argamassas avaliadas por meio da ASTM C 1260 ²⁰⁴, NBR 15577- 5 ¹⁹⁵ e Stark *et al.* ²⁰³, assim como análises de DRX, FRX e MEV, conclui-se que os agregados indicados para o prosseguimento das próximas etapas são o C e D. O agregado C mostrou-se o menos reativo e inóculo pelas classificações normativas e o agregado D o mais reativo, sendo ambos obtidos pela britagem de rochas.

Foram realizadas análises petrográficas dos agregados C e D. As análises seguiram o que preconiza a ABNT NBR 7389-2 - Análise petrográfica de agregado para concreto e ABNT NBR 15577-3 - Análise petrográfica para verificação da potencialidade reativa de agregados em presença de álcalis do concreto. As análises completas dos agregados C e D estão no APÊNDICE A e APÊNDICE B, respectivamente.

Pela análise petrográfica o agregado C é um sienogranito com estrutura maciça e textura fanerítica equigranular média. A rocha é composta por cristais de quartzo, feldspato alcalino (microclínio), plagioclásio (oligoclásio) e opacos. Monazita e fluorita ocorrem como minerais acessórios. Observa-se alteração hidrotermal pervasiva, mas não intensa, a qual gerou minerais secundários, como sericita, argilominerais e carbonato, que, por sua vez, configuram aspecto turvo aos cristais de feldspato. O carbonato ocorre restrito aos cristais de plagioclásio, muitas vezes formando agregados com fluorita e argilominerais. Os cristais de feldspato alcalino apresentam textura pertítica. Menos de 1% dos cristais de quartzo apresenta granulometria menor que 0,15 mm (quartzo microgranular). O ensaio concluiu que a rocha descrita pode ser classificada como potencialmente reativa por apresentar cristais de feldspato alcalino com textura pertítica (pertita em chamusca).

O agregado D é composto de epidoto-muscovita-plagioclásio-feldspato alcalino-biotita-quartzoxisto com estrutura foliada e textura lepidoblástica muito fina a fina. A rocha é composta por cristais de quartzo, biotita, feldspato alcalino, plagioclásio, muscovita, epidoto, carbonato e minerais opacos. Os cristais de biotita e muscovita estão orientados preferencialmente, desenvolvendo uma foliação/xistosidade espaçada. Os cristais de feldspato estão incipientemente argilizados e sericitizados, configurando aos cristais aspecto turvo. De forma localizada observa-se textura mirmequítica em cristais de feldspato. Os cristais de quartzo estão recristalizados, com contatos lobados e irregulares, localmente formando novos grãos de granulação muito fina. Mais de 5% dos cristais de quartzo apresentam granulometria menor que 0,15 mm (quartzo microgranular). O ensaio concluiu que a rocha descrita pode ser classificada como potencialmente reativa por apresentar mais que 5% de quartzo microgranular e quartzo vermiforme (mirmequita).

Conforme relatado por Pereira ⁶⁵, a presença de quartzo granular e mirmequita são fatores preponderantes para a ocorrência de RAA em agregados naturais. Tal fato corrobora com os resultados obtidos para o agregado D.

4.1.1 Conclusão parcial da Etapa I

Nesta etapa realizaram-se as análises químicas, físicas e microestruturais dos agregados, assim como a caracterização quanto à reatividade álcali-agregado. De forma geral, os agregados apresentaram valores aproximados de módulo de finura, massa específica real e unitária, com variações significativas nas análises de absorção e na quantidade de materiais pulverulentos. A origem dos agregados e a forma de britagem podem ter influenciado nessas características. Todos os agregados apresentaram diâmetro máximo característico de 2,4 mm e encontram-se dentro dos limites da zona ótima (Z.O), exceto o agregado B, que se encontra na zona utilizável inferior (Z.U), conforme determinado pela NBR 17054 ¹⁸⁹.

Quanto à análise de FRX, foi possível observar que os principais componentes dos agregados são sílica (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3), sendo estes os principais componentes dos precursores de geopolímeros. Além disso, os agregados apresentaram álcalis em sua composição, sendo óxido de sódio (Na_2O) nos agregados A, B e C, e óxidos de cálcio (CaO) nos agregados D e F. Estes álcalis também podem influenciar na RAA.

A análise de DRX evidenciou que o principal cristal observado nos agregados foi quartzo (SiO_2), corroborando com as análises de FRX. As variações de quartzo são os principais contribuintes para a ocorrência de RAA em agregados, sendo que o grau de amorficidade influencia na reação.

Pelos ensaios acelerados com barras de argamassa e as análises realizadas com base nas metodologias estipuladas pela ASTM C 1260 ²⁰⁴, NBR 15577-5 ¹⁹⁵ e por Stark *et al.* ²⁰³, o agregado mais reativo foi o D, seguido em ordem de reatividade pelos agregados F, E, G, B, A e C. O agregado D foi classificado como reativo por todas as metodologias e o agregado C foi considerado inóculo.

Nas análises de MEV, foi possível observar que o agregado C apresentou a formação de produtos característicos da RAA. Tal fato corrobora com os ensaios acelerados, já que o agregado apresentou as menores expansões. Por outro lado, o agregado D apresentou uma grande quantidade de gel gretado no interior dos poros das argamassas, evidenciando a alta reatividade do material quanto aos álcalis.

Quanto à análise petrográfica, ficou comprovado que tanto o agregado C quanto o D são passíveis de RAA. O agregado C tem potencial de reatividade principalmente pela ocorrência de cristais de feldspato alcalino com textura pertítica

(pertita em chamas). Já o agregado D é potencialmente reativo por apresentar mais de 5% de quartzo microgranular e quartzo vermiforme (mirmequita), sendo essas formações notadamente ligadas à dissolução dos minerais e formação de produtos da RAA ⁶⁵.

4.2 ETAPA II – FORMULAÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS A SEREM UTILIZADOS

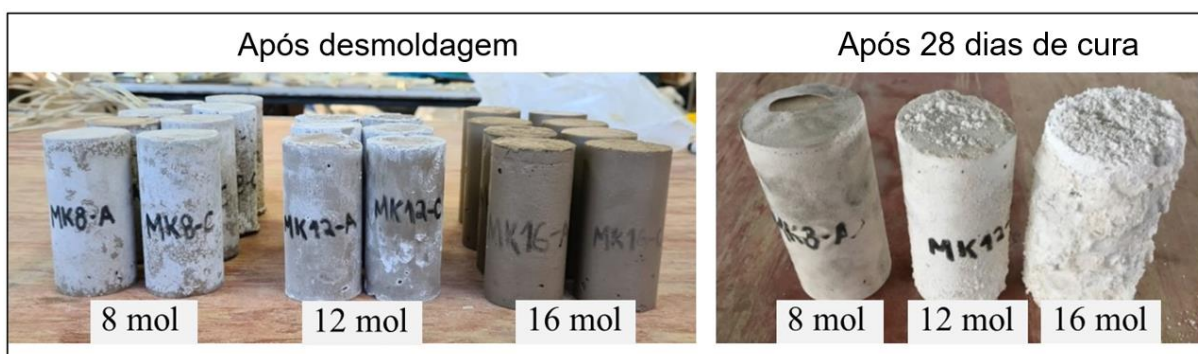
Nesta etapa foram produzidas tanto pastas quanto argamassas geopoliméricas com a utilização dos agregados C e D, com o objetivo de definir os geopolímeros a serem utilizados nas próximas etapas do trabalho. Os geopolímeros em pasta e argamassa foram produzidos por meio da ativação alcalina do metacaulim com hidróxido de sódio e silicato de sódio em diferentes molaridades.

O hidróxido de sódio foi escolhido como ativador por ser amplamente abordado na literatura para traços mais simplificados de geopolímeros, característica importante para este estudo, que objetiva principalmente a interação entre ativadores e precursores existentes nos próprios agregados. Já a utilização do silicato de sódio se deu com o objetivo de melhorar as relações entre silício e alumínio, assim como a relação dos próprios ativadores. A seguir, estão apresentados os resultados conforme as metodologias utilizadas.

4.2.1 Pastas geopoliméricas com a utilização apenas de metacaulim e hidróxido de sódio

A Figura 36 apresenta os corpos de prova quando foram desmoldados após o primeiro dia de cura assim como após 28 dias de cura.

Figura 36 – Corpos de prova de pasta geopoliméricas.



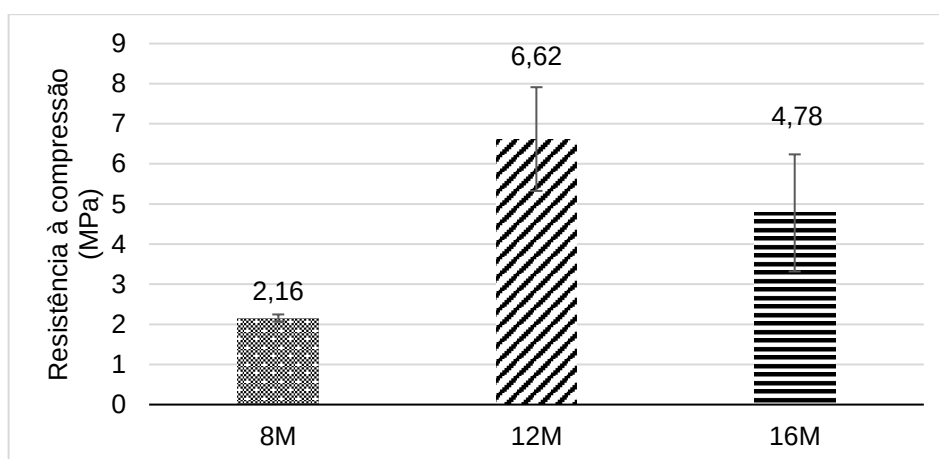
Fonte: O autor.

Após a cura das pastas poliméricas aos 28 dias, foi possível observar que ocorreram eflorescências na superfície dos corpos de prova, principalmente naqueles confeccionados com soluções de 12 e 16 mol.

As eflorescências ocorrem quando há excesso de íons alcalinos na formulação das argamassas, os quais podem migrar para a superfície das peças formadas e originar novas fases indesejáveis. Davidovits ¹⁸ sugere que as eflorescências são resultado da lixiviação de álcalis livres presentes na estrutura dos poros quando em contato com a água. Esses álcalis lixiviados reagem com o ácido carbônico, formado pela dissolução do dióxido de carbono atmosférico, formando sais alcalinos que cristalizam na superfície do geopolímero ^{158–162}.

Os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão das pastas de metacaulim e NaOH estão apresentados na Figura 37.

Figura 37 - Resistência à compressão das pastas geopoliméricas aos 28 dias em cura ambiente.



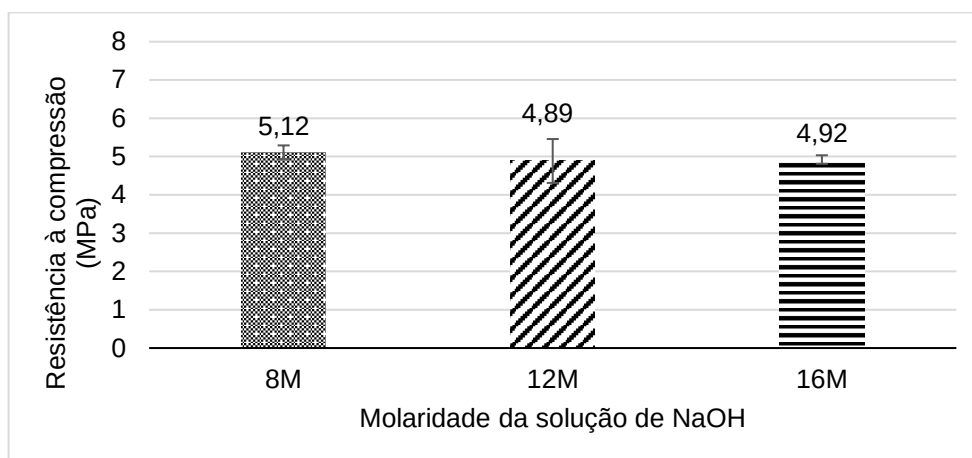
Fonte: O autor.

Pode-se observar que os corpos de prova 12 mol e 16 mol apresentaram a maior resistência à compressão em média, sendo considerados estatisticamente semelhantes. Isso se deve ao fato de que, com a molaridade da solução igual a 12 e 16, as reações geopoliméricas puderam se desenvolver de forma mais adequada, resultando em melhores propriedades. O traço de 16 mol apresenta um processo de deterioração por meio de eflorescências e, como esse processo não é desejado nos geopolímeros, optou-se por excluir esse traço das análises com argamassas. Importante frisar também que a própria moldagem do traço de 16 mol foi prejudicada pela alta viscosidade da solução alcalina após a sua preparação.

Destaca-se que as resistências observadas podem ser consideradas baixas quando comparadas com pastas convencionais de cimento Portland. Apesar de existirem metodologias e diversos estudos sobre os traços de geopolímeros, suas características mecânicas são obtidas de forma empírica, nem sempre demonstrando-se totalmente satisfatórias.

Na sequência, repetiu-se a moldagem de corpos de prova de pasta geopolimérica, realizando a cura em estufa à 60 °C. Comparando-se as pastas sem tratamento térmico com as que passaram por esse processo, pode-se observar que, para os corpos de prova de 8 mol, a resistência à compressão mais do que dobrou e, para os de 12 mol, a resistência à compressão diminuiu aproximadamente um quarto (Figura 38). Já as resistências mecânicas dos corpos de prova moldados com 16 mol não apresentaram variações de resistência estatisticamente significativas.

Figura 38 - Resistência à compressão das pastas geopoliméricas aos 28 dias com cura em estufa à 60 °C.



Fonte: O autor.

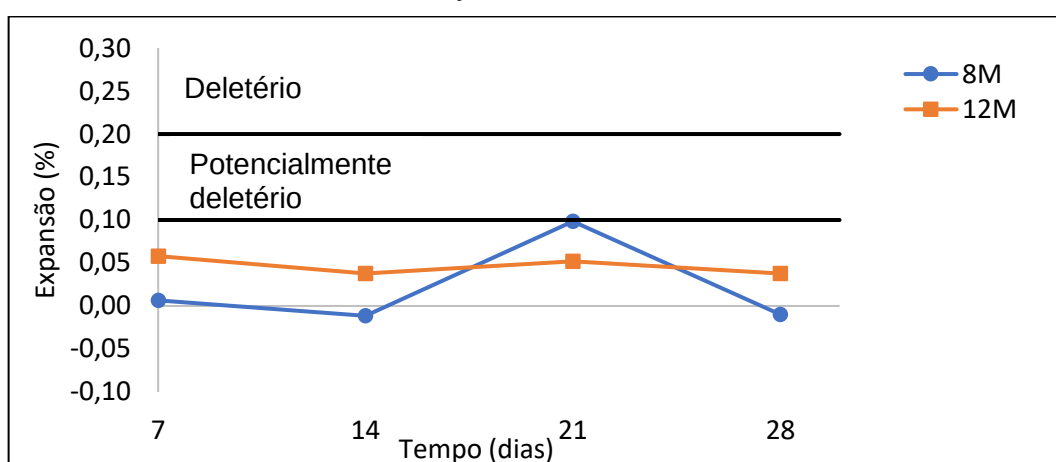
Estes resultados evidenciam que, mesmo os geopolímeros tendo apresentado resistências mecânicas inferiores em comparação às pastas de cimento Portland, as variáveis referentes a molaridade das soluções e a temperatura afetam significativamente suas resistências.

4.2.2 Argamassas geopoliméricas com a utilização de metacaulim, hidróxido de sódio e os agregados C e D

Após a análise inicial em pastas de geopolímeros, foram então moldadas argamassas com o agregado menos reativo C e o agregado mais reativo D. A formulação destas argamassas teve como objetivo averiguar as interações na microestrutura dos materiais estudados, principalmente entre as fases reativas dos agregados e ativadores alcalinos.

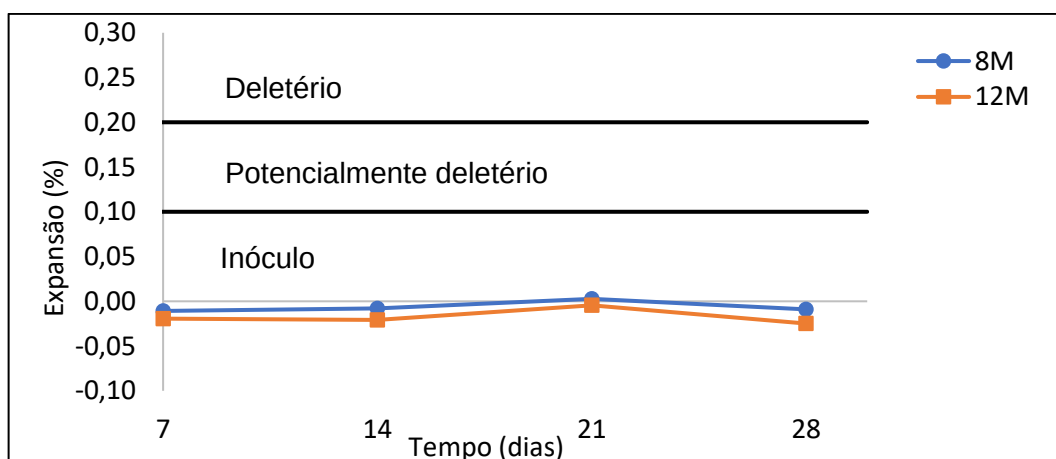
A Figura 39 e Figura 40 apresentam os resultados das expansões das argamassas compostas pelo agregado C e D, respectivamente.

Figura 39 - Expansão (%) x Tempo (dias) – Argamassas compostas pelo agregado C (menos reativo) curadas em solução de NaOH mantida à 80 °C.



Fonte: O autor.

Figura 40 - Expansão (%) x Tempo (dias) – Argamassas compostas pelo agregado D (mais reativo) curadas em solução de NaOH mantida à 80 °C.



Fonte: O autor.

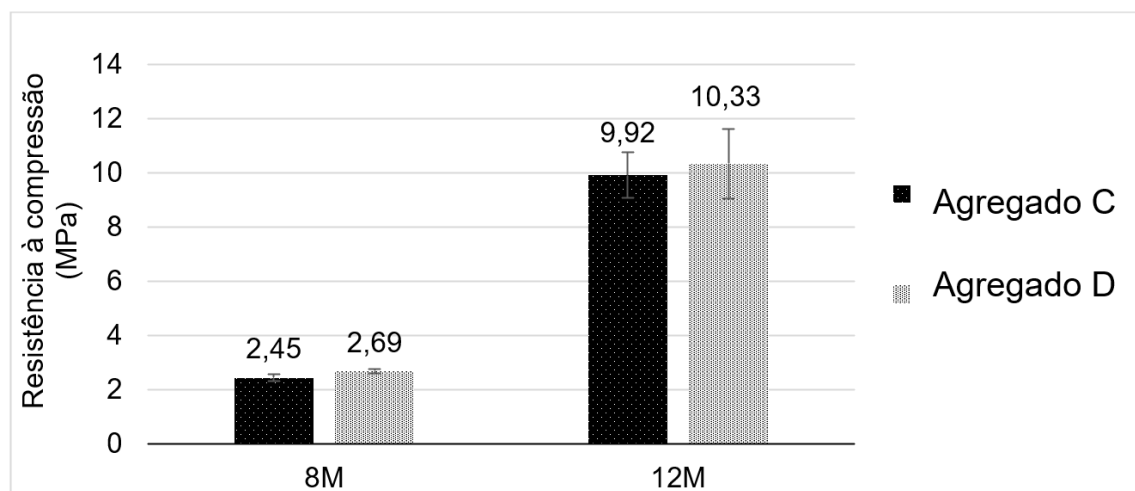
Pode-se observar que os dois agregados se classificaram como inóculos durante o período do ensaio, indicando que o agregado D (mais reativo) não desenvolveu expansões significativas quando utilizado em argamassas geopoliméricas. Os resultados observados confirmam que os geopolímeros não geram a degradação ocasionada pela RAA, nas condições normativas de ensaio. Mesmo comportamento foi observado por Sarkar; Dana e Das ²⁰⁷, os quais observaram valores desprezíveis de expansão em misturas de geopolímeros.

Segundo Pouhet e Cyr ²⁰⁸ as tensões internas originadas pela reação álcali-agregado em geopolímeros são resultantes de três etapas: a) dissolução da sílica reativa; b) a expansão do gel formado; c) a propagação do gel na rede porosa, levando a saturação desse volume e, portanto, a ocorrência de tensões. Segundo estes autores, a não ocorrência de expansões nos geopolímeros devido à RAA pode ser devido a alguns fenômenos como a diminuição rápida do pH, falta de cálcio nos produtos recém-formados ou acomodação dos géis na rede porosa.

Nesta etapa, a única fonte de cálcio no geopolímero é fornecida pelo metacaulim, que contém menos de 1% em massa de CaO, conforme caracterizações iniciais. Segundo Pouhet e Cyr ²⁰⁸ a presença de portlandita é um dos principais fatores que determinam a quantidade de sílica dissolvida, assim, potencializando as reações. Dessa forma, a deficiência de cálcio pode ser um dos fatores que influenciou na diferença do comportamento dos géis formados nas reações.

Os resultados do ensaio de resistência à compressão das argamassas geopoliméricas com ambos os agregados aos 28 dias são apresentados na Figura 41.

Figura 41 - Resistência à compressão aos 28 dias das argamassas mantidas em estufa à 60 °C.



Fonte: O autor.

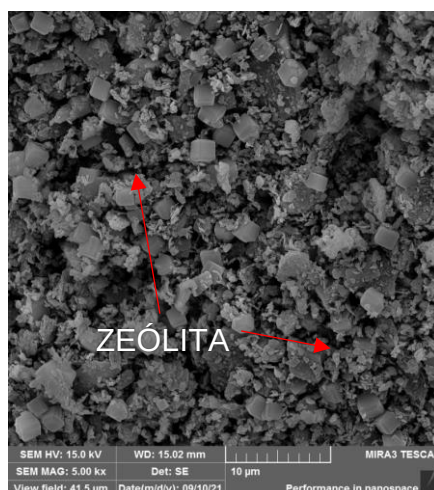
Pode-se observar que os resultados tanto para o agregado C (menos reativo) quanto para o agregado D (mais reativo) são próximos para as mesmas molaridades, sendo que para o traço de 8 mol as resistências são de aproximadamente 2,5 MPa e para o traço 12 mol próximas a 10 MPa. Esta diferença demonstra que, provavelmente, a maior molaridade proporcionou uma microestrutura mais densa e mais resistente mecanicamente.

Estas grandes variações de resistência em geopolímeros são comportamentos recorrentes, pois a mudança de parâmetros como temperatura, molaridade e proporções entre precursores e ativadores tem grande influência na taxa de cristalização e formação de cadeias geopoliméricas, como observado em diversos estudos ^{18,19,25,106,108,119,120,135,147,150,155,158,181,208–213}.

Desta forma, a polimerização talvez não tenha sido completa no traço 8 mol, devido à insuficiência de ativador em relação à grande quantidade de sílica dos agregados. Já para as amostras de 12 mol, as resistências são próximas a 10 MPa, indicando que para esta molaridade as reações se desenvolveram de forma mais eficiente, podendo indicar uma geopolimerização mais completa e, conseqüentemente, melhorando as propriedades mecânicas.

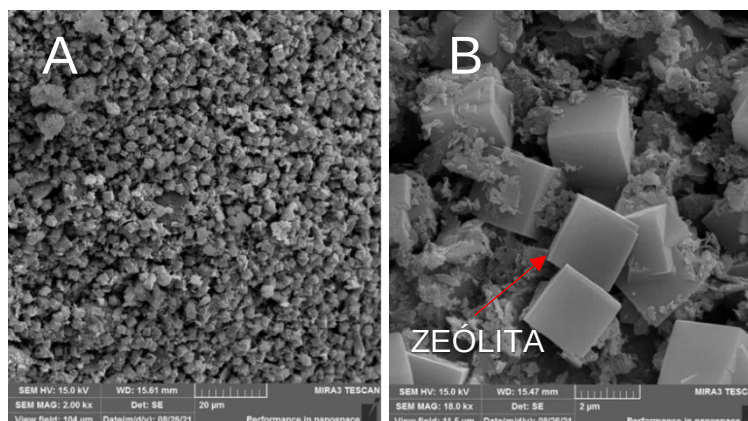
Para as análises da microestrutura foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura (FEG) com a utilização da espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Nas microscopias das amostras de 8 mol para os agregado C e D foi possível observar a existência de cristais de zeólitas na matriz e nos poros das argamassas, como demonstram a Figura 42 e Figura 43 (A e B), respectivamente.

Figura 42 – Microscopias eletrônicas de varredura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 8 mol, mantidas à 60 °C.



Fonte: O autor.

Figura 43 - Microscopias eletrônicas de varredura das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 8 mol, mantidas à 60° C: A) Vista geral da amostra com a formação de zeólitas. B) Detalhe dos cristais de zeólitas.



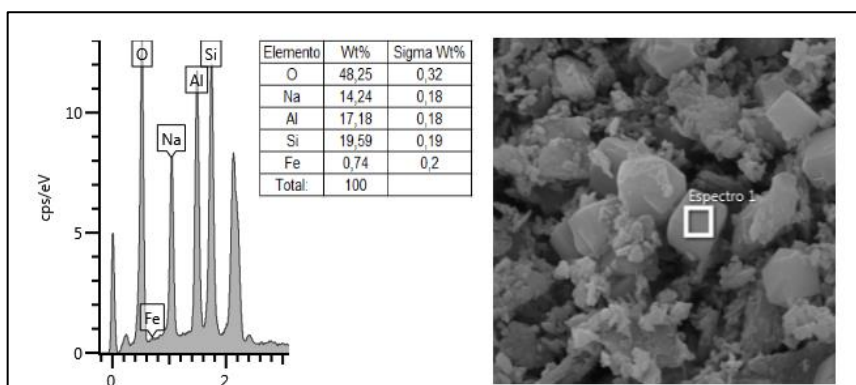
Fonte: O autor.

Destaca-se que a geopolimerização é análoga à síntese de zeólitas, pois a química envolvida é similar, embora os produtos resultantes sejam diferentes em composição e estrutura ¹⁶⁵. As zeólitas englobam muitos minerais naturais e sintéticos, que apresentam características comuns. As zeólitas resultam de silicatos que passam por substituição isomórfica do cátion Si^{4+} por Al^{3+} , constituindo os aluminossilicatos, cuja estrutura é carregada negativamente e a neutralidade das cargas é obtida pela presença de cátions em suas cavidades ^{15,18}. O processo de geopolimerização pode gerar zeólitas sintéticas, sendo que cristais cúbicos são característicos destes materiais.

As formações de cristais cúbicos característicos da formação de zeólitas também são observados em trabalhos de diversos autores, inclusive com a utilização de metacaulim como precursor ^{214,215}. Foi possível observar também uma quantidade maior de cristais desta natureza no agregado reativo D, podendo-se atribuir tal situação a maior disponibilidade de sílica dos agregados para interagirem com os precursores e ativadores alcalinos.

Na Figura 44 apresenta-se a análise de EDS das zeólitas formadas na argamassa 8 mol composta pelo agregado C. Tal análise evidencia maiores proporções de silício, alumínio e sódio, elementos típicos da formação dos geopolímeros baseados em metacaulim ¹⁰⁷.

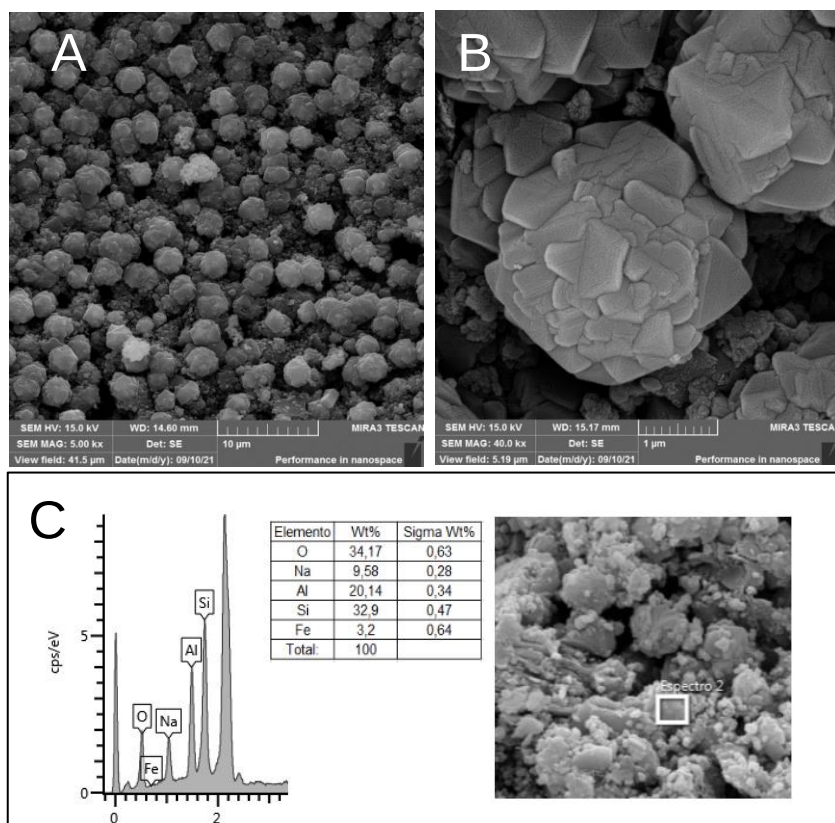
Figura 44 - Análise de EDS nas argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 8 mol, mantidas à 60 °C.



Fonte: O autor.

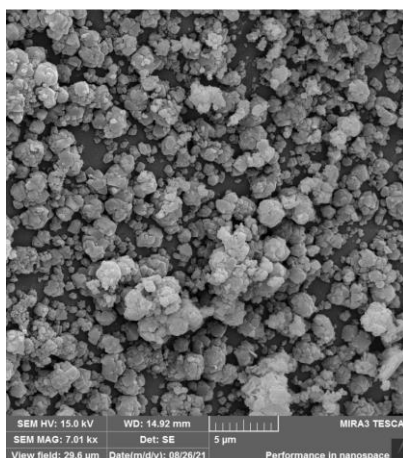
Já para as amostras compostas pela solução ativadora de 12 mol e agregado C (Figura 45 A, B e C) e D (Figura 46), foi possível observar a formação de cristais com morfologia diferenciada em relação às zeólitas apresentadas anteriormente, as quais são cúbicas.

Figura 45 – A) Microscopia eletrônica de varredura das amostras compostas pelo agregado C e solução de 12 mol, onde é possível observar a formação de cristais de sodalita. B) Detalhe dos cristais de sodalita. D) EDS dos cristais de sodalita.



Fonte: O autor.

Figura 46 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras compostas pelo agregado D e solução de 12 mol, mantidas à 60 °C.



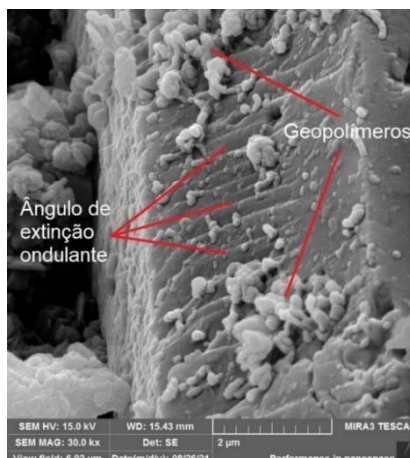
Fonte: O autor.

Baseando-se na bibliografia, pode-se concluir que estes cristais são do tipo sodalita, um material também zeolítico ²⁰⁷. As formações dos cristais de sodalita são apresentados na Figura 45 (A) e na Figura 45 (B). Essa formação de sodalita ocorre pela reação mais rápida de geopolimerização devido à maior molaridade do ativador alcalino, sendo que não há tempo suficiente para a cristalização completa, o que acaba formando os cristais de zeólitas ²⁰⁷.

A análise de EDS da Figura 45 (C) evidencia a ocorrência principalmente de silício, alumínio e sódio na composição da sodalita. Destaca-se apenas que, neste caso, a proporção de silício é superior ao alumínio em mais de 50%, além da proporção de sódio ser pouco inferior se comparada ao observado nos cristais de zeólita.

Quanto à reatividade dos agregados frente aos álcalis, fica evidente que existem fases solubilizadas. A Figura 47 apresenta uma partícula de agregado D com a ocorrência de ângulos de extinção ondulante, indicando possíveis fases solubilizadas pela alta alcalinidade do meio e a formação de geopolímeros adjacentes.

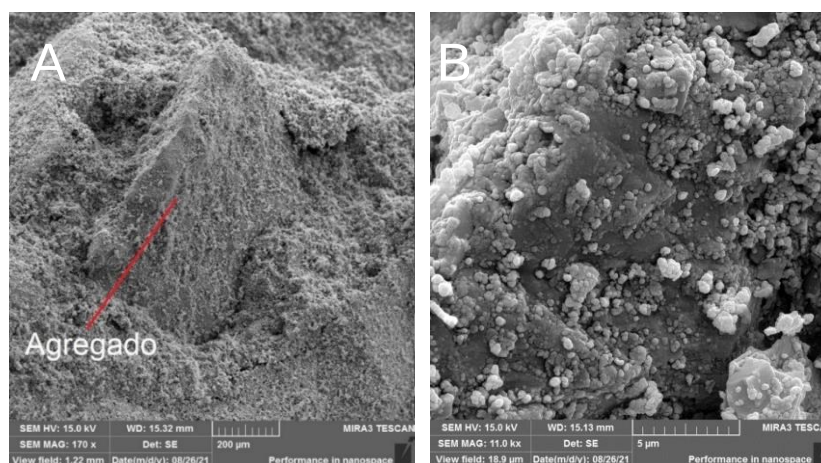
Figura 47 – Microscopia eletrônica de varredura das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 12 mols com fases reativas e solubilizadas.



Fonte: O autor.

Na Figura 48 observa-se a microestrutura das argamassas geopoliméricas produzidas com o Agrega D e solução ativadora de 12 mol.

Figura 48 – Argamassa composta pelo agregado D e solução ativadora de 12 mol com estrutura e fases reativas solubilizadas: A) Partícula de agregado. B) Ampliação da mesma partícula de agregado.

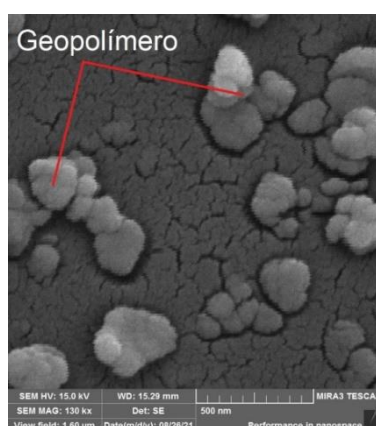


Fonte: O autor.

Na Figura 48(A) observa-se uma vista geral de uma partícula de agregado com a formação de geopolímeros em toda a sua extensão, e a Figura 48 (B) demonstra uma porção com maior magnificação da face desta partícula, sendo possível identificar a formação de geopolímeros aderidos ao agregado, muito provavelmente utilizando a própria sílica deste para a sua formação.

Na Figura 49 apresenta-se uma vista com o máximo de magnificação possível para a amostra sem que ocorra distorção da imagem gerada, sendo possível observar a face do mesmo agregado citado anteriormente. Além disso, existem formações incrustadas na face do agregado. Devido à sua morfologia irregular pode-se afirmar que se trata da formação inicial de geopolímeros ainda sem cristalinidade. É interessante observar que os geopolímeros formam-se nestas fissuras, inclusive adentrando na estrutura do próprio agregado.

Figura 49 – Vista da face de agregado D com o máximo possível de magnificação para a amostra e condições de ensaio.



Fonte: O autor.

Davidovits ¹⁷ identificou comportamento similar em seu trabalho, observado a microestrutura de geopolímeros do tipo polisialato-siloxo de potássio. Em suas observações, foram identificadas nanopartículas variando de 5 a 15 nm (50 a 150 °Å), separadas por nano porosidade, cujos tamanhos são da ordem de 3 a 10 nm.

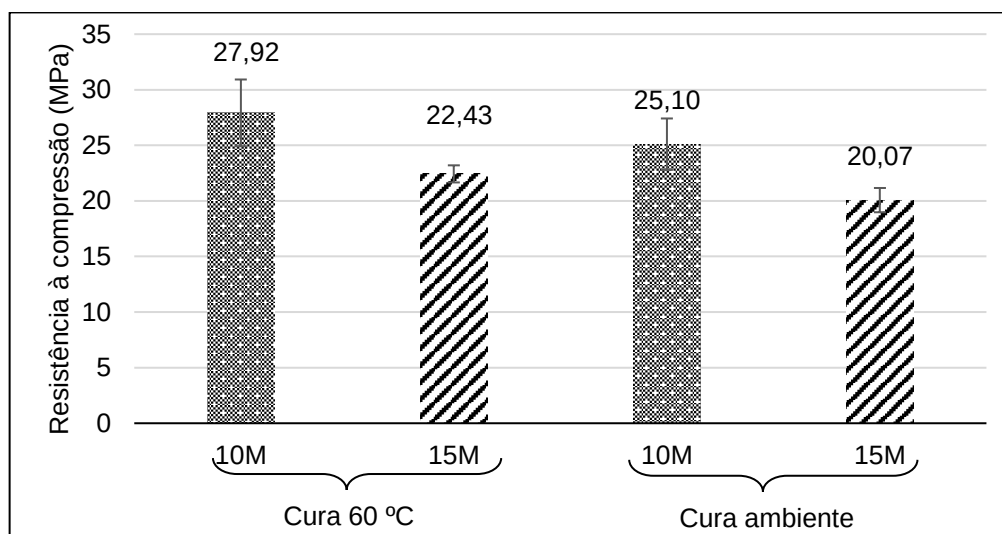
Como as resistências mecânicas obtidas pelas pastas geopoliméricas confeccionadas apenas com metacaulim e hidróxido de sódio foram insuficientes do ponto de vista da utilização prática desses materiais, esses traços iniciais não foram utilizados nas substituições de cimento por geopolímeros nas argamassas de cimento Portland. Para dar continuidade ao estudo, foram elaboradas pastas e argamassas poliméricas com o uso de silicato de sódio, visando o aumento das resistências mecânicas.

4.2.3 Pastas geopoliméricas com a utilização de metacaulim, hidróxido de sódio e silicato de sódio

Pelos resultados apresentados anteriormente, fica evidente que tanto as pastas quanto as argamassas geopoliméricas confeccionadas apenas com metacaulim e hidróxido de sódio não apresentaram resistência mecânicas adequadas para a continuidade do estudo, sendo que seria adequada uma equiparação das resistências dos geopolímeros com argamassas de cimento Portland. Desta forma, optou-se pela utilização de silicato de sódio para a composição do traço, sendo que este pode atuar como ativador e precursor ao mesmo tempo.

Os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão das pastas estão apresentados na Figura 50, sendo que se pode observar resistências superiores em relação aos traços iniciais sem a utilização de silicato de sódio em ambas as formas de cura.

Figura 50 - Resistência à compressão das pastas geopoliméricas aos 28 dias e em ambas as formas de cura.



Fonte: O autor.

Estes resultados deixam evidente que a temperatura influenciou positivamente nas resistências mecânicas, sendo que os valores médios foram ligeiramente superiores na cura feita à 60 °C, em relação à cura na temperatura ambiente.

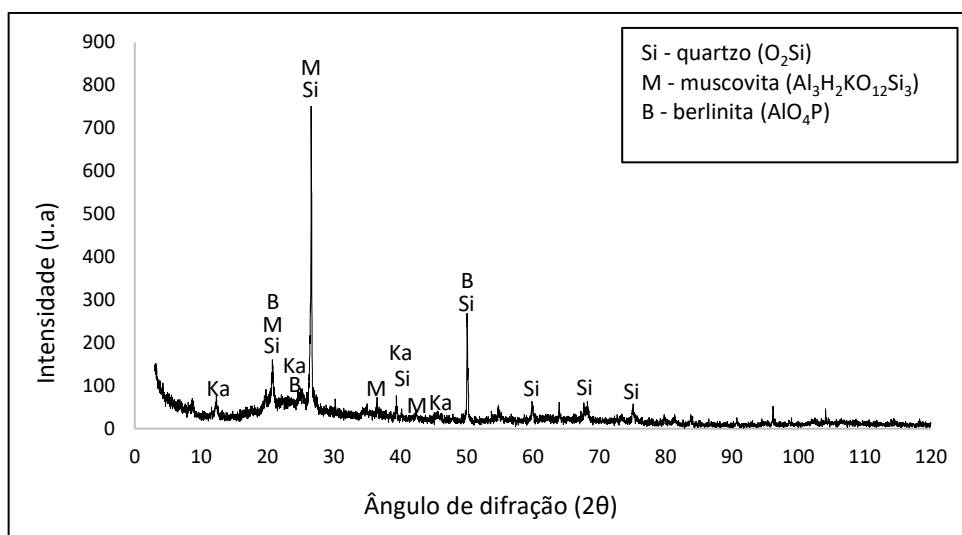
Outro ponto a ser observado foi a redução da resistência mecânica em ambas as formas de cura com o aumento da molaridade das soluções empregadas, sendo que este fator interfere diretamente na cinética da reação. Tal fato pode ter ocorrido

por diversos fatores, como a cristalização ou formação de fases amorfas distintas assim como a própria sobra de álcalis na mistura, mesmo que não tenha ocorrido exsudações na face dos corpos de prova.

Na sequência estão apresentadas as análises de DRX do metacaulim e geopolímeros. As fases observadas e suas descrições estão dispostas no APÊNDICE F e APÊNDICE G, respectivamente.

Na Figura 51 é apresentado o resultado da difração de raio X (DRX) do metacaulim utilizado na confecção das pastas geopoliméricas. Destaca-se que os principais cristais observados na amostra são o quartzo, a caulinita (um silicato de alumínio e componente principal do caulim), a muscovita (um aluminossilicato básico de potássio monoclinico do grupo das micas) e a berlinita (um mineral composto por fosfato, que possui a mesma estrutura cristalina do quartzo, com um politipo isoestrutural de baixa temperatura, conhecido como α -quartzo, e um politipo isoestrutural de alta temperatura, conhecido como β -quartzo) ²⁰². Evidencia-se também a presença de fase não cristalina, caracterizada pelo alongamento da banda entre 15° e 30° (ângulo 2 θ).

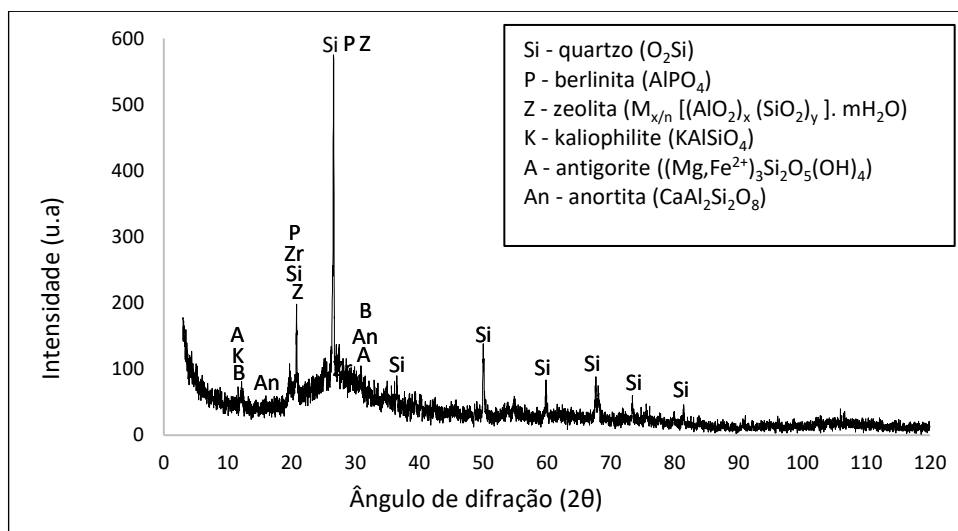
Figura 51 – Difração de raio X do metacaulim.



Fonte: O autor.

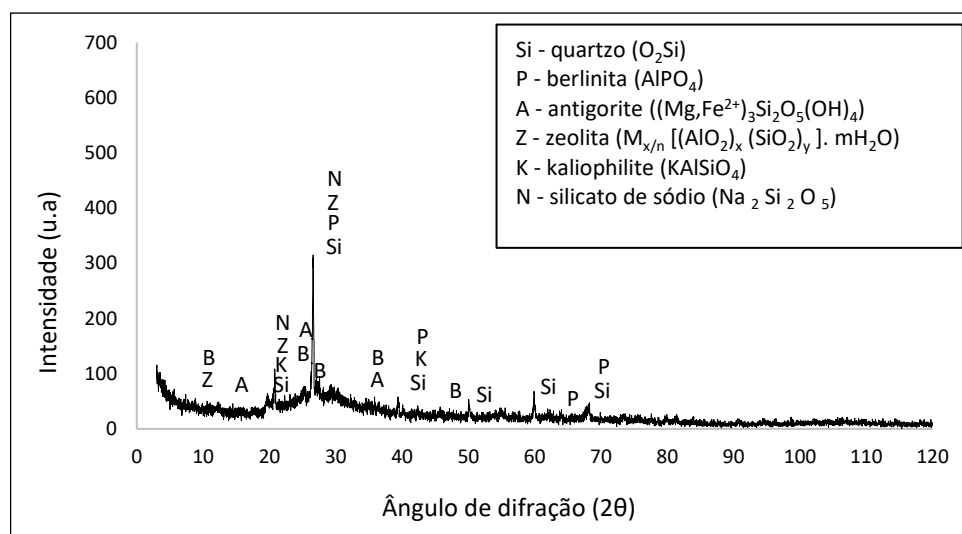
Na Figura 52 e Figura 53 estão apresentados os gráficos de DRX dos geopolímeros compostos com solução ativadora de 10 mol em cura ambiente assim como em cura à 60 °C, respectivamente.

Figura 52 – Difração de raio X dos geopolímeros feitos com 10 mol e cura em estufa à 60 °C.



Fonte: O autor

Figura 53 - Difração de raio X dos geopolímeros feitos com 10 mol e cura ambiente.



Fonte: O autor.

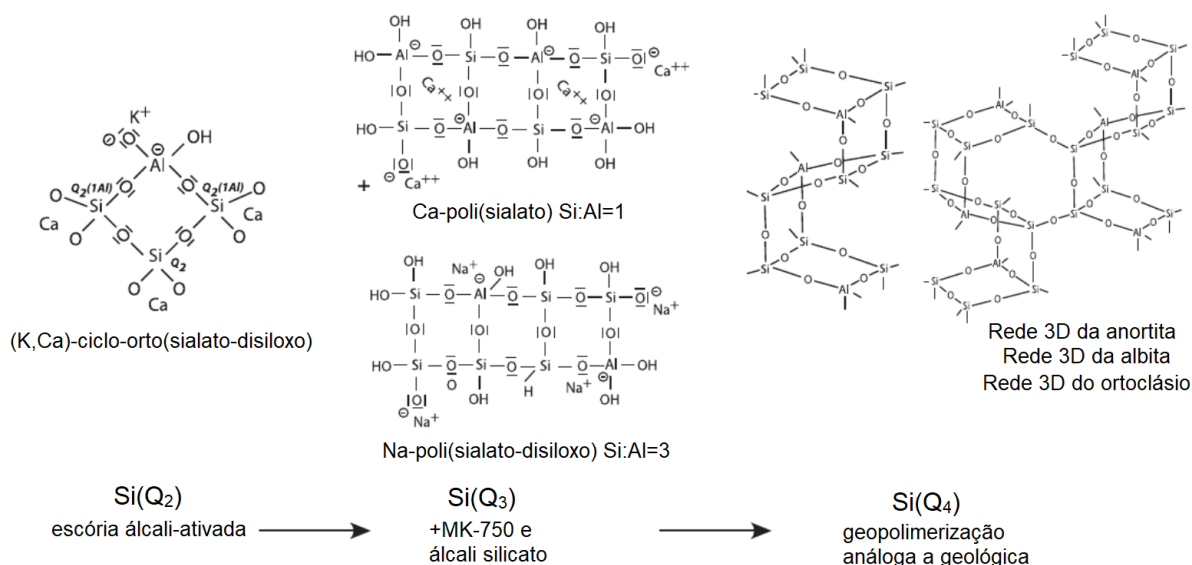
Observa-se a presença de silicato de sódio nos geopolímeros que foram curados em ambiente, composto este que não foi observado nos geopolímeros que passaram pelo tratamento térmico. Tal fato corrobora a afirmação de que a redução nas resistências mecânicas pode ter ocorrido devido à diminuição na cinética da reação, a ponto de os álcalis não reagirem totalmente com os precursores silicatos e aluminatos. Destaca-se que não foram observadas eflorescências nos corpos de prova, indicando que os álcalis foram consumidos nas reações de geopolymerização.

O quartzo, presente em ambos os ensaios, é comum dos próprios materiais utilizados, mas destaca-se que redes similares também podem ser formadas pela

geopolimerização¹⁷. Além disso, foi possível identificar a presença de um halo amorfo pronunciado entre 20° e 40° (ângulo 2θ) em ambos os geopolímeros, demonstrando que a microestrutura apresenta grau de amorficidade acentuado.

Segundo Davidovits¹⁷, na rede tridimensional dos geopolímeros, o endurecimento resulta da policondensação dos polímeros bidimensionais Ca- poli(sialato) Si:Al=1, e (Na,K)-poli(sialato-disiloxo) Si:Al=3, com Si (Q3) em direção a geopolímeros 3D reticulados mais estáveis com Si(Q4). Este mecanismo fornece estabilidade a longo prazo porque os cátions Na⁺ ou K⁺ são fixados e aprisionados dentro das estruturas dos tipos Ca-anortita, Na-albita ou K-ortoclásio (como no feldspato natural ou plagioclásio), conforme pode ser observado na Figura 54¹⁷. Sendo assim, a anortita observada em ambas as amostras pode ter ocorrido pela formação destas redes geopoliméricas tridimensionais mais estáveis, resultando no aumento das resistências mecânicas¹⁷.

Figura 54 - Formação de redes geopoliméricas tipo anortita, albita e ortoclásio.



Fonte: Adaptado de Davidovits¹⁷.

A anortita é comumente relatada na literatura, sendo também um indicativo da ocorrência da reação geopolimérica^{216,217}. Abdul Karim *et al.*²¹⁸ concluíram que a reação de geopolimerização ocorreu em argamassas geopoliméricas à base de solo. Isto foi confirmado pela detecção por meio de DRX de algumas fases zeolíticas como Albita/Anortita nos geopolímeros estudados. A ocorrência da berlinita, a qual é identificada em ambas as formas de cura, é outro indicativo que ocorreu

geopolimerização nas pastas, sendo esta amplamente abordada na literatura como importante estrutura que reforça as cadeias geopoliméricas ^{219–221}.

A antigorita, a qual ocorreu em ambas as formas de cura, é um filossilicato comum naturalmente e que pode ocorrer em ambientes com a presença de magnésio ²⁰². Destaca-se que este cristal pode ser encontrado nos precursores utilizados na fabricação de geopolímeros assim como ser formado durante o seu processo de cura ^{222,223}.

A boggsita é um silicato de alumínio sódio cálcico hidratado, que também pode ser denotado como (N,C)-A-S-H em sua fase gel, sendo ainda membro do grupo da zeólitas ²²⁴. Alguns trabalhos evidenciam que o aparecimento da boggsita como material zeolíticos pode contribuir para o ganho de resistências mecânicas nos geopolímeros ^{225,226}. No trabalho de Wan-en *et al.* ²²⁷ foi evidenciado que, para geopolímeros desenvolvidos usando cinzas volantes, a desagregação desta libera uma alta concentração de Na, Ca, Al e Si na fase inicial da mistura, sendo que todos os elementos podem ser precipitados simultaneamente. Ao mesmo tempo, a condição de cura por auto-aquecimento exotérmico, pode causar a reação de condensação acelerada da mistura. Assim, tanto os íons Na^+ quanto os Ca^{2+} atuam como carga balanceadora na estrutura de cadeia tetraédrica ligada a SiO_4 e AlO_4 . Tal situação propiciou a formação do gel 3D (N,C)-ASH assim como o surgimento de cristais de boggsita.

Yang *et al.* ²²⁸ estudaram o uso de escória de silicato de cálcio, cinza volante e escória de alto-forno como precursores para a obtenção de geopolímeros. O ativador alcalino foi o silicato de sódio, sendo que os principais materiais observados nos geopolímeros aos sete dias de cura foram o silicato dicálcico, calcita, lawsonita, C-S-H, boggsita, mulita, tetranatrolita, beidelita, quartzo e wairakita.

A wollastonita é um mineral da classe dos silicatos e forma agregados fibrosos ou colunares. Os cristais são tabulares, aciculares ou prismáticos curtos a longos. Geralmente a wollastonita ocorre associado a calcita, grossulária, diopsídio, vesuvianita, akermanita, merwinita, larnita, spurrita etc. ²⁰². Em geopolímeros a wollastonita geralmente é observada em precursores assim como matrizes que passaram por processos de calcinação ou elevação de temperatura ^{229,230}.

Quanto à kaliophilita, que ocorreu em ambas as formas de cura, Ren *et al.* ²³¹ observaram que, com o aumento do teor de produtos da fase cristalina no geopolímero à base de metacaulim, conseqüentemente, a refratariedade do material é melhorada.

Experimentalmente, foi comprovado que os produtos da fase cristalina formados nos geopolímeros estudados são cristais de zeólita (zeólita A, sodalita, kaliophilita e leucita).

Klima *et al.* ²³² constataram que a kaliophilita pode ser formada em geopolímeros em baixas e altas temperaturas (600–900 °C), sendo que nestas temperaturas, o grupo feldspatóide de cristais com baixo teor de sílica formariam nefelina (sistema Na) e kaliophilita (sistema K)). Essas mudanças estão principalmente relacionadas à temperatura de transição vítrea e ao comportamento viscoelástico dos sólidos.

Neste mesmo viés, Nikolov *et al.* ²³³ concluíam que, em baixas temperaturas, o geopolímero tradicional é caracterizado principalmente por uma estrutura amorfa. Porém, com o aumento da temperatura, o geopolímero passa a recrystalizar, principalmente em plagioclásios, feldspatóides ou feldspatos, que então, à semelhança da cerâmica tradicional, fundem-se, formando uma fase líquida. As principais fases minerais após o aquecimento dos sistemas geopoliméricos são sodalita, nefelina, albita, kaliophilita, leucita, sanidina, anortoclásio, kalsilita, cristobalita etc. Os autores corroboram estes resultados, reforçando que em altas temperaturas ocorreram as fases cristalinas feldspatóides, como kaliophilita, leucita (ativada por K) e nefelina (ativada por Na).

A formação de produtos zeolíticos nos geopolímeros é comum e denota a efetividade da reação. Os produtos de hidratação em fase gel são considerados precursores de zeólita ²³⁴. A composição do geopolímero varia de acordo com diversas condições experimentais e as diferentes proporções de matéria-prima, podendo gerar maior quantidade de fase cristalina zeolíticas no geopolímero ^{235–237}.

A relação entre precursores e ativadores é importante fator para a geração de zeólitas assim como a relação Si/Al. Neste sentido, Wan *et al.* ²³⁸ relatam que ocorreram zeólitas do tipo NaA em geopolímero quando a relação Si/Al dos precursores era 1. Em seu estudo Zibouche *et al.* ²³⁹, observaram que a ocorrência das zeólitas do tipo NaA se deu quando os teores de alumínio eram superiores ao silício enquanto a zeólita X ocorreu quando a proporção de sílica para alumínio foi aumentada. Li *et al.* ²⁴⁰ observaram que a zeólita NaA ocorreu quando o geopolímero à base de metacaulim foi ativado por solução de NaOH. Por outro lado, nenhuma zeólita foi formada quando o silicato de sódio foi usado como ativador alcalino. Panagiotopoulou, Tsivilis e Kakali ²⁴¹ observaram que o aumento do teor de silício na

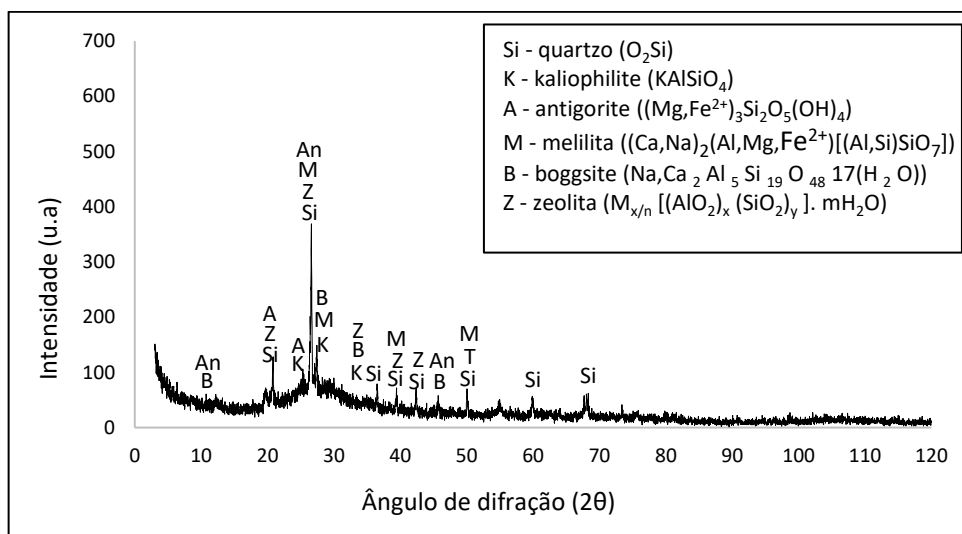
solução ativadora promove a formação de fases mais viscosas e, conseqüentemente, dificulta a formação de zeólita.

Quanto ao efeito da cura dos geopolímeros na formação de zeólitas, Granizo, Palomo e Fernandez-Jiménez ²⁴² observaram que as zeólitas começaram a se formar quando as pastas foram curadas por 10 horas à 85 °C. Em tempos menores as mesmas não ocorrem quando se utiliza metacaulim como precursor. Já quanto ao efeito da temperatura, Sore *et al.* ²⁴³ verificaram que as cristalinidades da zeólita NaA em geopolímeros à base de metacaulim e cinza de casca de arroz aumentaram com as temperaturas de cura elevadas. Li *et al.* ²⁴⁴ também observaram que aumentos de temperatura na cura das pastas geopoliméricas intensificam a formação de zeólitas.

A Figura 55 e Figura 56 apresentam os resultados dos ensaios de DRX para as pastas confeccionadas com soluções de 15 mol. Além dos mesmos produtos encontrados nas amostras confeccionadas com 10 mol, foi possível identificar outros cristais como a tobermorita e melilita nas amostras curadas à 60 °C. Nas amostras curadas em ambiente, foi possível identificar estilbita.

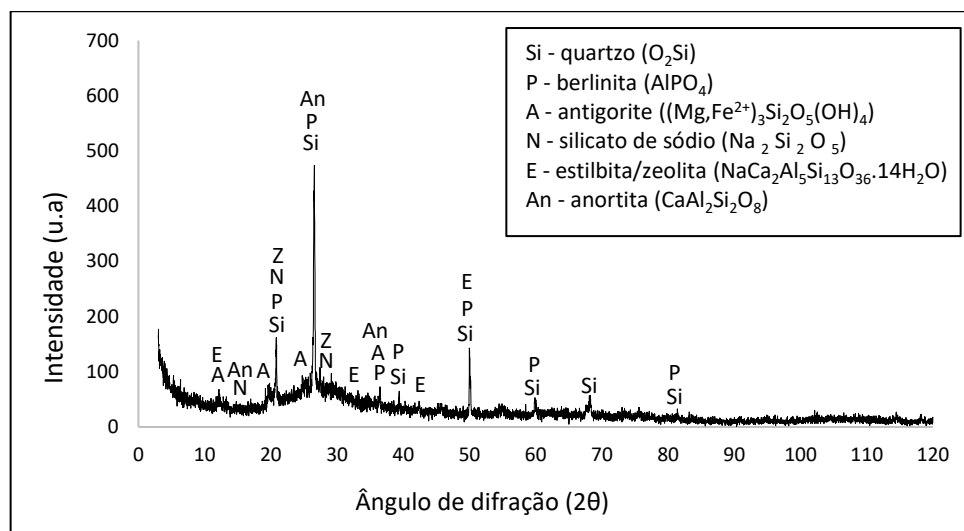
Nas amostras em cura ambiente, foi possível observar também a presença de silicato de sódio, oriundo do ativador e precursor utilizado, assim como ocorreu nas molaridades de 10 mol. Esta ocorrência apenas nas amostras em cura ambiente ratifica a afirmação feita anteriormente de que a temperatura aumenta a cinética da reação, inclusive contribuindo no ganho de resistência mecânica.

Figura 55 - Difração de raio X dos geopolímeros feitos com 15 mol e cura em estufa à 60 °C.



Fonte: O autor.

Figura 56 - Difração de raio X dos geopolímeros feitos com 15 mol e cura ambiente.



Fonte: O autor.

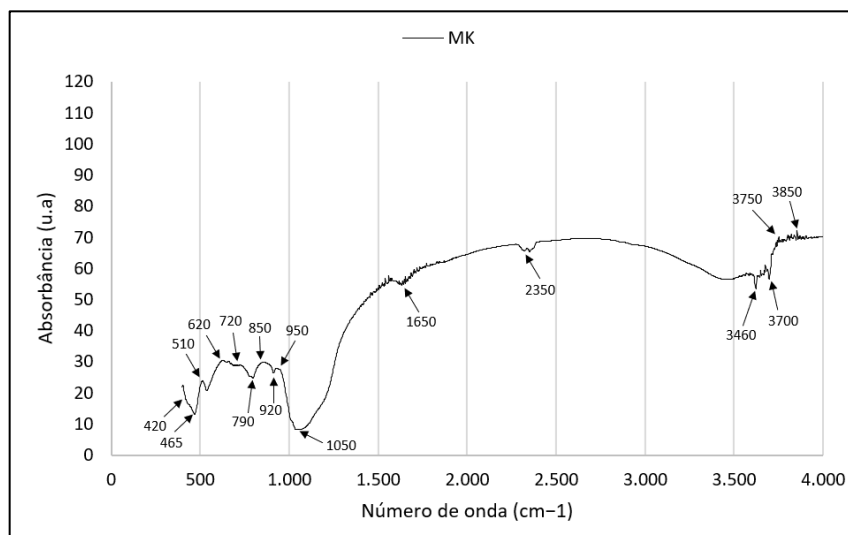
Nas amostras com elevação de temperatura, foram observados ainda picos de menor intensidade correspondentes a tobermorita, melilita, wollastonita e berlinita. Como os picos podem ser interpretados como ruídos, eles não constam na representação gráfica. A tobermorita é um mineral da classe dos silicatos, pertencente ao chamado "grupo da tobermorita" ²⁰². A tobermorita indica que ocorreu a geopolimerização conforme observado no trabalho de Jena e Panigrahi ²⁴⁵, sendo que foi possível observar a formação de clinozoisita, gismondina, natrolita, tobermorita, wairakite e C-S-H em geopolímeros feitos com escória de ferro e cromo. A bibliografia indica que a tobermorita pode ser formada devido a geopolimerização ^{246, 247, 248}.

A melilita é outro indicativo da ocorrência da geopolimerização, sendo que estes cristais podem formar redes do tipo melilita ^{249, 250}. Zhou *et al.* ²⁵¹ relatam que a melilita é uma das principais fases observadas nos geopolímeros, juntamente com a albita.

A estilbita, identificada nas amostras em cura ambiente, é um silicato do grupo das zeólitas ²⁰². Não existem muitos trabalhos que relatem a formação deste tipo de zeólita em geopolímeros, mas sim a sua ocorrência em precursores ^{252,253}. Desta forma, a sua identificação por DRX, está provavelmente atrelada a formação de zeólitas de forma geral devido ao tipo de estrutura compartilhada ou com semelhanças entre as formas que estas ocorrem.

A análise por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) apresenta a formação das ligações atômicas Si-O-T, onde T vem a ser Si ou Al tetraédricos, sendo estas as principais ligações a serem estudadas nos geopolímeros ¹⁴⁹. A Figura 57 apresenta a análise de FTIR do metacaulim.

Figura 57 – Análise de FTIR do metacaulim.



Fonte: O autor.

Davidovits ¹⁸ afirma que a análise de FTIR pode identificar a banda principal (Si, Al e O) próxima a 1000 cm^{-1} , como apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 – Características das bandas de infravermelho de precursores e geopolímeros.

Si – O	1080 – 1100 cm^{-1} (vibração simétrica)
Si(Al) – O	1008 cm^{-1} (vibração assimétrica)
Al – OH	914 cm^{-1} (6 cordenações de Al – OH vibração de alongamento)
Si – OH	840 cm^{-1} (vibração de flexão)
Al – O	798 cm^{-1} (4 cordenações de Al – OH vibração de alongamento)
Si – O	694 cm^{-1} (vibração de alongamento simétrico)
Si - O – Al	540 cm^{-1} (vibração de flexão)
Si – O	469 cm^{-1} (vibração de flexão no plano)

Fonte: Adaptado de Davidovits ¹⁸.

O ensaio de FTIR é importante ferramenta para a caracterização da evolução estrutural dos geopolímeros, sendo que as bandas de absorção distintas entre o geopolímero formado e os seus materiais precursores podem demonstrar a evolução do processo de geopolymerização ¹²⁰.

As vibrações do polissialato e polisilato-siloxo apresentam semelhanças quanto aos aluminossilicatos, sendo estas atribuídas às ligações de Si-O-Si e Si-O-Al, sendo estão observadas nos valores de $950\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ e em $420\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ ^{18,254}. A relação entre Si:Al dos aluminossilicatos pode alterar a frequência das vibrações observadas no FTIR, sendo que quanto maior a quantidade de tetraedros de alumínio menores serão as frequências observadas nestes. A Tabela 14 apresenta características das bandas dos aluminossilicatos ²⁵⁴.

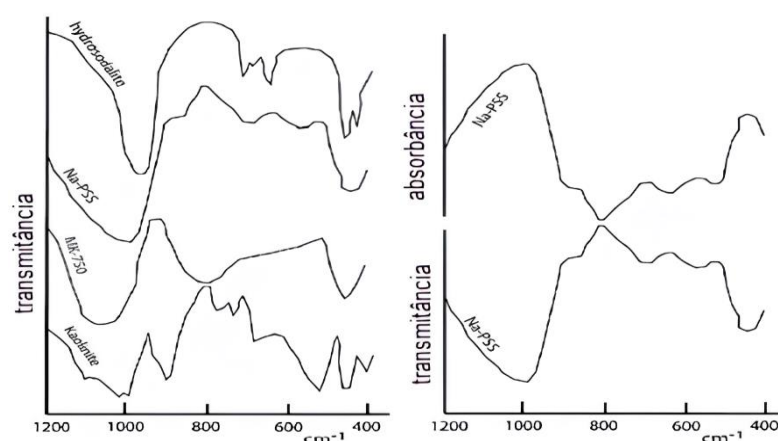
Tabela 14 - Bandas características e suas interpretações

Banda de absorção	Interpretação
3695-3660 cm^{-1}	Grupos hidroxilas na caulinita
3450 e 1650 cm^{-1}	OH da água de hidratação
1454 cm^{-1}	Na_2CO_3
1080-1050 cm^{-1}	Vibração de alongamento assimétrico Si-O-Al
1010-980 cm^{-1}	Vibração de estiramento Si-O-Al
912 cm^{-1}	Alongamento Al(VI)-OH
800-500 cm^{-1}	Vibração de dobramento Al-O-Si
450-470 cm^{-1}	Vibração de dobramento Si-O-Si

Fonte: Adaptado de Catauro *et al.* ²⁵⁴.

A maior banda característica do caulim se mantém após a sua calcinação e formação do metacaulim como apresentado na Figura 58.

Figura 58 - Espectro do infravermelho para o aluminossilicato (caulinita, metacaulim MK-750) e para o geopolímero(esquerda); espectro do Na-polisilato (siloxo) plotado em transmitância e absorbância (direita).



Fonte: Adaptado de Davidovits ¹⁸.

Após a geopolimerização do metacaulim (representado pela sigla Na-PSS na Figura 58), estes valores se reduzem. Isto indica a formação de novas fases e a

mudança estrutural deste material, sendo que esta variação para um número de onda mais baixo é oriunda da substituição parcial do SiO_4 por AlO_4 , resultando em uma mudança na ligação Si-O ¹⁸.

Quanto a análise do metacaulim, destaca-se que as bandas de vibração presentes nas regiões de 420 cm^{-1} a 470 cm^{-1} representam as flexões Si-O-Si assim como Si-O e Al-O ^{255–257}. A inflexão característica em 510 cm^{-1} também está relacionada com as ligações Si-O-Si ²⁵⁵.

As bandas presentes na região entre 600 cm^{-1} e 800 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de tensão da ligação Al-O, especificamente para íons Al com coordenação 4. As bandas localizadas na região entre 400 e 600 cm^{-1} podem estar associadas a vibrações devido à deformação da ligação Si-O-Si e Al-O-Si ^{258–260}.

A banda especificamente disposta em 620 cm^{-1} representa o quartzo presente nas amostras estudadas ²⁶¹, sendo que deformações entre 640 cm^{-1} e 800 cm^{-1} também podem representar este tipo de material ^{257,262–264}.

As vibrações referentes as ligações de Si-O-Al podem ser visualizadas na região de 790 cm^{-1} a 810 cm^{-1} , com flexão vibracional na região de 450 cm^{-1} ²⁶³. Um alongamento do Si-O apresenta bandas vibracionais próximas de 1050 cm^{-1} e 1088 cm^{-1} ²⁶³.

Os estiramentos e flexões observados em 1650 cm^{-1} 3460 cm^{-1} estão relacionadas à água adsorvida na estrutura, assim como a os estiramentos de O-H ^{218,258,261–265}.

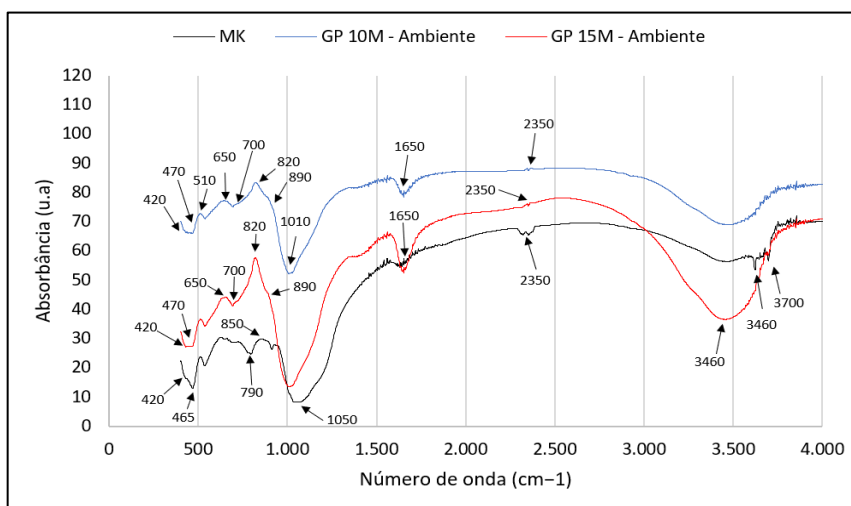
As vibrações próximas a 2350 cm^{-1} podem estar relacionadas a íons hidroxilas presentes no material, como K-OH-S=O e K-OH-C=O ²⁶⁶. Neste viés, é possível afirmar que, entre 3400 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} , ocorre a deformação axial da hidroxila (OH) ²⁶², sendo que em 3460 cm^{-1} ocorre ainda o estiramento -OH, HOH ^{255,259,260,263}. De forma geral, a literatura indica que a partir de 3000 cm^{-1} pode ocorrer a incidência de íons hidroxila nos espectros ²⁶⁷.

Na Figura 59 são apresentadas as análises de FTIR realizadas nos geopolímeros curados em temperatura ambiente nas molaridades de 10 mol e 15 mol.

Analisando os resultados dos geopolímeros compostos com o agregado C, fica evidente que os comportamentos entre as molaridades de 10 mol e 15 mol são muito parecidas se levar apenas em consideração o número de onda dos picos e vales característicos. Desta forma, as principais diferenças ocorrem quanto a absorbância e intensidade de ambas as molaridades, sendo que na molaridade de 15 mol percebe-

se uma maior variação de absorbância em ondas específicas como 820 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} e 3460 cm^{-1} por exemplo.

Figura 59 - Análise de FTIR dos geopolímeros curados em temperatura ambiente nas molaridades de 10 mol e 15 mol.



Fonte: O autor.

Segundo Catauro *et al.* ²⁵⁴ a relação entre Si:Al dos aluminossilicatos pode alterar a frequência das vibrações observadas no FTIR, sendo que quanto maior a quantidade de tetraedros de alumínio menores serão as frequências observadas nestes. Isto pode ter ocorrido com a variação da molaridade, sendo que quando se utilizou 10 mol as intensidades foram menores.

Assim como ocorreu no metacaulim, no GP C 10 mol e 15 mol as ondas em 420 cm^{-1} a 470 cm^{-1} representam as flexões Si-O-Si assim como Si-O e Al-O ^{255–257}. A inflexão característica em 510 cm^{-1} também se mantém, e está relacionada com as ligações Si-O-Si ²⁷⁵.

As faixas de frequência situadas entre 600 cm^{-1} e 800 cm^{-1} estão associadas às vibrações de tensão da ligação Al-O, especialmente para íons de alumínio com coordenação 4. Já as bandas localizadas na faixa entre 400 e 600 cm^{-1} podem estar relacionadas a vibrações decorrentes da deformação das ligações Si-O-Si e Al-O-Si ^{258–260}.

A banda disposta em 620 cm^{-1} no metacaulim representam o quartzo presente no material ²⁶¹, sendo que em ambos os geopolímeros este pico ocorre em 650 cm^{-1} . Esta transição apresenta as vibrações de alongamento simétrico do Si-O do quartzo, sendo que este passa a ser consumido pela geopolimerização ¹⁸.

Segundo Santa ²⁶³, as vibrações referentes as ligações de Si-O-Al podem ser visualizadas na região de 790 cm^{-1} a 810 cm^{-1} , sendo possível observar o surgimento de uma flexão simétrica em 820 cm^{-1} em ambos os geopolímeros, assim como o desaparecimento de uma inflexão assimétrica em 790 cm^{-1} no metacaulim. Estes resultados evidenciam a formação de ligações Si-O-Al típicas das formações geopoliméricas.

As vibrações de $1050\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$ correspondem as vibrações do estiramento assimétrica do Si-O-Si, e as vibrações de $980\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$ correspondem ao estiramento do Si-O-Al ²⁵⁴. É possível identificar no metacaulim um pico de vibração em 1050 cm^{-1} , enquanto nos geopolímeros a ocorrência de uma banda com vibração de aproximadamente 1010 cm^{-1} . Silva ²⁶⁸ identificou o mesmo comportamento em seu trabalho, evidenciando a geopolimerização. Segundo Valseck *et al.* ²⁶⁹, a principal característica do geopolímero é esse deslocamento da banda associada a vibração de estiramento T-O (T é Si, ou Al) para número de onda inferiores em relação ao precursor. Essa mudança do número de onda maior no metacaulim para um número de onda menor no material ativado alcalinamente, demonstra que uma alteração na microestrutura ocorreu durante a reação, resultando na formação de novos produtos, o que pode ser atribuído a substituição parcial do SiO_4 por AlO_4 resultando em uma mudança na ligação Si-O, evidenciando a ocorrência de uma reação de geopolimerização ¹⁵.

Os estiramentos e flexões observados em 1650 cm^{-1} a 3460 cm^{-1} estão relacionadas à água adsorvida na estrutura assim como os estiramentos de O-H ^{218,258,261–265}.

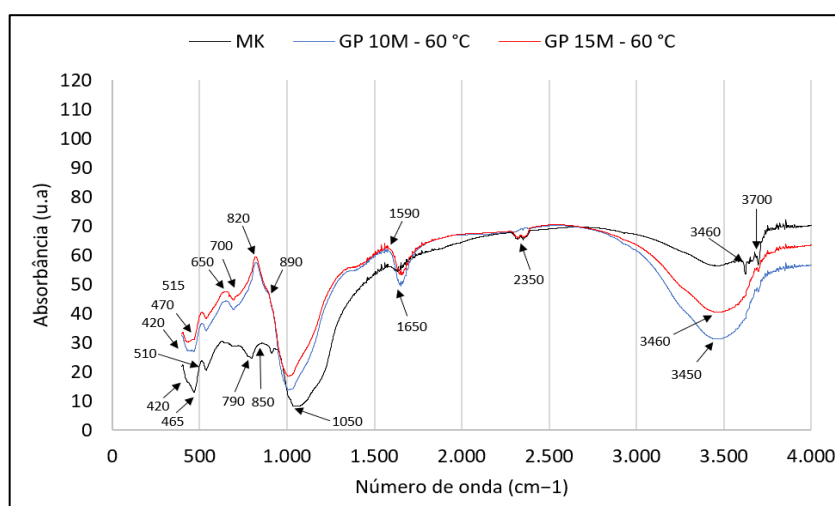
As vibrações próximas a 2350 cm^{-1} podem estar relacionadas a íons hidroxilas presentes no material como K-OH-S=O e K-OH-C=O ²⁶⁶. Neste viés, é possível afirmar que entre 3400 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} ocorre a deformação axial da hidroxila (OH^-) ²⁶², sendo que em 3460 cm^{-1} ocorre ainda o estiramento -OH, HOH. De forma geral, a literatura indica que a partir de 3000 cm^{-1} pode ocorrer a incidência de íons hidroxila nos espectros ²⁶⁷.

A Figura 60 apresenta as análises de FTIR realizadas nos geopolímeros curados à $60\text{ }^\circ\text{C}$ nas molaridades de 10 mol e 15 mol. É interessante observar que os comportamentos dos geopolímeros durante a cura térmica apresentaram grande similaridade com os resultados observados nos geopolímeros curados em temperatura ambiente, em ambas as molaridades.

Mesmo sem o surgimento de picos referentes a novos compostos observa-se que o GP 10 mol apresentou flexões mais acentuadas em 650 cm^{-1} e 3460 cm^{-1} , as quais estão relacionadas à água adsorvida na estrutura, conforme já relatado anteriormente. Já no traço GP 15 mol, ocorre uma redução na absorbância em ambos os picos característicos, denotando uma provável redução da água adsorvida neste traço.

Outro ponto a ser observado é que a mudança da banda do metacaulim que ocorre em 1050 cm^{-1} para aproximadamente 1010 cm^{-1} . Segundo a bibliografia, este é o principal indicativo da geopolimerização devido a formação de novos produtos da substituição parcial do SiO_4 por AlO_4 que resultando em uma mudança na ligação Si-O¹⁵.

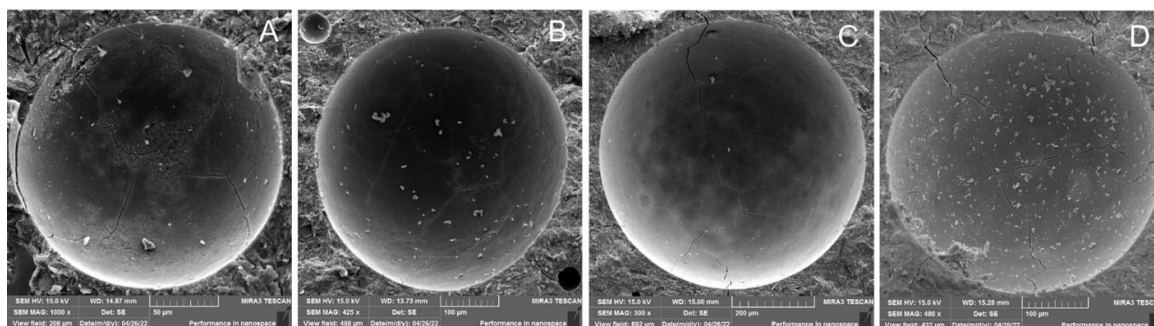
Figura 60 - Análise de FTIR dos geopolímeros nas molaridades de 10 mol e 15 mol.



Fonte: O autor.

A Figura 61 apresenta um comparativo entre os poros mais aparentes das quatro pastas em estudo. É possível observar a não formação de eflorescências ou produtos nos poros em escala microscópica como já se esperava, sendo que isto também não foi observado a olho nu. É possível destacar que as paredes de todos os poros estão lisas e sem pequenas perfurações ou porosidades menores, demonstrando que a matriz criada é densa, diferentemente das matrizes geralmente observadas em pastas de cimento Portland.

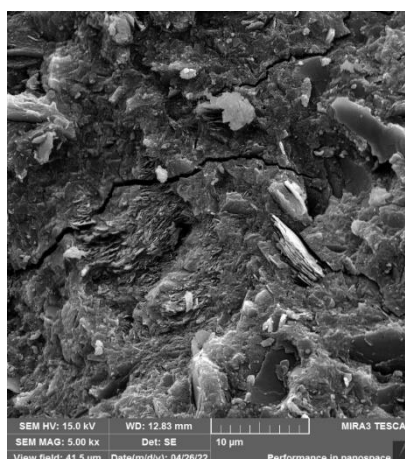
Figura 61 - Comparação entre os poros das pastas geopoliméricas: A) Pasta 10 mol e cura ambiente. B) Pasta 15 mol e cura ambiente. C) Pasta 10 mol e cura em estufa à 60 °C. D) Pasta 15 mol e cura em estufa à 60 °C.



Fonte: O autor.

A Figura 62 apresenta a matriz da pasta geopolimérica produzida com 10 mol e cura ambiente.

Figura 62 - Matriz da pasta de geopolímero composta com solução de 10 mol e cura ambiente.

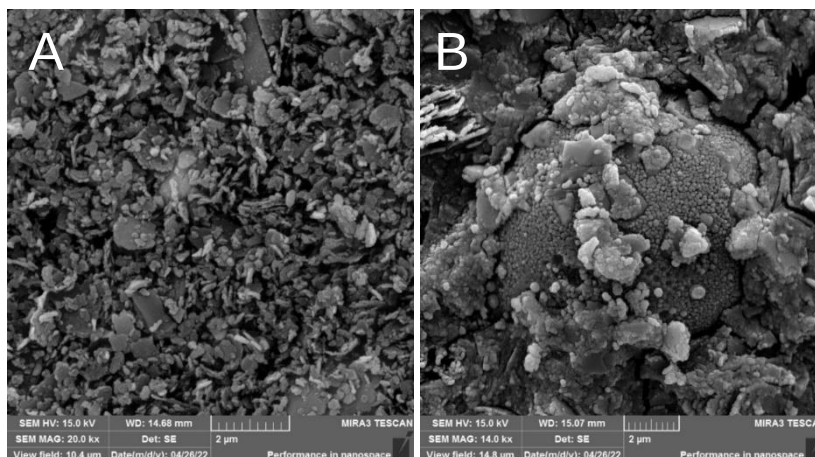


Fonte: O autor.

É possível observar a densidade da matriz assim como a ausência de cristalização do geopolímero, fato este que ocorreu nas primeiras pastas sem a utilização de silicato de sódio. A literatura indica que a cristalização pode afetar negativamente as resistências mecânicas, sendo que desta forma esta afirmação corrobora com o aumento das resistências à compressão observadas nos traços com silicato de sódio e menor formação de cristais visíveis no MEV ¹⁷.

A Figura 63 apresenta duas microscopias eletrônicas com maiores magnificações, sendo a primeira das pastas geopoliméricas com 10 mol em cura ambiente e a segunda a pasta geopolimérica com 15 mol em cura ambiente.

Figura 63 – Pastas geopoliméricas: A) 10 mol em cura ambiente. B) 15 mol em cura ambiente.



Fonte: O autor.

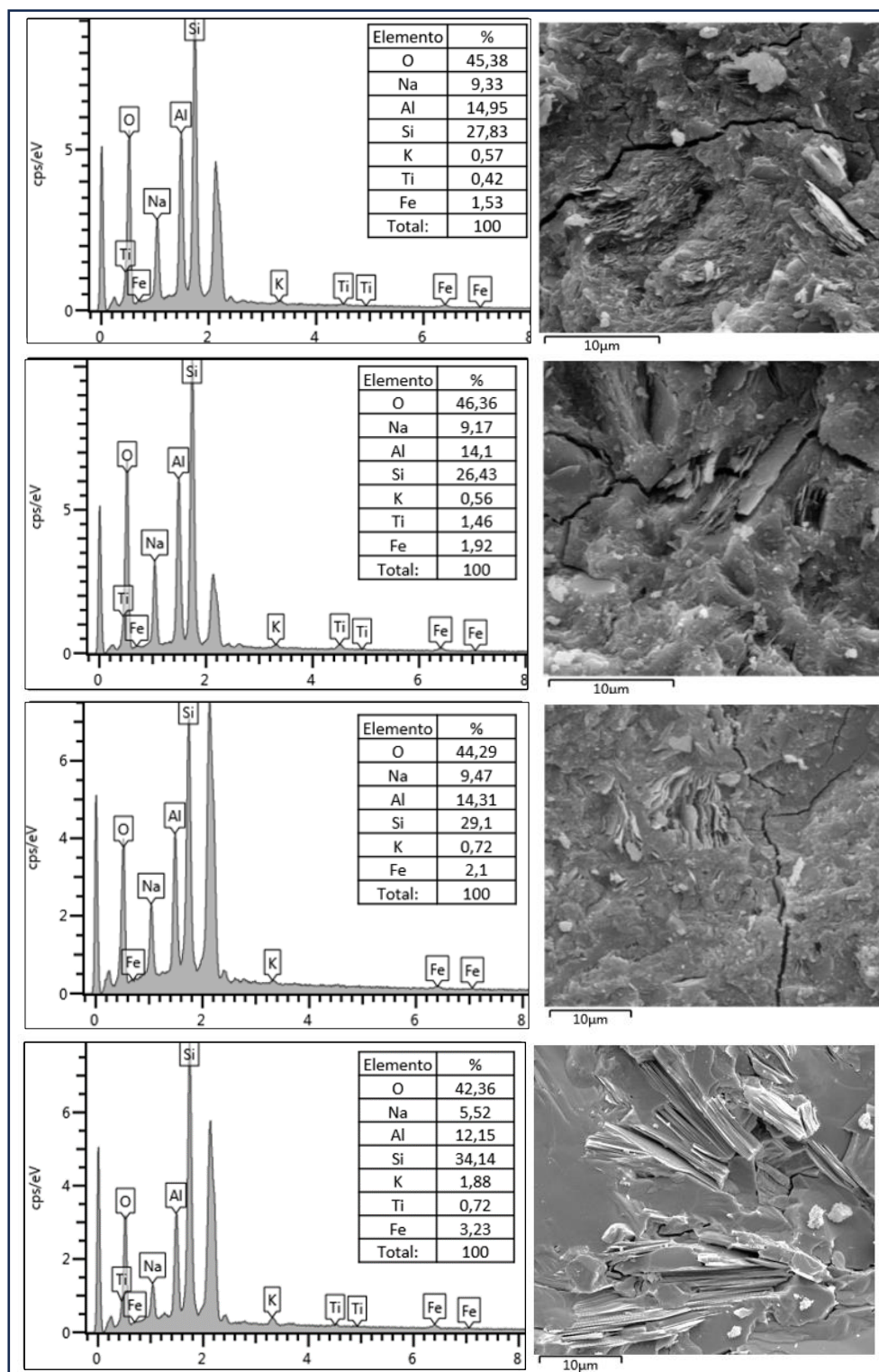
Pelas análises de MEV, fica evidente que os geopolímeros formados não apresentam cristais proeminentes, mas sim uma estrutura muito similar as encontradas por Davidovits ¹⁷.

A matriz das pastas geopoliméricas apresenta uma trama desordenada formada por micélios, ora esféricos, ora lamelares, o que faz com que as resistências mecânicas sejam superiores às matrizes cristalinas. Destaca-se que o geopolímero estudado por Davidovits ¹⁷ era pautado principalmente na formação de potássio-poli(sialato-siloxo), como é o caso dos geopolímeros em estudo.

Na Figura 64, apresentam-se as análises de EDS das pastas geopoliméricas nas diferentes molaridades e formas de cura estudadas neste capítulo. Foi possível identificar que em todas as pastas as proporções de Si:Al ficam em torno de 1:2, proporção idealizada para esta pesquisa por ser uma das mais simples e referenciadas na literatura. Além disso, o sódio presente nos ativadores e precursores (hidróxido de sódio e silicato de sódio), está presente em proporções variando entre 5,5 e 9,5%, fato este que denota a sua necessidade na formação das cadeias geopoliméricas. Foi possível notar ainda frações menores de ferro, titânio e potássio, sendo estes materiais característicos da composição dos precursores.

O ataque alcalino começa nas faces externas da partícula de metacaulinita e continua, camada por camada, desde as bordas até a parte interna da partícula ¹⁷. Esta é uma característica muito importante, o que induz dois mecanismos diferentes de geopolimerização e formando fases distintas como a nefelina (NaAlSiO_4), Si:Al=1, e a albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Si:Al=3, sendo que estas duas fases podem coexistir com um valor global Si:Al=2 ¹⁷.

Figura 64 - EDS da matriz geopolimérica das pastas aos 28 dias: A) 10 mol em cura ambiente. B) 10 mol em cura à 60 °C. C) 15 mol em cura ambiente. D) 15 mol em cura à 60 °C.

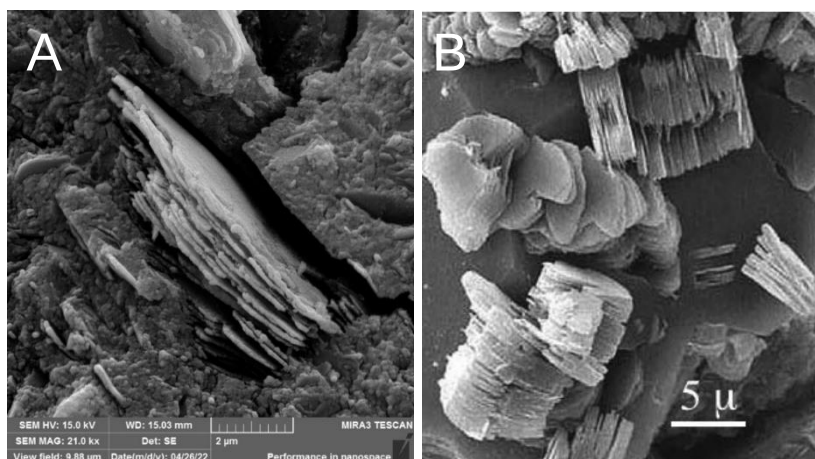


Fonte: O autor.

Na Figura 65 (A), observa-se a estrutura da caulinita na pasta geopolimérica com 10 mol em cura ambiente, e a Figura 65 (B) apresenta uma estrutura similar observada por Davidovits ¹⁷. Conforme apresentado pelo autor, a calcinação da

caulinita não destrói a estrutura lamelar das partículas de metacaulinita em formato tabular. Destaca-se ainda que as partículas de caulinita retêm seu contorno hexagonal muito acima da temperatura de desidratação, até 750 °C ¹⁷.

Figura 65 - Estrutura da caulinita em geopolímeros: (A) Microscopia da pasta geopolimérica com 10 mol em cura ambiente. (B) Microscopia realizada por Davidovits (2017).



Fonte: O autor.

4.2.4 Conclusão parcial Etapa II

Com a finalização da etapa de formulação e estudo dos geopolímeros a serem utilizados nesta pesquisa, é possível concluir que, mesmo utilizando-se um traço simplificado inicial com metacaulim e hidróxido de sódio, a temperatura de cura e molaridades das soluções tem grande influência para o ganho de resistências mecânicas, corroborando com o que está relatado na bibliografia. Com o traço simplificado foi possível obter resistências de aproximadamente 10 MPa, consideradas insuficientes para a aplicação em argamassas juntamente com o cimento Portland.

As baixas resistências se mantiveram nas argamassas geopoliméricas elaboradas com os agregados, metacaulim e hidróxido de sódio. Pelas análises da bibliografia existia a possibilidade de falta de silicatos livres para que ocorresse o processo de geopolimerização de forma satisfatória, mesmo quando foram utilizados os agregados reativos.

O efeito deletério da expansão oriunda da reação álcali-agregado mostrou-se inexistente nas análises do traço quanto a utilização de agregados reativos juntamente com geopolímeros, visto que pelo ensaio acelerado não foram observadas expansões

significativas em relação a norma que rege o ensaio. Outro ponto importante observado é que a disponibilidade de ativadores alcalinos de forma demasiada pode promover a exsudação de álcalis na superfície das pastas ou argamassas como foi possível observar elevando-se a molaridade das soluções.

Foi possível observar a formação de cristais de zeólitas e sodalitas nas argamassas do traço simplificado, sendo que a existência destes tem relação direta com a molaridade da solução preparada pelos ativadores. Foi possível observar também que ocorre a dissolução dos agregados pela alta alcalinidade do sistema, sendo que estes produtos podem auxiliar na formação de geopolímeros juntamente com o metacaulim.

Para o traço das argamassas geopoliméricas com o silicato de sódio compondo os ativadores e precursores foi possível obter resistências mecânicas consideradas adequadas, variando entre 27,92 MPa e 22,43 MPa para a cura térmica à 60 °C com molaridades de 10 mol e 15 mol respectivamente, e 25,10 MPa e 20,07 MPa para cura ambiente com molaridades de 10 mol e 15 mol.

Além disso, a geopolimerização foi comprovada por DRX, sendo possível identificar fases características (zeólitas, berlinita, kaliophilita, antigorita, anortita, boggsita, estilbita, tobermorita e melilita). Nos traços curados em temperatura ambiente foi observado ainda silicato de sódio, fato que não ocorreu na cura térmica. Isto pode ser explicado pela não utilização total do precursor e denota a importância do tratamento térmico para a evolução da geopolimerização.

As análises de FTIR dos geopolímeros em ambas as formas de cura e ambas as molaridades, demonstram a ocorrência da geopolimerização principalmente pelas transições dos picos característicos do metacaulim para os geopolímeros respectivamente de 620 cm^{-1} para 650 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} para 1010 cm^{-1} , 790 cm^{-1} para 820 cm^{-1} . Além disso foi possível identificar os picos característicos da água estrutural e presente nas amostras assim como hidroxilas.

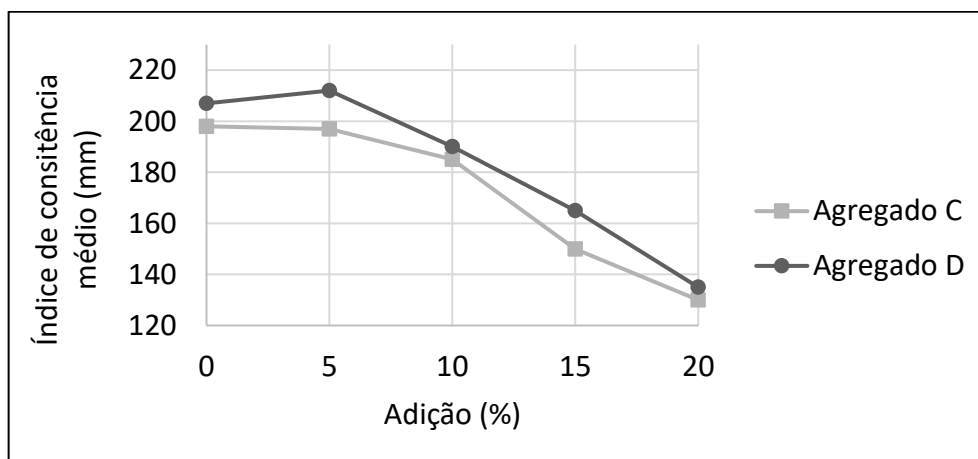
Desta forma, após a definição dos geopolímeros a serem utilizados com silicato de sódio, metacaulim e hidróxido de sódio, serão apresentadas as análises nas argamassas compostas por cimento Portland.

4.3 ETAPA III – ANÁLISE DO CONTROLE DA RAA POR MEIO DA ADIÇÃO DE METACAULIM SEM ATIVADORES ALCALINOS COM CURA EM SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO À 60 °C

Nesta etapa, foram utilizados os agregados C (menos reativo) e D (mais reativo), conforme detalhado na metodologia. O traço adotado foi 1:2,25:0,55, e as argamassas foram confeccionadas seguindo as proporções indicadas nos APÊNDICES C e D. Procedeu-se à substituição de cimento por metacaulim, nas proporções de 5%, 10%, 15% e 20%, comparando-se com o traço sem substituição. Essas substituições visaram observar os efeitos de uma adição pozolânica na matriz das argamassas e verificar se isso pode gerar formações características da geopolimerização.

Ainda no estado fresco, foi realizado o ensaio para determinação do índice de consistência médio das argamassas, a fim de identificar os efeitos da adição na consistência da mistura, conforme apresentado na Figura 66.

Figura 66 – Consistência argamassas com as substituições de cimento por metacaulim.



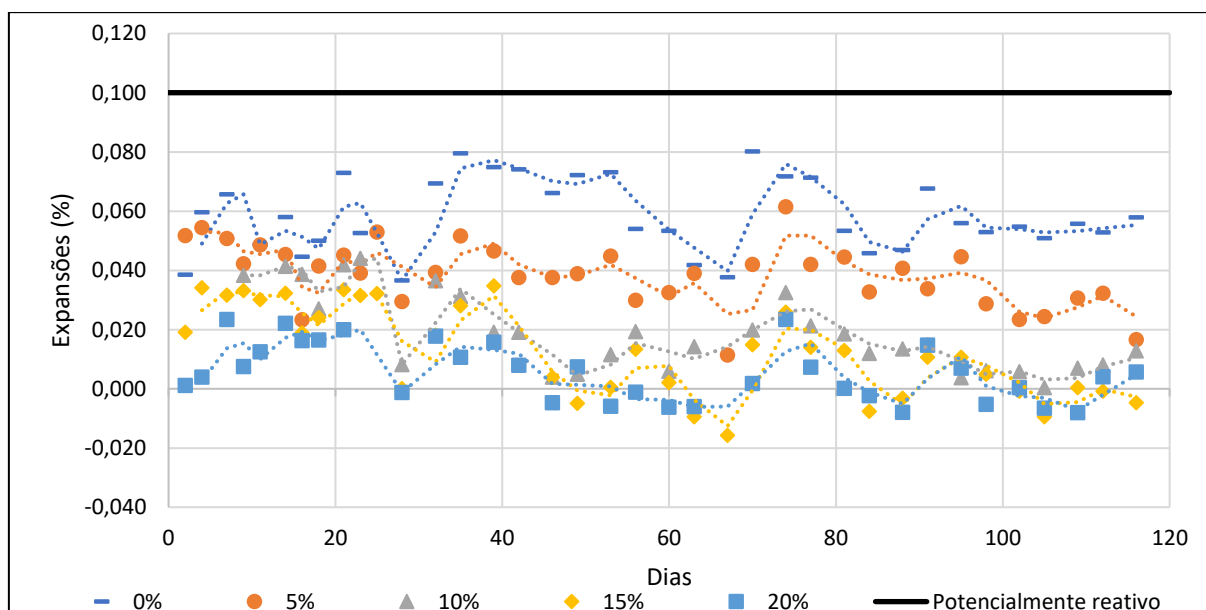
Fonte: O autor.

Com a utilização do metacaulim, a consistência das argamassas foi afetada com o aumento das proporções de substituição do cimento (Figura 66). Devido à elevada finura do material precursor, há a tendência de acúmulo de líquido entre as partículas devido à ocorrência de uma maior área superficial. Isso promove a redução de fluidos livres entre as partículas, aumentando assim a consistência das argamassas ²⁷⁰.

Destaca-se que o índice de consistência é um fator preponderante para a mistura e moldagem de corpos de prova de argamassa, podendo impossibilitar esses processos caso a quantidade de água de amassamento seja menor do que o necessário. Neste contexto, é importante destacar que, mesmo com a redução do índice de consistência, os traços com as maiores porcentagens de metacaulim foram capazes de ser misturados e moldados, não apresentando defeitos aparentes nos corpos de prova.

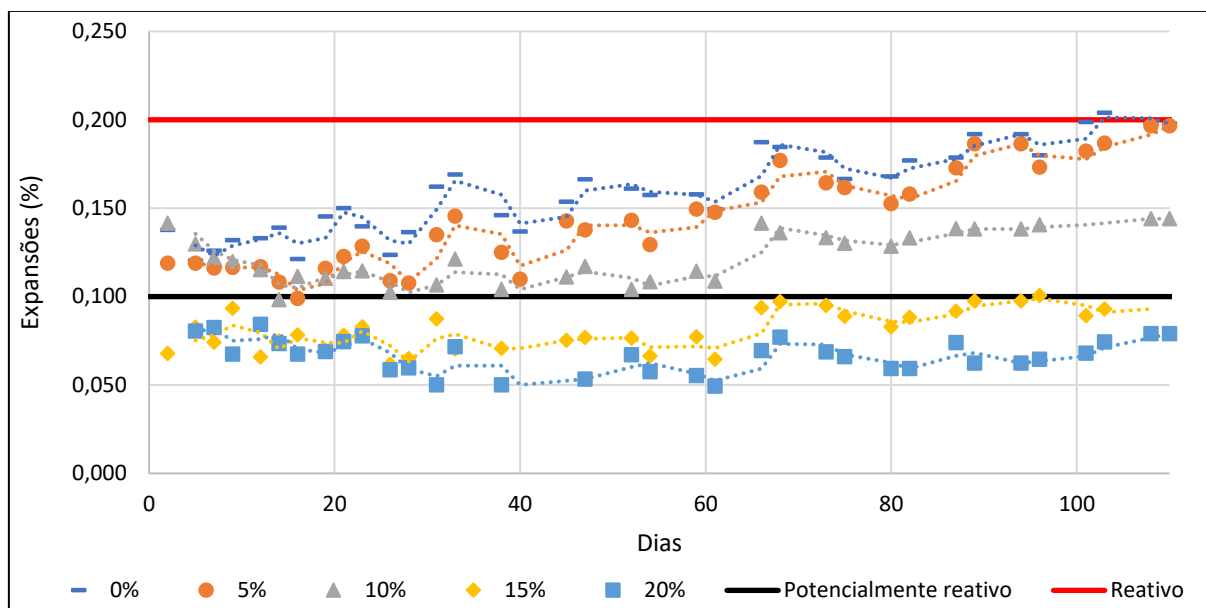
A Figura 67 e Figura 68 apresentam as variações dimensionais das barras de argamassas compostas pelo agregado C e D, respectivamente, curadas em solução de NaOH mantida à 60 °C. Nas barras compostas pelo agregado C (Figura 67), foi possível observar que o valor de 0,1 % de expansão não foi atingido, mesmo pelo traço sem substituição de cimento. Tal fato já era esperado, visto que este foi o agregado que apresentou as menores expansões no ensaio acelerado feito com o traço padrão.

Figura 67 – Variação dimensional das barras de argamassa com o agregado C e mantidas em solução de NaOH à 60 °C.



Fonte: O autor.

Figura 68 – Variação dimensional das barras de argamassa com o agregado D e mantidas em solução de NaOH à 60 °C.



Fonte: O autor.

Foi possível observar que, com o aumento das substituições de cimento por metacaulim, ocorreu uma redução gradativa das expansões das barras de argamassa (Figura 67). Este comportamento pode estar relacionado à ação do metacaulim na microestrutura porosa das argamassas. O controle da RAA pode ter ocorrido devido ao consumo de portlandita pelas reações pozolânicas, um produto da hidratação do cimento residente nos poros da microestrutura, assim como pela formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Outra possibilidade, a qual é o objetivo desta pesquisa, é a formação de cadeias geopoliméricas na matriz das argamassas, assim como na interface entre a pasta e os agregados.

Quanto às argamassas compostas pelo agregado D (Figura 68), é possível observar que, nas argamassas sem substituição de cimento, as expansões atingiram valores acima de 0,10%, sendo que pelas normativas o agregado é considerado potencialmente deletério. Com o aumento das porcentagens de metacaulim, foi identificada uma redução gradual das expansões. No traço com 20% de substituição de cimento, o valor mínimo é próximo a 0,05%, sendo considerado não deletério. É possível observar também que as porcentagens de metacaulim mais eficientes para o controle da RAA foram as de 15 e 20%, pois apresentaram as menores taxas de variação nas expansões das barras ao longo dos 100 dias de monitoramento.

Quanto à interação do metacaulim com o agregado reativo, é importante destacar que a redução de expansões não faz com que o material deixe de ser reativo, mas torna-o menos suscetível à formação de produtos deletérios. Quando se manipula o aglomerante para mitigar a RAA com a utilização de metacaulim, por exemplo, o agregado não deixa de ser reativo, mesmo que a classificação seja "inócuo" pelas normativas. O que ocorre é que o aglomerante conseguiu reduzir a reação, trazendo tal classificação para o material. Essa definição é importante, visto que essas ações e interações serão abordadas em todo o trabalho.

As adições minerais, especialmente as pozolanas, apresentam importante papel na mitigação da RAA, estando este fato associado ao consumo de hidróxido de cálcio para a formação de silicatos de cálcio hidratado. Estas interações reduzem a permeabilidade e a mobilidade dos álcalis na matriz dos produtos cimentícios ²⁷¹.

Tem sido observado na bibliografia que materiais pozolânicos silicoaluminatos apresentam melhor desempenho em comparação com materiais apenas silicosos no controle da RAA. É consenso que esse fator está relacionado à presença de alumínio ²⁷¹. Chappex e Scrivener ²⁷² concluíram que a fixação dos álcalis pelo C-S-H não é afetada pela existência de alumínio dos materiais. Os autores observaram que o metacaulim apresenta maior capacidade de mitigação da RAA em relação a sílica ativa, principalmente pela ocorrência de maiores proporções de alumínio. Os autores apresentaram também que o alumínio pode inibir a dissolução da sílica amorfa dos agregados reativos, mas não definiram a motivação desta ocorrência.

Chappex e Scrivener ²⁷³ produziram argamassas com metacaulim e sílica ativa, ambos com o mesmo teor de sílica reativa. Os autores concluíram que a maior proporção de alumínio presente no metacaulim foi capaz de aumentar também a proporção de alumínio na solução aquosa nos poros das argamassas. Os traços com metacaulim proporcionaram maior capacidade de controle da RAA, evidenciando que o alumínio interfere na dissolução da sílica amorfa dos agregados, principalmente em soluções com pH elevado. Este efeito pode estar atrelado a adsorção do alumínio da face dos agregados silicosos, formando estruturas principalmente tetraédricas (AlO_4) ²⁷⁴⁻²⁷⁶.

Além da interação do alumínio com a face dos agregados, este pode também adentrar os mesmos, dado a porosidade natural das partículas. Este processo é lento, geralmente ocorrendo entre 20 e 28 dias após a interação inicial. Mesmo antes dos

20 dias de cura das argamassas este efeito pode ser observado, estando atrelado a adsorção do alumínio nos silicatos assim como inibição da sua dissolução ²⁷⁶.

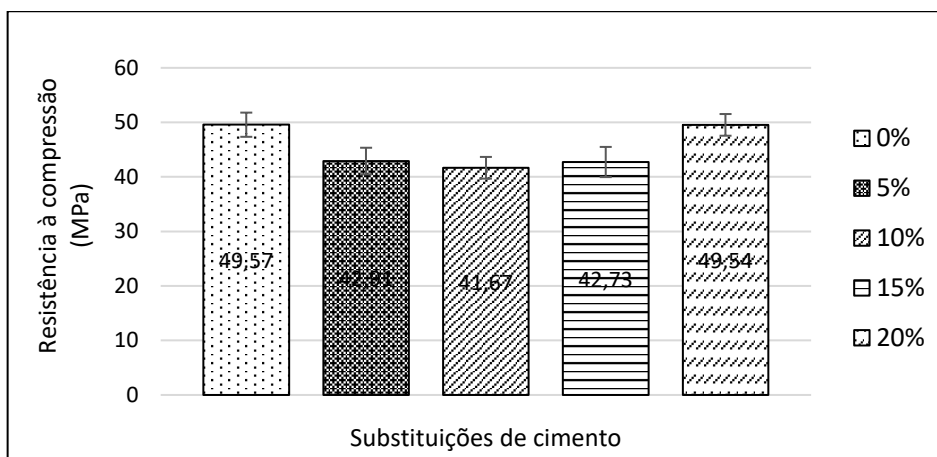
A adsorção do alumínio nas partículas de sílica está condicionada a um sistema alcalino, mesma situação que ocorre na presente etapa deste estudo, sendo que a cura foi feita em solução alcalina de NaOH ². As formações de aluminossilicatos em meios alcalinos pode acarretar em fases zeolíticas, caracterizadas por estruturas tridimensionais contendo anéis tetraédricos compostos por SiO₄ e AlO₄ ²⁷⁷. Os tetraedros destas estruturas podem se unir por meio de cátions intersticiais, como Na, Ca, K, Ba e Sr, uma vez que as zeólitas têm a habilidade de realizar a troca de cátions. Dessa forma, qualquer desequilíbrio de carga é equilibrado pela presença de cátions alcalinos e alcalino-terrosos localizados nos espaços vazios entre os anéis de oxigênio ²⁷⁷.

As zeólitas são capazes de promover a troca de íons de sua estrutura, sendo que esta interação está ligada a quantidade de alumínio presente. Este processo ocorre em maior magnitude em zeólitas com baixas relações de SiO₂/Al₂O₃ ²⁷⁸. Desta forma, a presença elevada de alumínio de adições como o metacaulim em argamassas de cimento Portland tende a favorecer a formação de zeólitas em sua microestrutura ²⁷¹.

Pelas discussões anteriores, fica evidente que as reduções nas expansões das barras, com ambos os agregados estudados, podem ter ocorrido também pela interação do alumínio presente no metacaulim, seja pela adsorção deste nas partículas de sílica, promovendo a redução das porosidades das partículas pela introdução do alumínio em sua estrutura, assim como pela formação de estruturas zeolíticas.

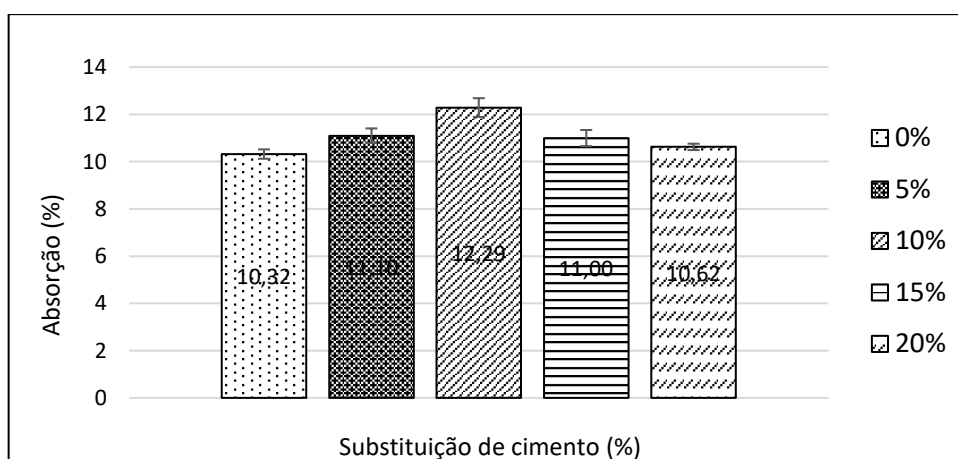
Os resultados de resistências mecânicas e absorções aos 28 dias para as argamassas compostas pelo agregado C estão dispostos na Figura 69 e Figura 70, respectivamente.

Figura 69 - Resistência à compressão axial das argamassas compostas pelo agregado C aos 28 dias.



Fonte: O autor.

Figura 70 - Absorção das argamassas compostas pelo agregado C aos 28 dias.



Fonte: O autor.

É possível afirmar que existe uma relação com os dados de resistência e absorção. Com o aumento gradativo das absorções, as resistências mecânicas apresentam um decréscimo gradual. O efeito máximo de redução das resistências mecânicas ocorre na proporção central de 10% de substituição de cimento por metacaulim, com o aumento das resistências nas proporções de 15% e 20%. Esses resultados indicam que a substituição de cimento pelo metacaulim, em proporções menores, gera uma formação inferior de produtos cimentantes que agregam resistência, formando uma matriz menos densa e com um número maior de vazios.

Tais características podem ter ocorrido devido à redução do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), sendo a formação deste produto predominante durante a hidratação do cimento (50 a 60%), além de ser o maior responsável pelas resistências

mecânicas dos produtos formados ¹. Essa redução gradual das resistências pode estar ligada também à formação de fases menos resistentes, como o hidróxido de cálcio (CH), o qual forma cristais maiores e mais frágeis (20 a 25%) ¹.

As perdas de resistências mecânicas podem estar atreladas a formação de fases zeolíticas cristalinas. Este efeito foi observado na Etapa II deste estudo, sendo que os geopolímeros com grande quantidade de fases cristalinas apresentaram baixas resistências mecânicas. Com o aumento da amorficidade os geopolímeros tendem a apresentar maiores resistências mecânicas ¹⁸.

O aumento posterior das resistências, principalmente na proporção de 20% de substituição de cimento, pode ter ocorrido pelas reações pozolânicas, assim como fases geopoliméricas mais densas e com maior resistência mecânica, tipicamente compostas por produtos amorfos.

Segundo Mehta e Monteiro ¹, as interações físicas entre pozolanas e pasta de cimento, principalmente quanto ao CH, geram o refinamento dos poros e refinamento do tamanho dos grãos. O autor afirma ainda que as parcelas de pozolanas que não participaram de reações químicas podem atuar na matriz, promovendo o refinamento e, conseqüentemente, reduzindo a porosidade.

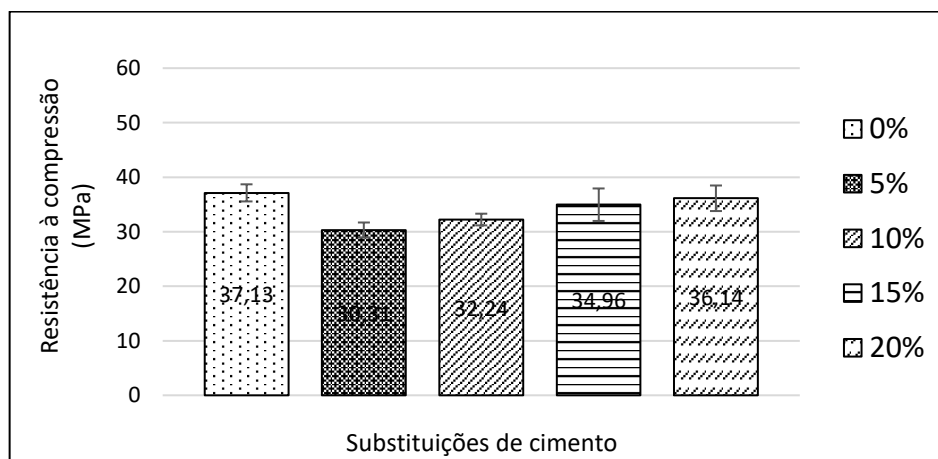
O refinamento dos poros se refere à formação de produtos de hidratação secundários, principalmente o C-S-H, no entorno das partículas de metacaulim, promovendo o preenchimento dos poros capilares maiores com material microporoso, reduzindo assim a porosidade total da matriz ¹. Já o refinamento do tamanho dos grãos ocorre pela nucleação do CH no entorno das partículas finas do metacaulim, ocasionando a substituição dos cristais grandes e com orientação definida por cristais menores e pouco orientados, além de formar produtos com baixa cristalinidade ¹. Como já relatado, ambos os processos tendem a reduzir a porosidade das amostras e aumentar as resistências mecânicas.

A Figura 71 e Figura 72 apresentam, respectivamente, os resultados de resistências mecânicas e absorções aos 28 dias das argamassas compostas pelo agregado D.

Uma consideração inicial a ser feita quanto às resistências mecânicas é que, ao comparar ambos os agregados, fica evidente que as argamassas compostas pelo agregado C apresenta valores maiores de resistência em todas as proporções de substituição de cimento. Este fato ocorre provavelmente devido às características

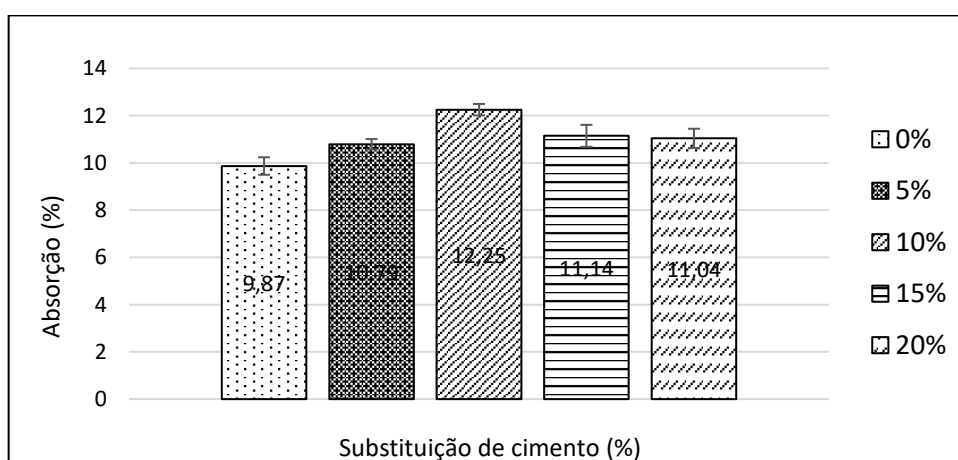
próprias dos agregados, como a composição química, resistência das partículas, morfologia e tamanho das partículas, capacidade de empacotamento etc.

Figura 71 – Resistência à compressão axial das argamassas compostas pelo agregado D aos 28 dias.



Fonte: O autor.

Figura 72 – Absorção das argamassas compostas pelo agregado D aos 28 dias.



Fonte: O autor.

Essa diferença entre as resistências das argamassas compostas com os agregados C e D pode estar ligada à reatividade desses frente à forma de cura em solução de NaOH, visto que o agregado D apresenta alta reatividade. A solução pode solubilizar e dissolver parte dos agregados, deixando-os menos resistentes e mais frágeis quando exigidos em ensaios mecânicos.

Observando os resultados de resistências mecânicas juntamente com as absorções das argamassas compostas pelo agregado D, pode-se perceber um comportamento similar ao já observado nas argamassas compostas com o agregado

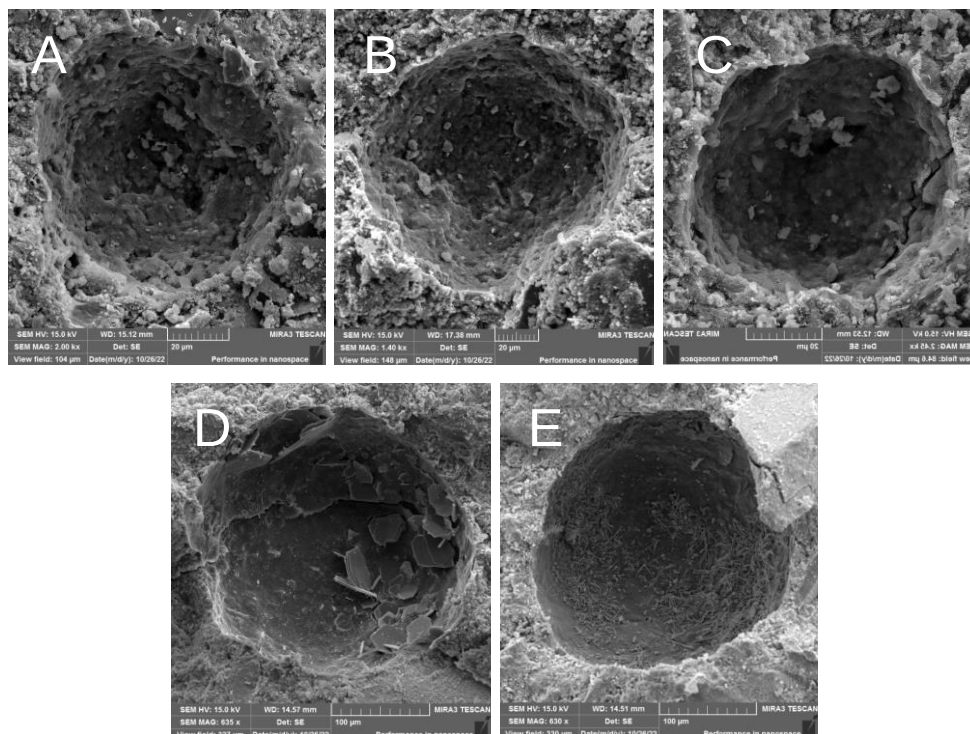
C, no qual ocorreu uma redução gradativa das resistências, acompanhadas de aumentos nas absorções e, conseqüentemente, porosidade das argamassas.

Nas argamassas com o agregado D, o menor valor de resistência mecânica ocorreu com a substituição de 5% de cimento por metacaulim, ocorrendo um aumento gradativo das resistências até a proporção de substituição de 20%. Este comportamento pode ter ocorrido pela formação de produtos cimentantes na interface dos agregados, sendo que a reação de geopolimerização, assim como a RAA pode ocorrer de forma topoquímica^{1,9,90,279}.

Na Figura 73 estão apresentadas as imagens feitas por MEV das argamassas compostas pelo agregado C aos 28 dias e curadas em solução de NaOH à 60 °C, sem e com substituição de cimento por metacaulim.

As imagens das argamassas apresentadas estão com magnificações próximas (Figura 73), para deixar em destaque as porosidades de maior magnitude observadas nas amostras.

Figura 73 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C aos 28 dias e curadas em solução de NaOH nas proporções de: sem substituição (A), 5% (B), 10% (C), 15% (D) e 20% (E).



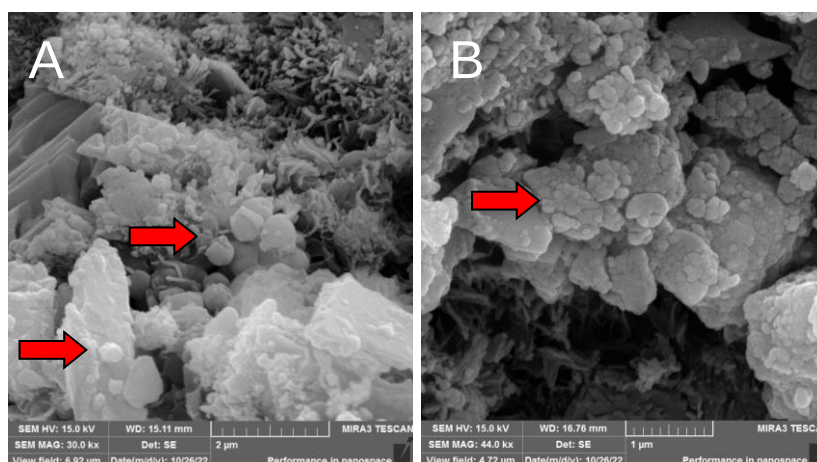
Fonte: O autor.

De forma geral, os traços sem substituição de cimento e 10% de substituição não apresentam variações, sendo possível observar deformações nas cavidades, mas

sem a formação de cristais característicos. Já os traços de 15% e 20% apresentaram formações de cristais hexagonais característicos da formação de portlandita, assim como cristais lamelares e aciculares, os quais serão tratados na sequência.

Na Figura 74 estão dispostos detalhes das microestruturas das argamassas aos 28 dias de cura sem substituição de cimento e com 5% de substituição podem ser visualizadas.

Figura 74 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C aos 28 dias e curadas em solução de NaOH sem substituição de cimento (A) e com 5% de substituição de cimento (B).

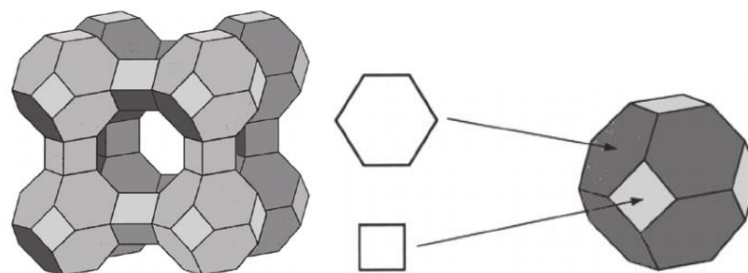


Fonte: O autor.

Na Figura 74 (A) visualiza-se a predominância de zeólitas esféricas dispostas na matriz das argamassas sem substituição de cimento. Destaca-se que existem várias formas de zeólitas, tanto naturais quanto artificiais, e a formação esférica é característica de certas classes destes minerais^{280–283}. A presença de zeólitas na microestrutura pode ter influenciado os ensaios de variações dimensionais das barras de argamassa assim como resistências mecânicas e absorções. Além disso, a presença de zeólitas e geopolimerização também foram observados nas análises de DRX e FTIR, conforme será abordado na sequência. Destaca-se que, mesmo o agregado C não sendo reativo e este traço não apresentando metacaulim, a geopolimerização foi observada, provavelmente pelo meio alcalino em que as argamassas foram curadas assim como pelo aumento de temperatura.

Na Figura 74 (B), podem ser visualizadas formações zeolíticas em formato alveolar na matriz das argamassas. Destaca-se que a formação de muitas zeólitas naturais e artificiais segue o modelo exemplificado na Figura 75, sendo possível observar esta formação também na presente argamassa.

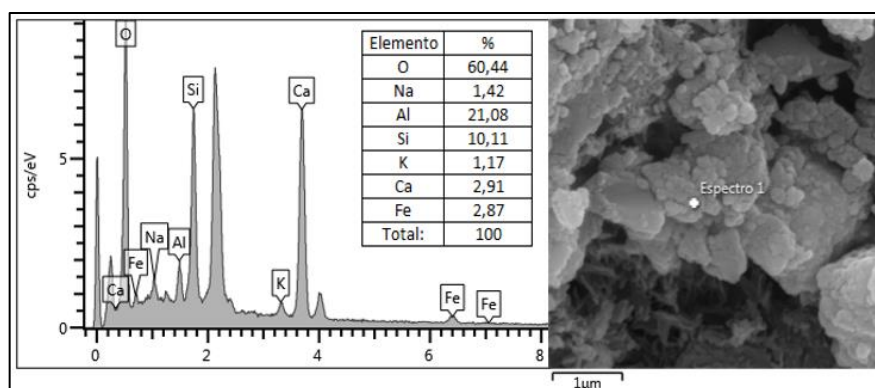
Figura 75 – Modelo de uma estrutura zeolítica e o exemplo da fusão de unidades secundárias de construção para a formação de um poliedro de construção.



Fonte: Adaptado de Prado *et al.* 304

A Figura 76 apresenta a análise de EDS das zeólitas formadas nas argamassas com 5% de substituição de cimento. É possível observar na análise de EDS que a região analisada apresenta alta proporção de oxigênio, alumínio e silício. A proporção entre silício e alumínio é próxima ao esperado de 1/2, evidenciando assim a formação de um geopolímero adequado e esperado pela metodologia idealizada.

Figura 76 – Análise de EDS da argamassa composta pelo agregado C e curada em solução de NaOH na proporção de 5% de substituição de cimento por metacaulim.



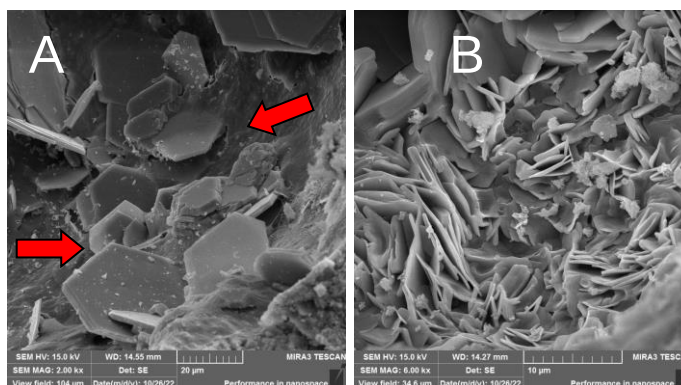
Fonte: O autor.

A microestrutura da argamassa com 15% de substituição de cimento por metacaulim pode ser observada na Figura 77.

A Figura 77 (A) destaca a presença de cristais de portlandita na argamassa com substituição de 15% de cimento. Esses cristais não foram observados por MEV nas proporções menores de substituição, mas foram identificados nas análises por DRX em todas as argamassas desse traço, conforme será apresentado na sequência. É importante ressaltar que a ocorrência de portlandita em compósitos à base de cimento Portland é comum. Devido a formação de geopolímeros em detrimento da

formação de reações pozolânicas baseadas em C-S-H, pode ter ocorrido uma disponibilidade maior de cálcio na solução aquosa nos poros das argamassas e, desta forma, tornando possível a formação de portlandita.

Figura 77 – Microestrutura da argamassa composta pelo agregado C e curada em solução de NaOH na proporção de 15% de substituição de cimento.

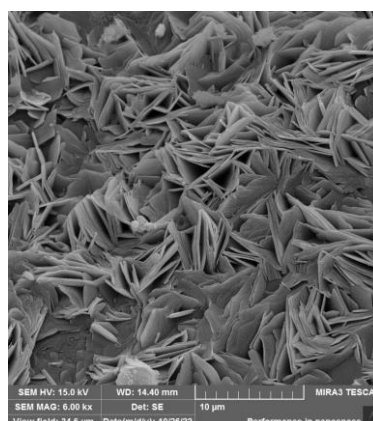


Fonte: O autor.

As cristalizações observadas na Figura 77 (B) também foram identificadas no estudo de Kang *et al.*²⁸⁵, sendo que zeólitas foram obtidas com o uso de escória de alumínio e resíduos de pó de vidro como precursores, e hidróxido de sódio como ativador. Essas formações foram observadas nas proporções de 15% e 20%. No entanto, devido essas fases cristalinas ocorrerem principalmente em poros, não foi possível obter espectros de EDS com o equipamento utilizado.

A microestrutura obtida por MEV das argamassas com 20% de substituição de cimento por metacaulim pode ser observada na Figura 78.

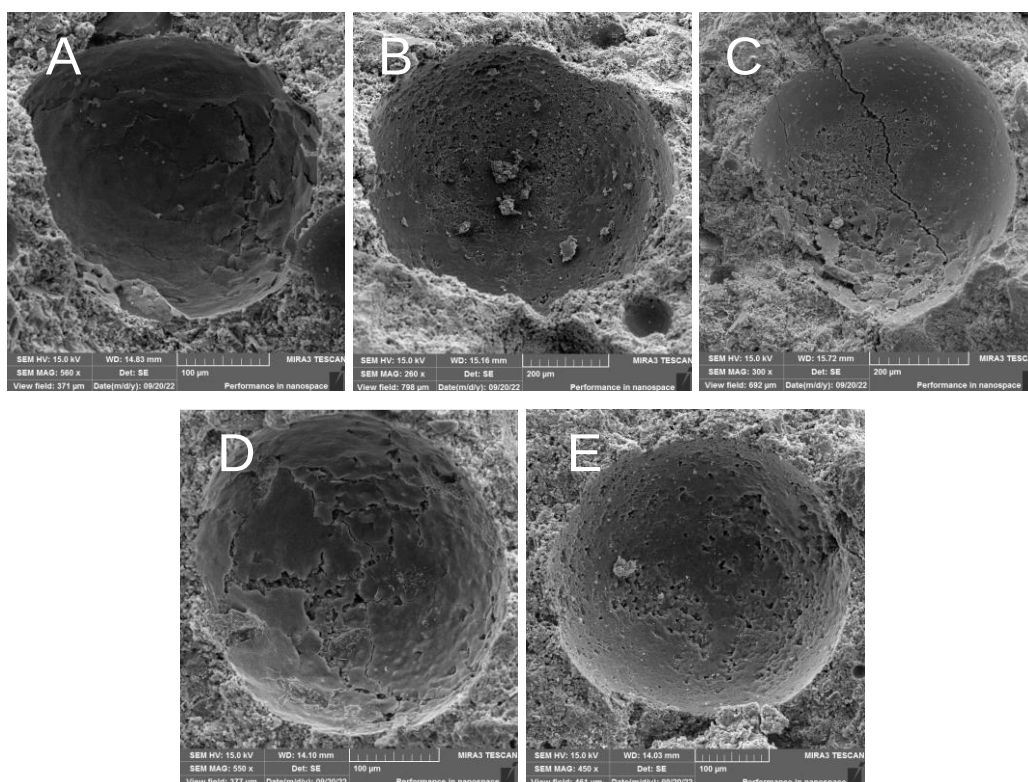
Figura 78 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e curadas em solução de NaOH na proporção de 20% de substituição de cimento.



Fonte: O autor.

A microestrutura obtida por MEV das argamassas compostas pelo agregado D e curadas em solução de NaOH à 60 °C podem ser observadas na Figura 79. Pode-se verificar que, de forma geral, os poros das argamassas de todas as composições não apresentaram cristalizações de grande magnitude (Figura 79). Em contrapartida, foi possível observar a formação de uma fina camada gretada de gel característico da RAA nas composições sem substituição de cimento por metacaulim e com 5%. Este gel gretado foi observado também no agregado D no ensaio acelerado realizado na etapa de caracterização e identificação da reatividade dos agregados.

Figura 79 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e curadas em solução de NaOH nas proporções de: sem substituição (A), 5% (B), 10% (C), 15% (D) e 20% (E).

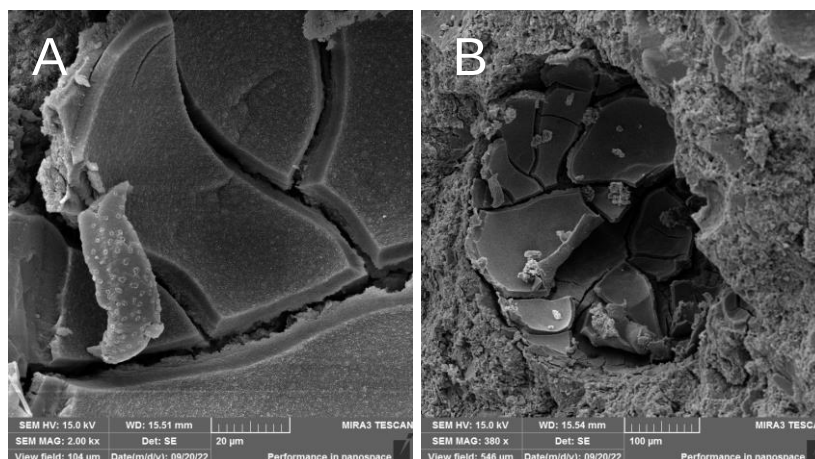


Fonte: O autor.

A ocorrência da RAA foi evidenciada nos ensaios acelerados feitos com as argamassas nesta etapa, denotando que a geopolimerização não foi capaz de estabilizar a reação de RAA sem a adição do metacaulim, o qual serve como precursor para a geopolimerização. Nas proporções de 10% a 20% de substituição de cimento, não foi possível identificar a formação de gel gretado nos poros das argamassas, sendo que tanto as reações pozolânicas quanto a geopolimerização podem ter contribuído para a redução dos produtos formados pela RAA.

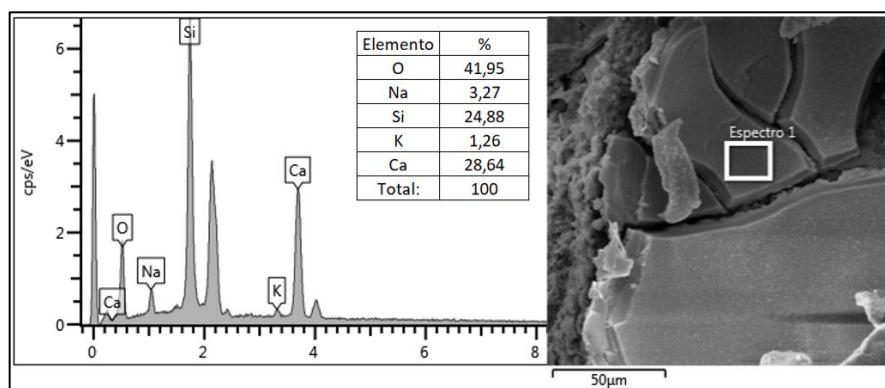
O detalhe da parede de poros das argamassas sem substituição de cimento por metacaulim e com 5% de substituição poder ser observadas na Figura 80. Este gel foi formado pela reatividade já comprovada do agregado D. A Figura 81 apresenta a análise de EDS do gel gretado presente na argamassa com 5% de cimento.

Figura 80 – MEV da parede do poro das argamassas compostas pelo agregado D sem substituição de cimento (A) e com 5% de substituição de cimento por metacaulim (B).



Fonte: O autor

Figura 81 – Análise por EDS do gel presente nos poros da argamassa composta pelo agregado D com substituição de cimento de 5% e cura em solução de NaOH à 60 °C.



Fonte: O autor.

No resultado da análise química realizada por EDS, foi possível observar que o gel gerado é basicamente composto por silício e cálcio, com pouca parcela de sódio, demonstrando já estar no último estágio de formação. Destaca-se que o gel oriundo da RAA é composto inicialmente pelo silício dos materiais e álcalis Na^+ e K^+ . Este gel inicial é menos viscoso e se propaga pela matriz do material. Por ser higroscópico, o gel formado apresenta a tendência de acúmulo de fluídos e, por consequência,

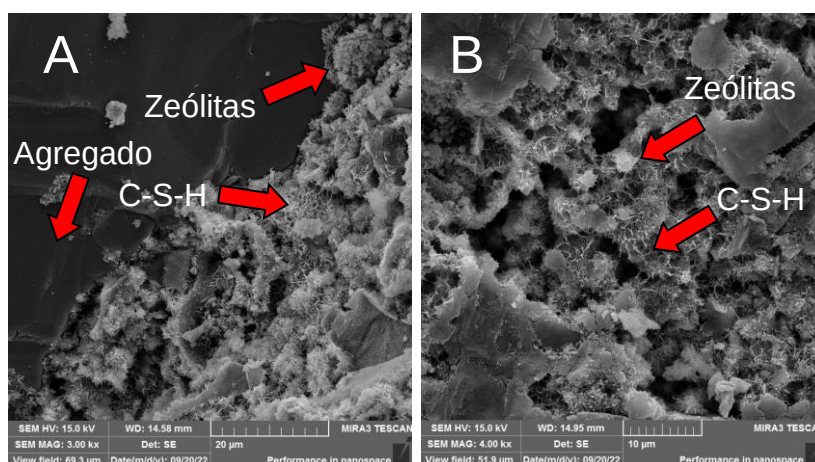
aumento em seu volume ⁹⁴. Este comportamento faz com que ocorra a abertura da membrana superficial do gel, tornando possível a entrada de íons de cálcio, os quais tendem a substituir os álcalis Na^+ e K^+ visto que as ligações Ca-O apresentam maiores estabilidades químicas ²⁰⁵. Como os álcalis são substituídos pelo cálcio, estes podem promover novamente a formação do gel sílico-alcalino ²⁰⁵.

O gel inicialmente formado e rico em Na^+ e K^+ , passa a ser nocivo para a matriz cimentícia a partir do momento que ocorre a troca dos íons alcalinos pelo cálcio, sendo que este novo gel é mais viscoso e denso. O cálcio pode ser encontrado nos cristais de portlandita, os quais são abundantes na matriz cimentícia ^{2,98-100}. A reação de dissolução do cálcio foi descrita na (9). Estes compostos formados com cálcio tendem a coagular rapidamente e formar um gel mais viscoso, sendo que geralmente o local de formação é onde existem as concentrações de cálcio ^{2,98}.

A ocorrência do gel rico em cálcio nas argamassas sem substituição de cimento e com 5% de substituição corrobora com os resultados observados no ensaio de expansão das barras de argamassas. As expansões diminuíram juntamente com o aumento da proporção de metacaulim, provavelmente devido à redução da formação do gel nocivo e à formação de compostos oriundos da pozolanicidade do metacaulim, assim como à formação de compostos geopoliméricos.

A Figura 82 apresenta a microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e sem substituição de cimento por metacaulim.

Figura 82 – Argamassa composta pelo agregado D sem substituição de cimento por metacaulim: A) Detalhe da interface entre agregado e pasta, B) A) Detalhe da pasta na argamassa.

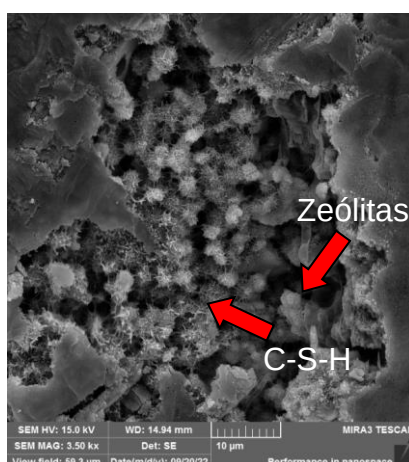


Fonte: O autor.

A Figura 82 (A) destaca a interface entre o agregado D e a pasta da argamassa sem substituição de cimento por metacaulim, e a Figura 82 (B) uma vista ampliada desta região. Foi possível observar a formação de uma rede característica da formação de C-S-H ^{1,286}, ocorrendo ainda o surgimento de zeólitas esféricas, assim como nos traços feitos com o agregado C e já relatadas anteriormente.

A Figura 83 apresenta a matriz da argamassa sem substituição de cimento.

Figura 83 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D sem substituição de cimento por metacaulim.

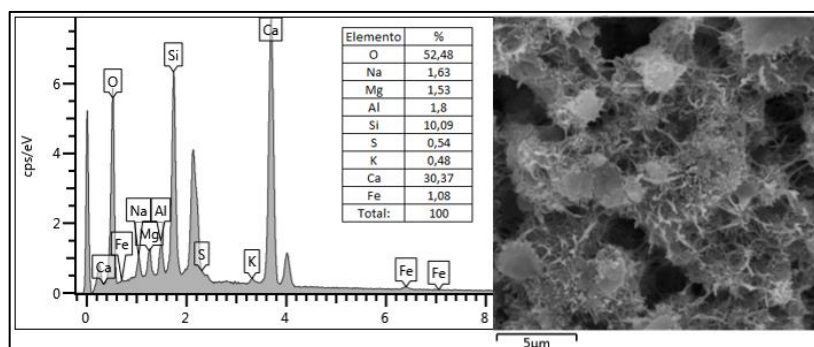


Fonte: O autor.

Não foi possível identificar outras formações cristalinas, mas a formação de geopolímeros e estruturas zeolíticas na matriz da argamassa, como pode ser observado na Figura 83. Acredita-se que estas formações zeolíticas podem ocorrer concomitantemente com a formação de C-S-H, sendo que a ambas surgem pela dissolução e solubilização da sílica presente nos material e consolidação do cimento Portland.

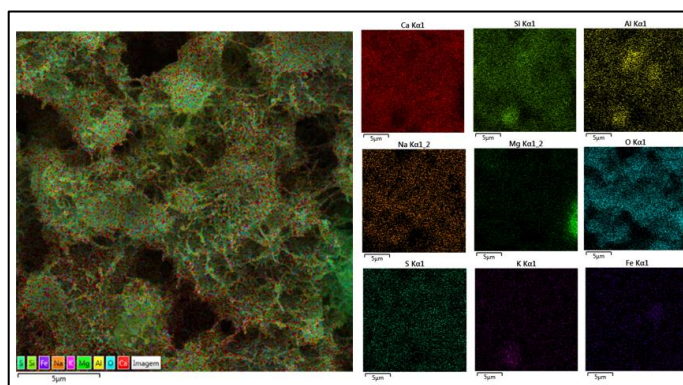
O resultado da análise de EDS de argamassa sem substituição de cimento é apresentado na Figura 84. É possível observar a formação típica do C-S-H ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$), sendo que os principais elementos observados foram oxigênio, silício e cálcio. Destaca-se que este tipo de estrutura foi observado em todas as amostras deste traço com as variações de substituições de cimento. A Figura 85 apresenta a análise de EDS por mapeamento da mesma região, onde verifica-se que existem pontos na matriz com maiores proporções de alumínio, podendo ser nucleações zeolíticas em conjunto com a formação de C-S-H.

Figura 84 – Análise de EDS por região da argamassa composta pelo agregado D sem substituição de cimento por metacaulim.



Fonte: O autor.

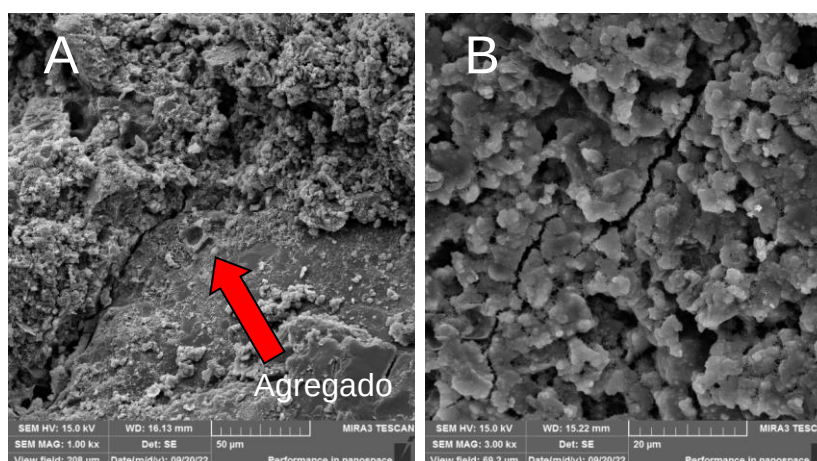
Figura 85 – Análise de EDS por mapeamento da argamassa composta pelo agregado D sem substituição de cimento por metacaulim.



Fonte: O autor.

Na Figura 86 observa-se a microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D com 5% de substituição de cimento por metacaulim.

Figura 86 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D com 5% de substituição de cimento por metacaulim: A) Partícula de agregado, B) Matriz zeolítica



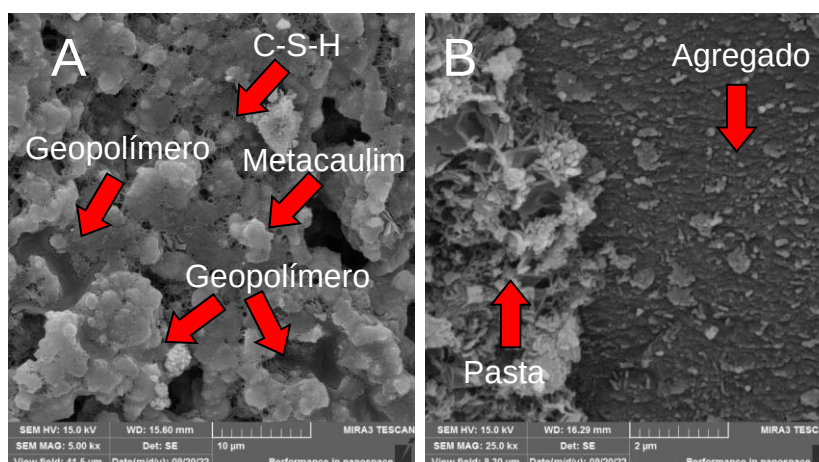
Fonte: O autor.

Na Figura 86 (A), que corresponde a microestrutura das argamassas compostas por 5% de substituição de cimento, é possível visualizar a interface da pasta junto ao agregado. Já a Figura 86 (B) é uma ampliação da imagem anterior, a qual evidencia a formação de uma rede tipicamente zeolítica, como observado na bibliografia, indicando a ocorrência da geopolimerização ²⁸⁰.

Na Figura 87 (A) é possível observar nucleações de C-S-H nas partículas de metacaulim, assim como a formação de uma massa densa e compacta entre estas partículas. Esta formação densa tem as mesmas características dos geopolímeros obtidos na Etapa II desta pesquisa, demonstrando a formação de geopolimerização e densificação da matriz. Estas afirmações corroboram com os aumentos de resistência mecânicas e redução da absorção a partir do traço com 10% de substituição de cimento. Além disso, são observadas também reduções gradativas nas expansões das barras de argamassa com o aumento da proporção de metacaulim adicionado, evidenciando que estas formações controlam a RAA e impedem a formação do gel nocivo na matriz dos compósitos.

A Figura 87 (B) evidencia a interface entre o agregado e a pasta, sendo possível identificar a formação de vilosidades e pequenas esferas na face do agregado D. Essas formações comprovam a reatividade dos agregados, bem como a possibilidade de formação de fases geopoliméricas devido à disponibilidade de sílica dissolvida pela alcalinidade do sistema.

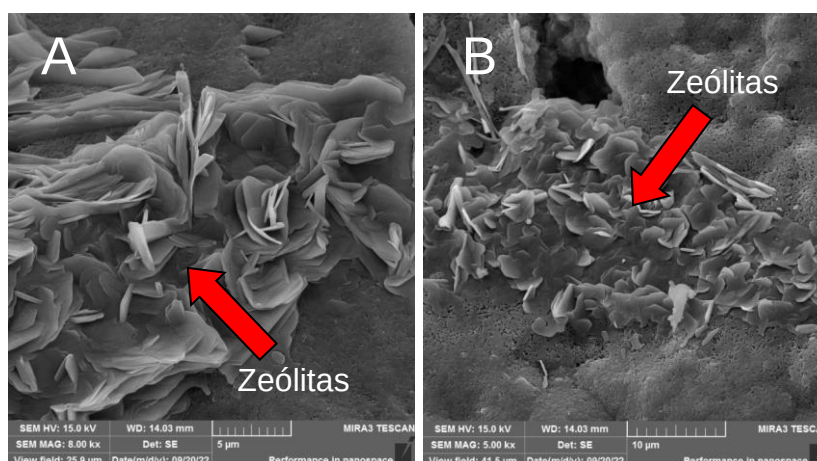
Figura 87 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D com 10% de substituição de cimento por metacaulim: A) Presença de C-S-H e geopolímeros. B) Interface entre pasta e agregado.



Fonte: O autor.

A formação zeolítica nas argamassas com 15% e 20% de substituição de cimento fica evidente na Figura 88. Estas cristalizações foram observadas também nas argamassas compostas pelo agregado C, nas mesmas proporções de substituição de cimento, demonstrando que, em teores maiores de metacaulim, a maior disponibilidade de alumínio promove a formação de novas fases. Estas cristalizações também foram observadas por Kang *et al.*²⁸⁵, em que zeólitas foram obtidas com o uso de escória de alumínio e resíduos de pó de vidro como precursores e hidróxido de sódio como ativador. Assim como ocorreu no agregado C, estas formações ocorreram apenas em poros, não sendo possível promover a análise por EDS.

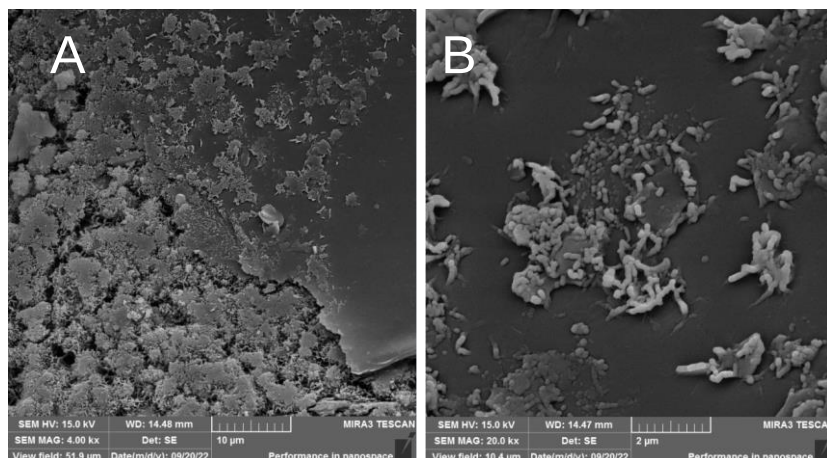
Figura 88 – A) Formações zeolíticas em poros das argamassas compostas pelo agregado D: A) Argamassas com 15% substituição de cimento por metacaulim. B) Argamassas com 20% de substituição de cimento por metacaulim.



Fonte: O autor.

Na Figura 89 (A) observa-se uma partícula do agregado D e interface desta com a pasta. Com uma maior magnificação é possível observar a formação de produtos incrustados na face do agregado, evidenciando o mesmo processo descrito na Figura 87 (B), em que os produtos da RAA podem dar origem não apenas a um gel solúvel, mas também a formações zeolíticas e fases oriundas do cimento Portland.

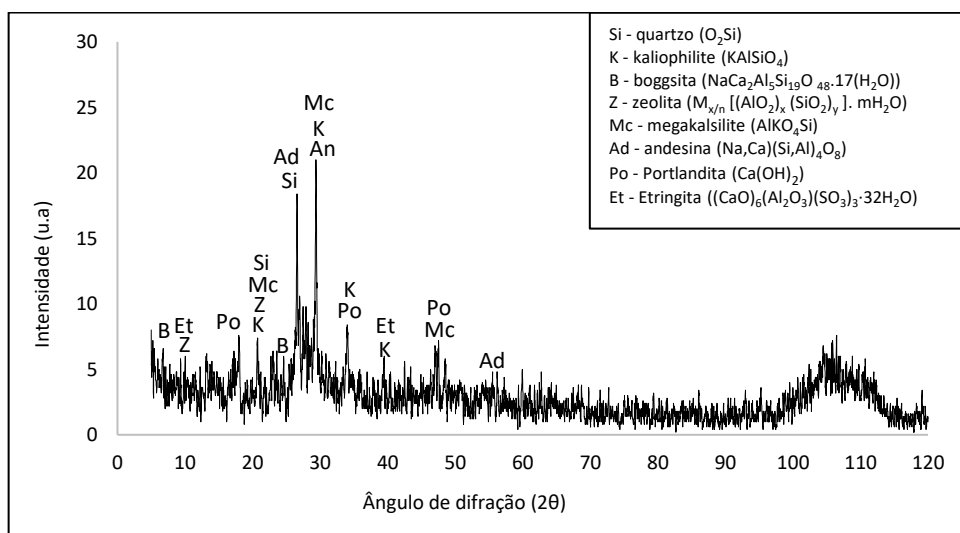
Figura 89 – A) Interface entre uma partícula do agregado D e a pasta com 20% de substituição de cimento por metacaulim. B) Detalhe da face do agregado D.



Fonte: O autor.

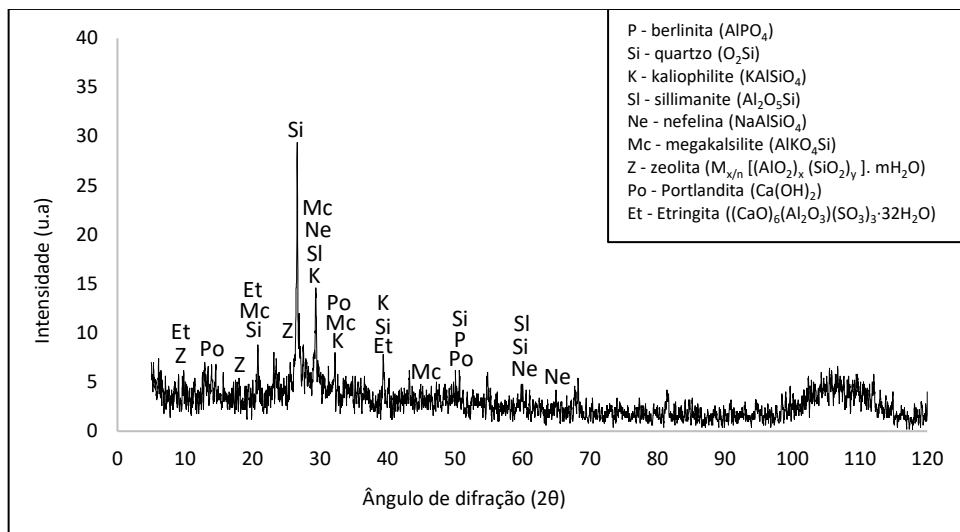
Na sequência estão dispostas as análises de DRX das argamassas estudadas nesta etapa. Os cristais observados e suas características estão dispostas no APÊNDICE G e APÊNDICE H. A Figura 90 e Figura 91 apresentam, respectivamente, os resultados obtidos para as argamassas compostas pelo agregado C sem substituição de cimento por metacaulim e com 20% de substituição.

Figura 90 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado C sem substituição de cimento e cura em solução de NaOH à 60 °C.



Fonte: O autor.

Figura 91 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado C com substituição de 20% de cimento por metacaulim e cura em solução de NaOH à 60 °C.



Fonte: O autor.

Analisando o traço sem substituição de cimento, é possível afirmar que as fases cristalinas de quartzo e andesina são constituintes dos precursores, como observados nos ensaios de DRX do metacaulim e agregado C. Tanto etringita quanto portlandita são cristais formados pela própria hidratação do cimento Portland ¹, provavelmente não estando ligados ao processo de geopolimerização ¹. A boggsita é um forte indicativo da ocorrência da geopolimerização, sendo inclusive denotada como (N, C)-A-S-H em sua fase gel ²²⁴. A megakalsilite é um cristal que também pode ser formado em geopolímeros conforme indicado por Zijun *et al.* ²⁸⁷.

A andesina é um mineral observado em precursores naturais na bibliografia ^{288,289}. Este cristal também pode ser formado durante a geopolimerização e agregar resistências mecânicas à matriz ²⁹⁰. A kaliophilite e hatrurita também são fases cristalinas observadas em geopolímeros, evidenciando formações zeolíticas ²³¹.

De forma geral, fica evidente a ocorrência de produtos cristalinos típicos da geopolimerização nas argamassas confeccionadas com o agregado C, demonstrando que a cura térmica em meio alcalino pode promover a reação de fases constituintes do cimento Portland e agregados em fases típicas da geopolimerização. Os cristais observados corroboram com as fases cristalinas observadas nas análises feitas por MEV, sendo que as estruturas zeolíticas foram identificadas mesmo o agregado não apresentando reatividade significativa frente aos álcalis.

Quanto ao traço com 20% de substituição de cimento por metacaulim e composto pelo agregado C, identificou-se berlinita e quartzo. Estes cristais também

foram observados nos materiais precursores, como o metacaulim e agregados. Já as fases kaliophilita, megakalsilite e zeólitas foram identificadas no traço sem substituição de cimento, denotando a potencial formação de redes geopoliméricas nas argamassas mesmo sem a adição de metacaulim.

Tanto etringita quanto portlandita são cristais formados pela própria hidratação do cimento Portland ¹, não estando necessariamente ligados a processo de geopolimerização. A silimanita foi observada em diversos estudos, denotando a formação de cadeias geopoliméricas ^{291–294}.

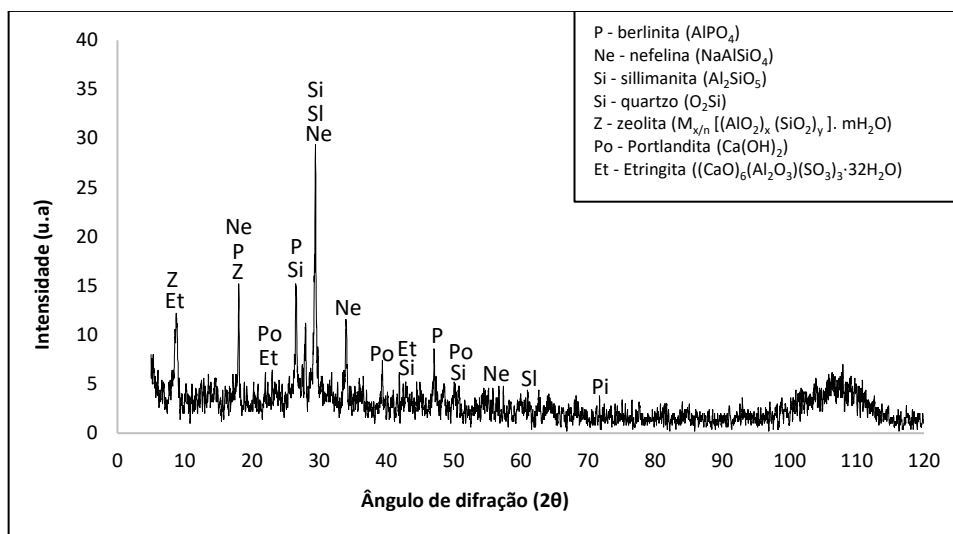
A nefelina é um feldspatóide ²⁰² que apresenta uma estrutura cristalina comumente observada em geopolímeros segundo a literatura. Luo, Brouwers e Yu ²⁹⁵, identificaram que a formação de nefelina em geopolímeros compostos de cinzas volantes e escórias. Os géis de aluminossilicato de sódio (N-ASH), formados durante a geopolimerização, recristalizam parcialmente, formando nefelina após tratamento térmico.

Quanto aos cristais observados, destaca-se que o ataque alcalino se inicia nas faces externas da partícula de metacaulinita e progride camada por camada, desde as bordas até o interior da partícula ¹⁷. Esta é uma característica muito importante, o que induz dois mecanismos diferentes de geopolimerização e formando fases distintas como a nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Si:Al=1, e a albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Si:Al=3. Estas duas fases podem coexistir com um com valor global Si:Al=2 ^{17,202,296–298}.

Observando os compostos cristalinos identificados no traço com 20% de substituição de cimento, pode-se afirmar que a geopolimerização ocorre também neste traço, mesmo com o agregado C apresentando baixa reatividade. A alta alcalinidade da solução de hidróxido de sódio juntamente com o metacaulim adicionado, propiciaram a formação de novas fases como a akermanita, diopsídio, leucita, nefelina, sanidina e silimanita. Dentre estas fases, destaca-se a kaliophilita, nefelina e silimanita como cristais tipicamente formados na geopolimerização, conforme evidenciado pela bibliografia.

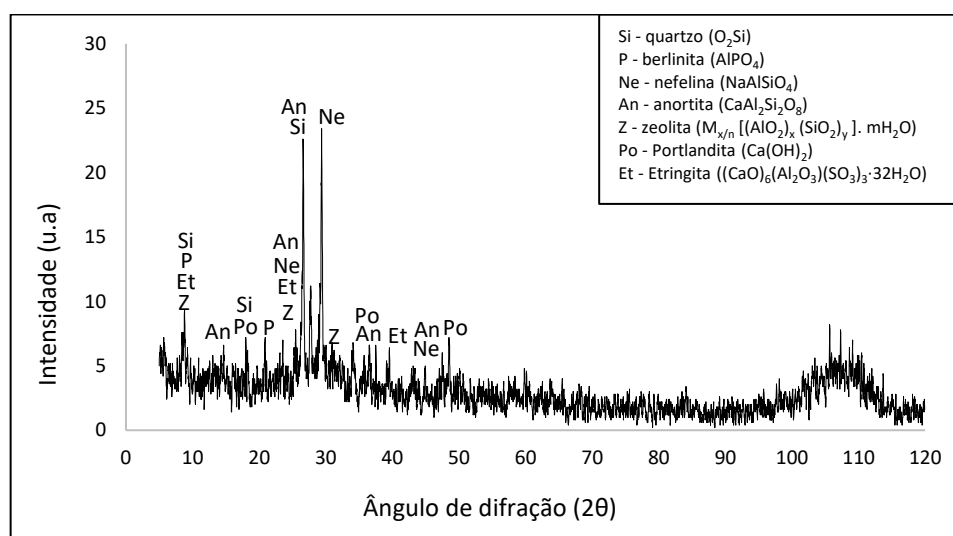
A Figura 92 e Figura 93 apresentam os resultados obtidos para as argamassas compostas pelo agregado D sem substituição de cimento por metacaulim e com 20% de substituição, respectivamente.

Figura 92 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado D sem substituição de cimento e cura em solução de NaOH à 60 °C.



Fonte: O autor.

Figura 93 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado D com substituição de cimento de 20% e cura em solução de NaOH à 60 °C.



Fonte: O autor.

No traço sem substituição de cimento é possível observar a presença de berlinita e quartzo, os quais também estão presentes nos precursores e no próprio agregado. Essas fases cristalinas podem ter sido identificadas pela presença nos próprios materiais ou até mesmo pela ocorrência e formação de cadeias geopoliméricas ^{16,202,248,299–301}.

Já os cristais de sillimanita, nefelina e zeólitas são indicativos que ocorreu a geopolimerização na microestrutura das argamassas, mesmo não sendo procedida a

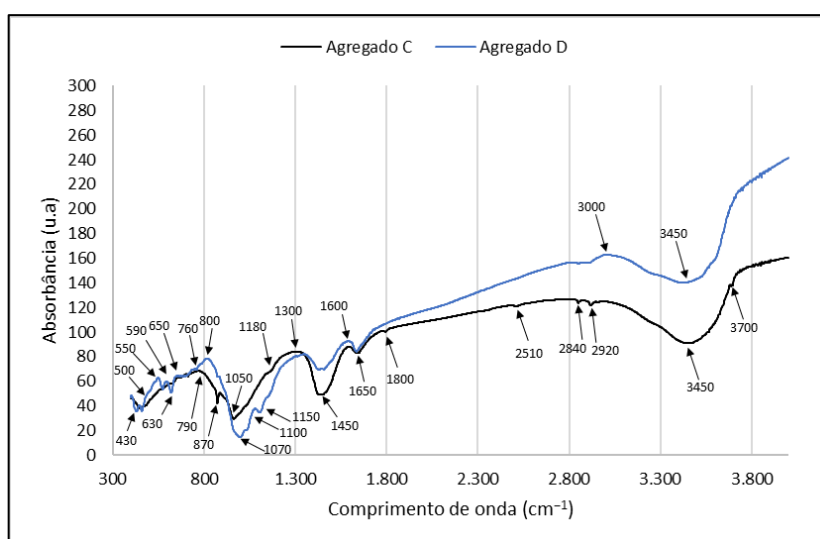
substituição de cimento pelo metacaulim. A nefelina, em especial, é observada nas fases iniciais de dissolução dos precursores e formação de redes cristalinas geopoliméricas ¹⁷.

De forma geral, as fases observadas por meio de DRX na argamassa sem substituição de cimento e compostas pelo agregado D, deixam evidente a ocorrência de geopolimerização, corroborando com os ensaios de microscopia, absorção, resistência mecânica e variações dimensionais das barras de argamassa.

No traço com 20% de substituição de cimento por metacaulim, constituído com o agregado D (Figura 93), foi possível identificar cristais de quartzo e berlinita, os quais são provenientes do próprio metacaulim e agregado. A ocorrência de anortita, nefelina e zeólitas neste traço comprova a formação de geopolímeros. As formações zeolíticas são tipicamente observadas em geopolímeros, como já abordado e demonstrado neste trabalho.

Para o entendimento dos comportamentos observados nas argamassas foram realizadas análises de FTIR dos agregados. Tais ensaios serviram também como resultados “branco” e parâmetro para as demais análises. A Figura 94 apresenta os resultados obtidos dos agregados C e D.

Figura 94 – Análise de FTIR dos agregados utilizados nos experimentos.



Fonte: O autor.

Foi possível observar bandas com estiramentos vibracionais similares ao metacaulim em alguns comprimentos de ondas inferiores, de 430 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , as

quais representam os grupos Si-O-Si, Si-O e Al-O. A banda da absorção característica em 500 cm^{-1} também está relacionada com as ligações Si-O-Si. Observaram-se também absorções entre 400 cm^{-1} e 800 cm^{-1} , as quais estão relacionadas aos estiramentos da ligação Al-O, Si-O-Si e Al-O-Si ²⁶¹.

A banda disposta em 630 cm^{-1} no agregado D corresponde ao quartzo ²⁶¹. As deformações entre 650 cm^{-1} e 800 cm^{-1} também são bandas de absorção típicas do quartzo. Os estiramentos e flexões observados em 1650 cm^{-1} e 3460 cm^{-1} estão relacionadas à água adsorvida na estrutura, assim como os estiramentos de O-H. De forma geral, a literatura diz que a partir de 3000 cm^{-1} pode ocorrer a incidência de íons hidroxila nos espectros como foi observado em ambos os agregados.

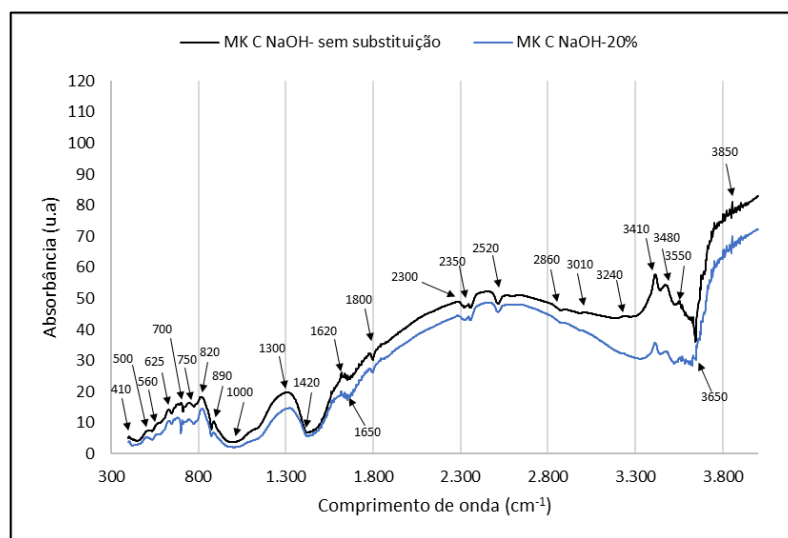
Fazendo uma análise entre os agregados, fica evidente que o agregado C apresenta um menor volume de bandas de absorção em todo o espectro. Tal fato pode ser atribuído à menor reatividade do agregado C em comparação com o agregado D.

Segundo Santa ²⁶³, às vibrações referentes às ligações de Si-O-Al podem ser visualizadas na região de 790 cm^{-1} a 810 cm^{-1} , sendo possível observar o surgimento de uma flexão simétrica em 790 cm^{-1} no agregado C, e 800 cm^{-1} no agregado D. As vibrações de $1050\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ correspondem às vibrações do estiramento assimétrico do Si-O-Si, e as vibrações de $980\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$ correspondem ao estiramento do Si-O-Al ²⁵⁴. No agregado C, ocorre uma flexão em 1050 cm^{-1} e no agregado D, em 1070 cm^{-1} , típicas das ligações Si-O-Si. Destaca-se que no metacaulim estas bandas foram alteradas pela geopolimerização.

Os resultados das análises de FTIR das argamassas compostas pelo agregado C sem substituição de cimento por metacaulim e com 20% de substituição estão na Figura 95.

Em ambas as proporções de substituição de cimento, os resultados de FTIR das duas argamassas foram similares ao se comparar os principais picos e seus estiramentos vibracionais. Tal situação ocorre, provavelmente, pela alta proporção de silicatos tanto nos agregados quanto no metacaulim, fazendo com que os traços tenham a mesma base mineralógica, mesmo com composições distintas.

Figura 95 – Análise de FTIR das argamassas compostas pelo agregado C, sem substituição de cimento por metacaulim e com 20% de substituição de cimento, com cura em solução de hidróxido de sódio à 60 °C.



Fonte: O autor.

Destaca-se também que, como o traço utilizado foi de 1:2,25:0,55, a substituição de cimento por metacaulim talvez não tenha sido suficiente para alterar significativamente a composição química/estrutural, sendo que proporcionalmente os compostos apresentam quantidades superiores de agregados. O resultado da análise do agregado C por FTIR deixou claro que este não teve grandes variações quando comparado com o agregado D.

A banda próxima a 430 cm^{-1} ocorre tanto no metacaulim quanto no agregado, e permanece nas argamassas, sendo característica das ligações Si-O-Si ^{256,257}. As bandas presentes na região entre 600 cm^{-1} e 800 cm^{-1} estão relacionadas aos estiramentos vibracionais da ligação Al-O, especificamente para íons Al com coordenação 4. As bandas vibracionais localizadas na região entre 400 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , podem estar associadas a vibrações devido à deformação da ligação Si-O-Si e Al-O-Si ^{259,260,302}. Destaca-se que estas variações não estavam evidentes no agregado C, mas sim no metacaulim, sendo que nas argamassas foram caracterizados nesta faixa de comprimento de onda.

A banda em 800 cm^{-1} caracterizada no agregado C, e banda presente no metacaulim em 790 cm^{-1} , correspondem às vibrações das ligações T-O-T (T pode ser Si ou Al) ^{258,262,263}. A alteração deste pico demonstra a dissolução dos aluminossilicatos e incorporação de silicatos solúveis. Apolonio *et al.* ²⁵⁵ concluíram que os picos

dispostos em 800 cm^{-1} e 1070 cm^{-1} podem representar o metacaulim e materiais silicosos. Quando estes compostos reagem, podem formar geopolímeros, que passam a apresentar estiramentos vibracionais próximos a 1000 cm^{-1} . Além disso, estiramentos vibracionais próximos a 1000 cm^{-1} podem também estar ligados a formação de C-S-H ^{303–305}.

No agregado C ocorre uma banda em 870 cm^{-1} , a qual pode ser caracterizada como estiramento simétrico de Si-O ou estiramento simétrico de T-OH (T = Si, Al) ²⁶⁵. Esta é visualizada em ambas as argamassas na mesma localização, demonstrando que não ocorreram alterações pela interação com o cimento ou alcalinidade do sistema.

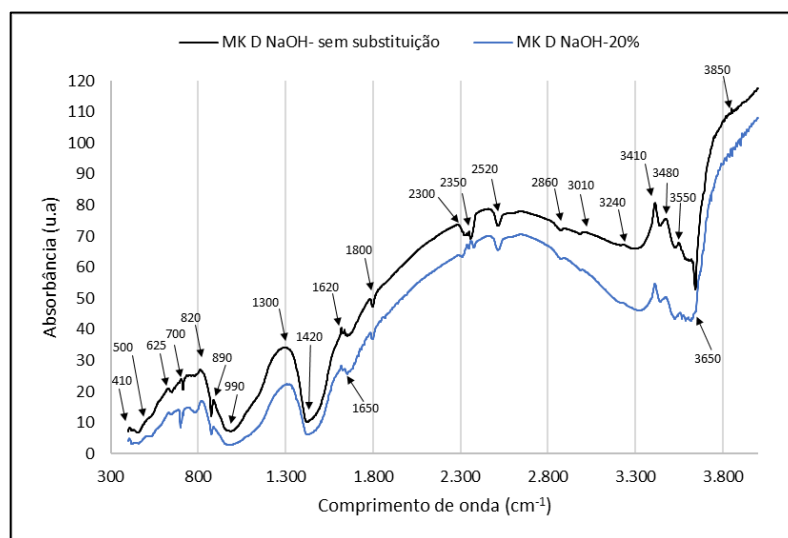
No metacaulim e no agregado C ocorre um pico de vibração em 1050 cm^{-1} , sendo que nas argamassas este é observado em 1000 cm^{-1} . Como já observado nas pastas geopoliméricas da Etapa II e em consonância com a literatura, esta mudança caracteriza a geopolimerização nos materiais ^{15,254,268,269}. Destaca-se que a ocorrência da geopolimerização já foi comprovada por DRX, em que foi possível identificar várias cristalizações típicas dos geopolímeros, as quais não ocorrem na hidratação do cimento Portland, como akermanita, diopsídio, leucita, nefelina, sanidina e silimanita e zeólitas.

As flexões 1300 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} observadas nas argamassas são características do agregado C. Os estiramentos e flexões observados em 1650 cm^{-1} e 3480 cm^{-1} estão relacionadas a água adsorvida na estrutura, assim como os estiramentos de O-H ^{218,258,261–265}.

As bandas em 2350 cm^{-1} são atribuídas ao dióxido de carbono atmosférico ^{306–309}. As bandas próximas a 2520 cm^{-1} são típicas do estiramento simétrico do grupamento C-O, também característico do carbono atmosférico ²⁶⁵. As bandas observadas em 2860 cm^{-1} foram também encontradas no agregado C, mas nos comprimentos de onda de 2840 cm^{-1} , sendo que a sua redução pode estar ligada tanto a interação com o cimento quanto a geopolimerização. A partir das bandas de 3000 cm^{-1} , as vibrações podem estar atrelas à presença de água atmosférica ou estrutural, assim como hidroxilas O-H e H-O-H, ligadas ou não a outros compostos como silício, cálcio, alumínio etc. ^{218,255–257,259–265,310,311}.

A Figura 96 apresenta os resultados da análise de FTIR para as argamassas compostas com o agregado D, sem substituições de cimento por metacaulim e com 20% de substituição.

Figura 96 – Análise de FTIR das argamassas compostas pelo agregado D, sem substituição de cimento por metacaulim e com 20% de substituição de cimento, com cura em solução de hidróxido de sódio à 60 °C.



Fonte: O autor.

Comparando-se os agregados, fica evidente que não ocorreram grandes alterações, mesmo eles apresentando características e composições distintas. Desta forma, evidencia-se as mesmas estruturas formadas, assim como existência, por exemplo, de carbono e água da atmosfera.

Quanto as porções que evidenciam a formação de geopolímeros, assim como nas argamassas compostas pelo agregado C, foi possível identificar a geopolimerização pela mudança da posição do comprimento de onda para 990 cm^{-1} nas argamassas, sendo que, no agregado e metacaulim, ele ocorria em 1050 cm^{-1} . Destaca-se novamente também a caracterização por DRX de cristais típicos da geopolimerização para estes traços em específico. Os estiramentos vibracionais próximos a 1000 cm^{-1} também podem estar ligados a formação de C-S-H ^{303–305}.

4.3.1 Conclusões parciais da Etapa III

Esta etapa foi idealizada para observar a interação dos agregados C (menos reativo) e D (mais reativo) em argamassas de cimento Portland com substituições parciais de cimento por metacaulim. A forma de cura em solução de hidróxido de sódio mantida à 60 °C proporcionou a ocorrência de reações alcalinas nas argamassas,

assim como a formação de produtos típicos da hidratação do cimento Portland, reações pozolânicas e formações geopoliméricas.

As argamassas foram ensaiadas ainda no estado fresco quanto ao índice de consistência médio, e os resultados demonstraram que com o aumento da proporção de metacaulim ocorrem reduções no ICM nos compósitos feitos com ambos os agregados. Tal situação ocorre pela finura do metacaulim adicionado, o qual consequentemente também apresenta maior área superficial, fazendo com que a consistência das argamassas seja alterada pela maior necessidade de água de amassamento.

As argamassas compostas pelo agregado C foram caracterizadas como inertes pelo ensaio acelerado, e quanto maior a proporção de metacaulim adicionado, menores foram as expansões. Tal característica demonstrou que a adição de metacaulim proporcionou alterações na microestrutura das argamassas que controlaram a RAA. Já o agregado D foi caracterizado como potencialmente reativo pelo ensaio acelerado, apresentando a mesma característica de redução das expansões por traço com o aumento do metacaulim.

Quanto às resistências mecânicas e absorções, foi possível observar que com o aumento da absorção as resistências mecânicas foram inversamente reduzidas, deixando evidente que são sensíveis não apenas à alteração da proporção de cimento. As argamassas com o agregado C apresentaram uma redução gradativa das resistências, com uma inflexão exatamente no traço médio com 15% de substituição de cimento. Já as argamassas compostas pelo agregado D apresentaram o mesmo comportamento de redução e aumento gradativo, mas com a inflexão em 5% de substituição de cimento. Tal fato evidenciou a reatividade do agregado D, sendo que os produtos formados pela sílica dos próprios agregados e com o metacaulim adicionado foram suficientes para elevar as resistências com substituições menores.

Os resultados de DRX de ambos os agregados demonstraram a formação de fases típicas do cimento Portland como portlandita e etringita, assim como fases características de materiais geopoliméricos como zeólitas, nefelina, anortita, kaliophilita, boggsita etc. Destaca-se que as formações típicas dos geopolímeros foram observadas também nos traços sem adição de metacaulim, evidenciando que as reações poderiam ocorrer também com os agregados, o cimento e a alcalinidade da forma de cura. Os resultados das análises de FTIR das argamassas de ambos os

agregados evidenciaram a geopolimerização quando ocorre a alteração de estiramento vibracional associado aos picos característicos próximos a 1000 cm^{-1} .

Quanto às análises realizadas por MEV das argamassas compostas pelo agregado C, foi possível identificar a formação de estruturas geopoliméricas e zeolíticas, mesmo no traço sem substituição de cimento, evidenciando a capacidade de formação pelo próprio cimento Portland e pelo agregado menos reativo. Além disso, nas proporções de 15% e 20% de substituição de cimento, foram identificados cristais de portlandita, assim como zeólitas lamelares. Estas formações geopoliméricas, assim como pozolânicas, corroboram com todos os demais resultados, deixando claro que a alta alcalinidade da forma de cura foi fator preponderante para a formação destas fases.

Quanto à análise de MEV do agregado D, destaca-se a presença do gel característico da RAA nas argamassas sem substituição de cimento por metacaulim e 5% de substituição, fato este que não ocorreu nos demais traços. Esta constatação corrobora com os resultados obtidos no ensaio acelerado de barras de argamassa sendo que, com o aumento das proporções de metacaulim, ocorre a redução das variações dimensionais das barras. Foi possível identificar a formação de estruturas geopoliméricas mesmo na argamassa sem substituição de metacaulim, evidenciando a mesma situação relatada nas argamassas feitas com o agregado C. Destaca-se ainda que nos traços com 15% e 20%, também foram identificadas zeólitas lamelares, as mesmas observadas na argamassa com o agregado C nas mesmas proporções de substituição.

De forma geral, é possível afirmar, nesta etapa do trabalho, que a forma de cura em solução de hidróxido de sódio foi a principal desencadeadora das reações geopoliméricas, visto que as reações pozolânicas iriam ocorrer naturalmente pela interação com o cimento. Cabe destacar que geralmente as pesquisas acerca da adição de materiais pozolânicos não levam em consideração a possibilidade de reações diferentes e com a formação de estruturas geopoliméricas. Desta forma, acredita-se que esta etapa contribui com o avanço nas pesquisas acerca do controle da RAA visto que os produtos geopoliméricos geralmente não apresentam reatividade frente aos álcalis do próprio cimento, como relatado na literatura e já abordado neste trabalho.

4.4 ETAPA IV – ANÁLISE DO CONTROLE DA RAA EM ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND POR MEIO DA ADIÇÃO DE METACAILIM SEM ATIVADORES ALCALINOS COM CURA EM ÁGUA MANTIDA À 60 °C

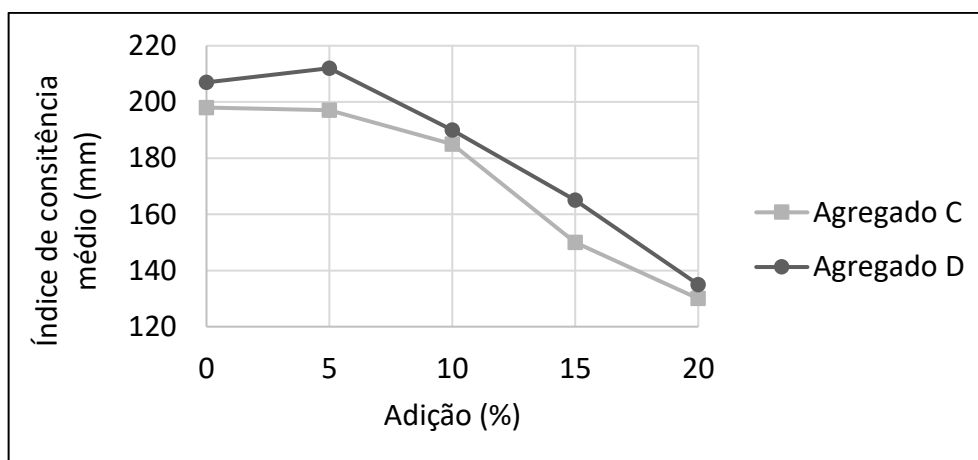
Para esta etapa, foram utilizados os agregados C (menos reativo) e D (reativo), conforme detalhado na metodologia. O traço adotado foi 1:2,25:0,55, e as argamassas foram confeccionadas seguindo as proporções indicadas nos APÊNDICES C e D. Nas análises realizadas, procederam-se substituições de cimento por metacaulim nas proporções de 5%, 10%, 15% e 20%. Essas substituições visam observar os efeitos de uma adição pozolânica na matriz das argamassas e verificar se isso pode gerar formações características da geopolimerização.

A forma de cura foi a totalmente imersa em água à 60 °C. A intenção desta etapa foi verificar se a adição de um material pozolânico, sem a presença de ativadores alcalinos externos, seria capaz de formar geopolímeros com a alcalinidade apenas do cimento.

Ainda no estado fresco, foi realizado o ensaio para determinação do índice de consistência médio com o intuito de analisar a reologia do compósito, a fim de identificar os efeitos da adição na consistência da mistura (Figura 97).

Com a utilização do metacaulim, material com finura elevada, pode-se observar na Figura 97 que a consistência das argamassas foi afetada com o aumento das proporções de substituição de cimento.

Figura 97 – Consistência argamassas com as substituições de cimento por metacaulim

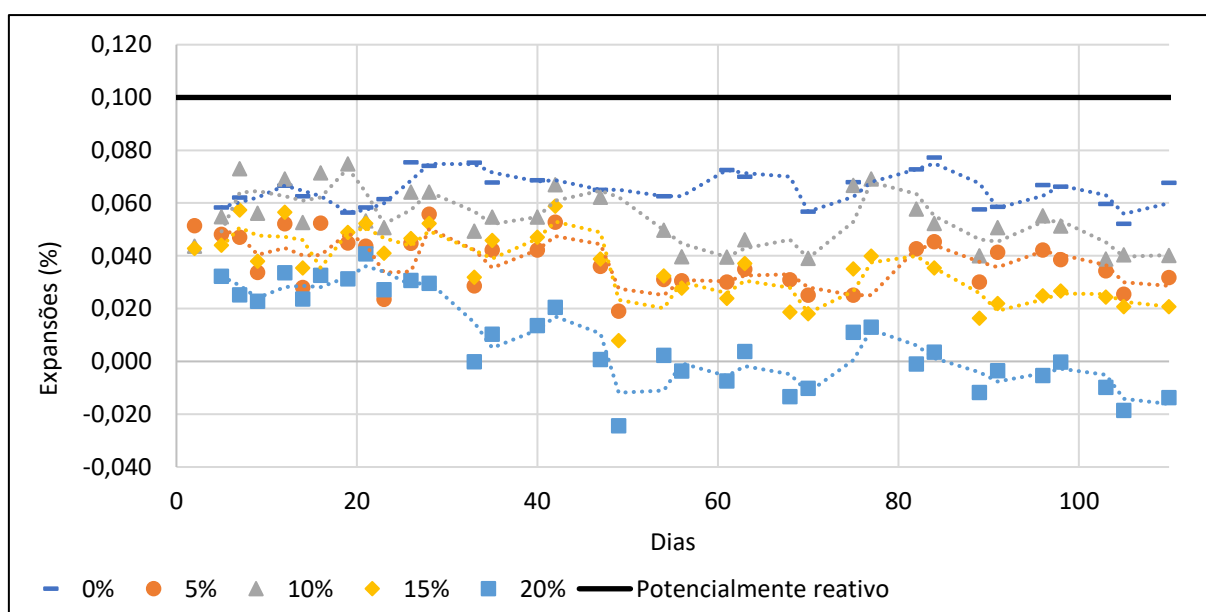


Fonte: O autor.

Devido a elevada finura do material precursor, há uma tendência de maior acúmulo de líquido entre as partículas do material devido à ocorrência de uma maior área superficial. Isso promove a redução de fluidos livres entre as partículas, aumentando assim a consistência das argamassas. É importante ressaltar que, mesmo com a redução do índice de consistência, os traços com as maiores porcentagens de metacaulim foram capazes de ser misturados e moldados, não apresentando defeitos aparentes nos corpos de prova.

Foi realizado o ensaio acelerado das barras de argamassa conforme a norma ASTM C227 ¹⁸² e NBR 15577 ¹⁸⁸, utilizando os agregados C e D, mas com traço de 1:2,25:0,55. Em seguida, procedeu-se à substituição parcial de cimento Portland por metacaulim nas porcentagens de 5%, 10%, 15% e 20%. Os resultados de variações dimensionais das barras confeccionadas com o agregado C estão na Figura 98.

Figura 98 – Expansões das barras de argamassa feitas o agregado C e mantidas em água à 60 °C.



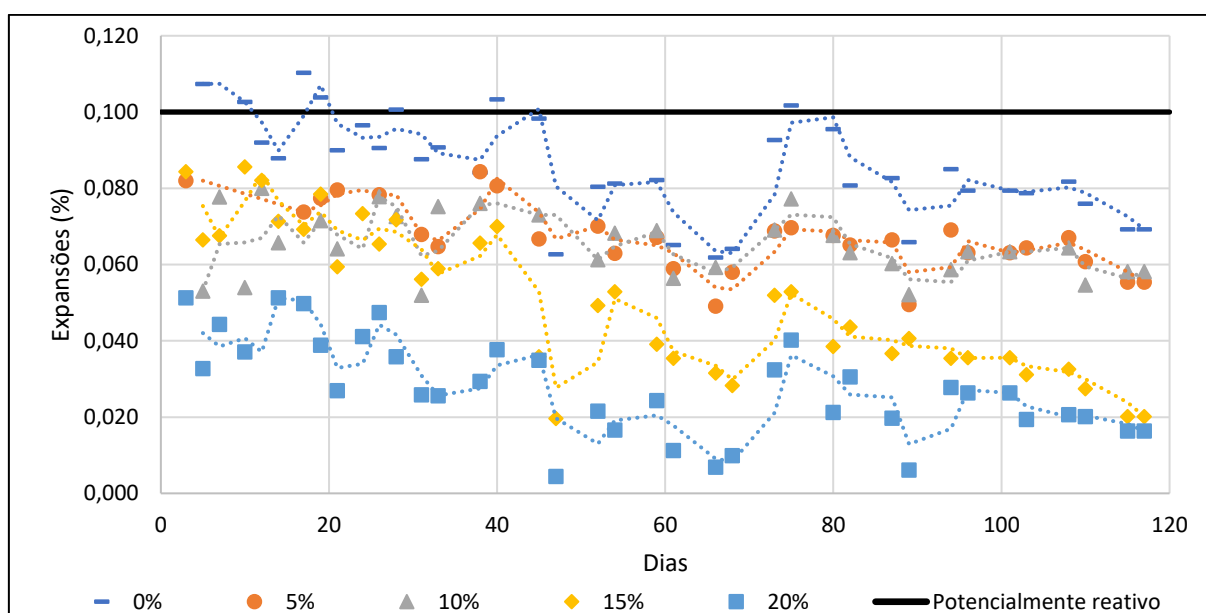
Fonte: O autor.

A expansão de 0,10% não foi atingida por nenhum dos traços, conforme esperado, uma vez que este foi o agregado que apresentou as menores expansões no ensaio acelerado realizado com o traço padrão. Destaca-se que ocorreu a tendência de redução das expansões com o aumento das proporções de metacaulim, evidenciando que este promove alterações na microestrutura das argamassas.

Foi possível observar a retração das argamassas com o avanço da proporção de substituição de cimento por metacaulim. A retração em produtos cimentícios à base de cimento Portland geralmente está associada à perda de água. Como as argamassas estudadas tiveram cura úmida e térmica durante todo o experimento, esta hipótese não prospera. Tal efeito pode estar ligação às reações pozolânicas e seu efeito ativo quanto a redução de reações expansivas. Mesmo o agregado não sendo considerado reativo pelas normativas, isto não quer dizer que este não tenha frações reativas e expansivas. A retração química observada é a redução de volume interno associada às reações de hidratação, visto que o volume absoluto dos produtos de hidratação é menor que o volume do cimento anidro e água somados ^{312,313}.

A Figura 99 apresenta os resultados de expansão obtidos com o agregado D.

Figura 99 – Expansões das barras de argamassa feitas o agregado D e mantidas em água à 60 °C.



Fonte: O autor.

A substituição do cimento por metacaulim, nos traços compostos pelo agregado D, resultou na redução das expansões devido à reação álcali-agregado. Nos dias iniciais da análise ocorreram expansões superiores ao limite de agregados potenciais reativos no traço sem substituição de cimento. Tal fato corrobora com os ensaios já realizados e que denotam alta reatividade do agregado D.

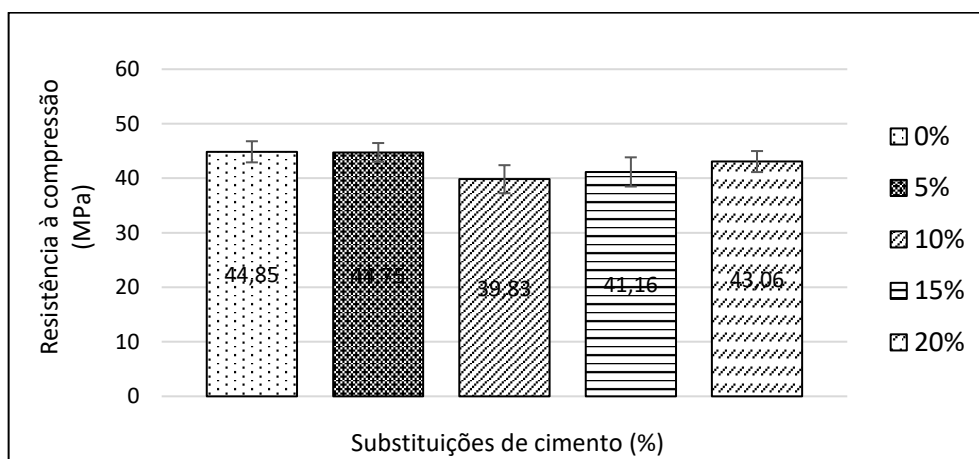
O comportamento das barras de argamassas está ligado à influência exercida pelo metacaulim na microestrutura porosa dessas destas. A redução desses efeitos

pode ser atribuída não só ao consumo de portlandita, um subproduto da hidratação do cimento presente nos poros da microestrutura, mas também à formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Além disso, esta pesquisa visa explorar outra perspectiva, investigando a possível formação de cadeias geopoliméricas, tanto na composição principal das argamassas quanto na interface entre a pasta e os agregados.

Foram procedidos os ensaios de resistência à compressão axial e absorção dos corpos de prova cilíndricos de argamassa, sendo que as análises estatísticas destes resultados se encontram no APÊNDICE E e APÊNDICE F. Os resultados obtidos para o agregado C estão dispostos na Figura 100 e Figura 101.

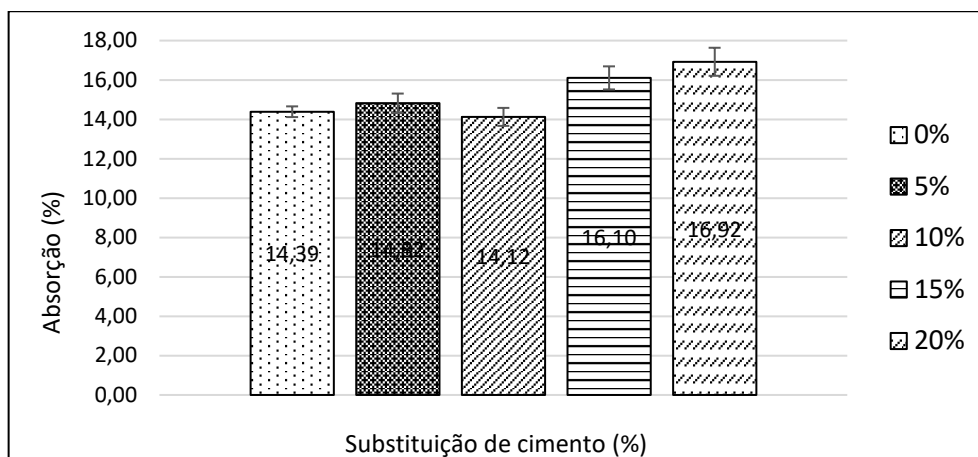
Quanto às resistências mecânicas, foi possível identificar que, estatisticamente, os resultados das argamassas sem substituição de cimento e 5% de substituição apresentaram o mesmo valor. Tal fato denota que a pozolanicidade e demais produtos formados pelo metacaulim são capazes de suprir a menor quantidade de cimento Portland no traço de 5% de substituição. Outra possibilidade é que a adição mineral esteja promovendo o efeito fíler na matriz das argamassas, agregando resistência mecânica, mas aumentando as absorções.

Figura 100 – Resistência a compressão axial das argamassas compostas pelo agregado C aos 28 dias.



Fonte: O autor.

Figura 101 – Absorção das argamassas compostas pelo agregado C aos 28 dias.



Fonte: O autor.

Com o avanço da substituição de cimento entre as proporções de 10 e 20%, é possível observar que não ocorreram variações estatisticamente significativas entre as resistências mecânicas. Estas características podem ter ocorrido devido às reações cimentantes, visto que a redução na concentração de cimento foi relativamente grande e os comportamentos deveriam ser de maiores reduções caso não tivesse sido feita a substituição por um material pozolânico.

A não ocorrência de uma redução drástica das resistências mecânicas, evidencia que as reações pozolânicas podem ter promovido a formação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), sendo este o maior responsável pelas resistências mecânicas dos produtos à base de cimento Portland ¹. Acredita-se que pelo tempo de cura das argamassas as reações pozolânicas ainda não tenham atingido todo o seu potencial, talvez por este motivo possa ter ocorrido a equivalência das resistências. Outro fator que pode ter contribuído para estas observações é o efeito fíler causado pelas partículas de metacaulim que ainda não reagiram com o sistema. Existe a possibilidade deste efeito ter ocorrido também pela formação das fases geopoliméricas.

Analisando as absorções é possível constatar que as argamassas sem substituições de cimento e com 10% de substituição não apresentaram variações significativas entre si. Nas proporções de substituição de 15% e 20%, também não ocorre variação entre elas, sendo possível identificar diferença estatística apenas entre o traço sem substituição de cimento a 10% e 15 a 20% de substituição. Fato é

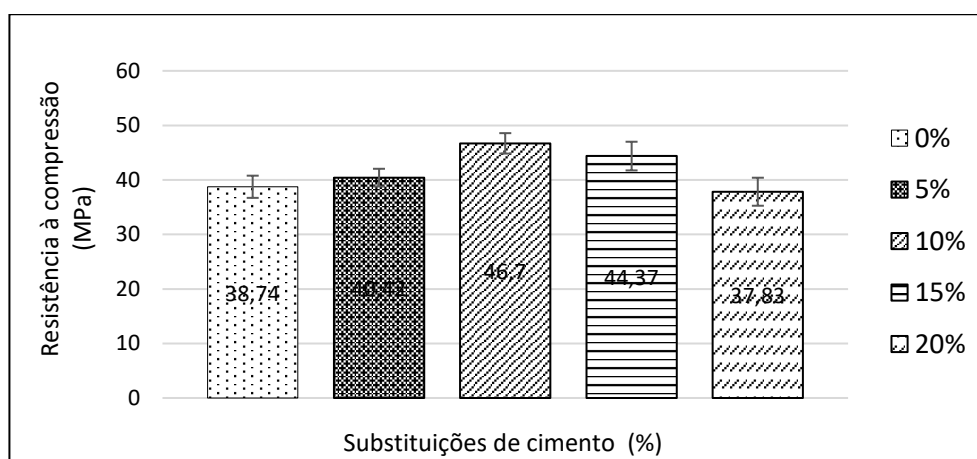
que ocorre o aumento de aproximadamente 2% de absorção entre estas duas faixas observadas no gráfico de absorção.

Analisando-se os resultados de resistência em conjunto com as absorções, observa-se que, mesmo não ocorrendo variação estatística significativa nos ensaios de resistências mecânicas, ocorre o aumento da porosidade associada a diminuição das resistências mecânicas. Mesmo resultado foi observado na Etapa III, só que de forma mais significativa. Este comportamento pode ter ocorrido devido ao refinamento dos poros ou pelo refinamento do tamanho dos grãos das argamassas ¹. Destaca-se que ambos os processos tendem a reduzir porosidade e aumentar resistências nas amostras, mas até certo limite, já que com o aumento gradativo da porosidade as argamassas tendem a perder resistência e tornam-se mais frágeis e friáveis.

A Figura 102 e Figura 103 apresentam, respectivamente, os resultados de resistências mecânicas e absorções das argamassas produzidas com o agregado D.

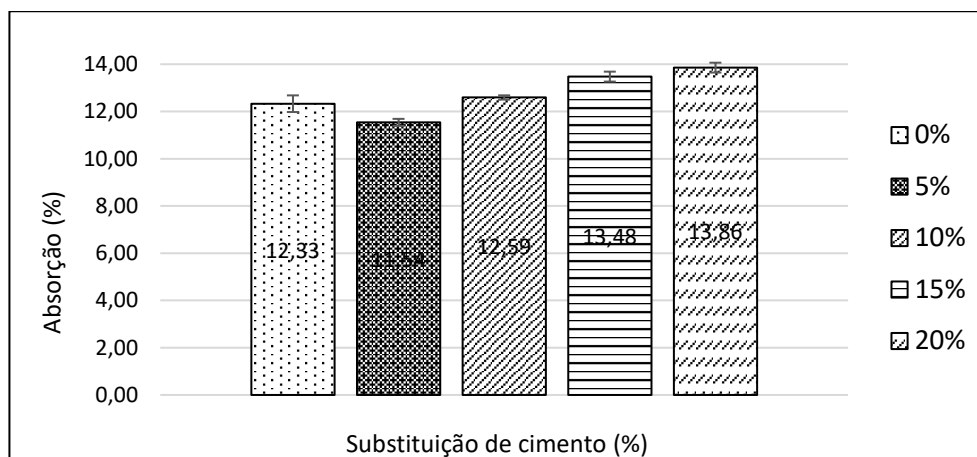
Uma ponderação inicial sobre as resistências mecânicas revela que, ao analisar os dois tipos de agregados, observa-se que o agregado C possui níveis superiores de resistência em todas as proporções de substituição de cimento. Essa discrepância provavelmente se deve às propriedades intrínsecas dos agregados, tais como composição química, resistência das partículas, morfologia e dimensões das partículas, capacidade de empacotamento, entre outros fatores.

Figura 102 – Resistência a compressão axial das argamassas compostas pelo agregado D aos 28 dias.



Fonte: O autor.

Figura 103 – Absorção das argamassas compostas pelo agregado D aos 28 dias.



Fonte: O autor.

Como foi utilizada apenas temperatura sem soluções alcalinas como forma de cura acelerada, supõem-se que estes resultados não tenham grande influência das reações álcali-agregado. O mesmo comportamento foi identificado na Etapa III, demonstrando que é uma característica intrínseca aos agregados utilizados.

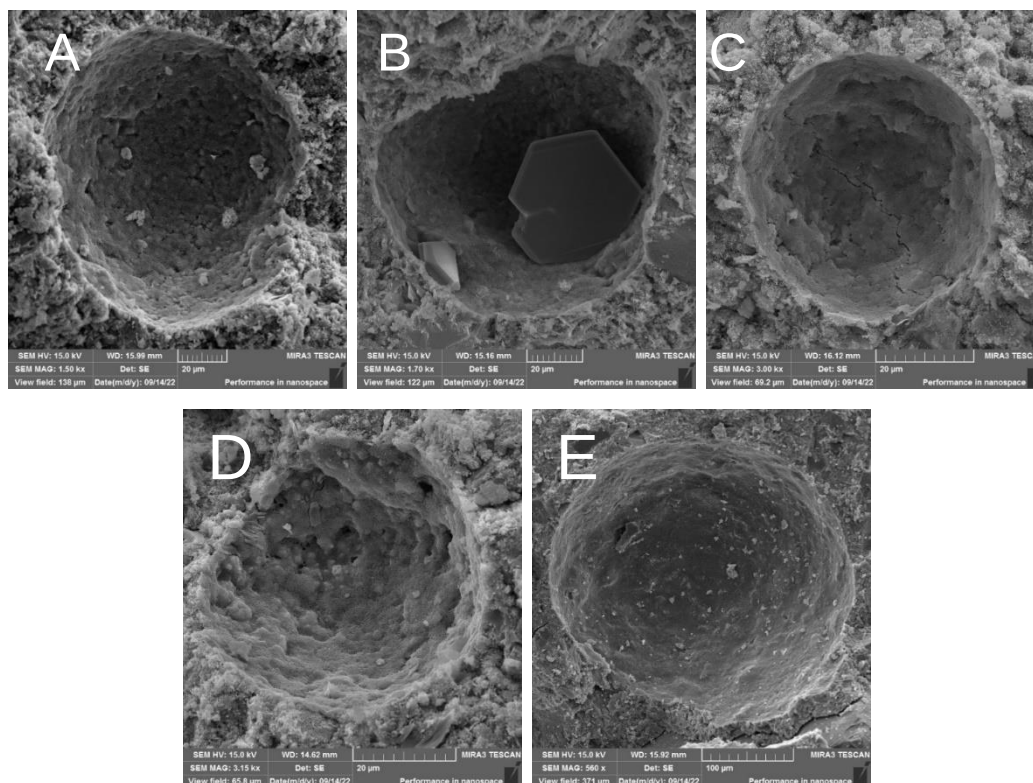
Os resultados de resistência, assim como análises estatísticas, evidenciam que ocorre um aumento gradativo das resistências com o aumento da proporção de metacaulim até o limite de 10%, seguido da redução das resistências. Este comportamento está diretamente ligado às reações pozolânicas apresentadas pelo metacaulim e, possivelmente, reações alcalinas e geopoliméricas em menor escala. O mesmo comportamento, mas inversamente proporcional, foi observado nas absorções, sendo que com o aumento gradativo das resistências ocorreu também uma redução nas absorções, evidenciando novamente o efeito de refinamento de poros e refinamento do tamanho de grãos apresentado por Mehta e Monteiro ¹.

O menor valor de absorção ocorreu na proporção de 5% de substituição de cimento por metacaulim, ocorrendo o aumento gradativo das absorções até a proporção de 20%. Os resultados denotam que existe um limite para a substituição de cimento sem que as resistências e absorções das argamassas sejam afetadas negativamente, destacando-se que, neste trabalho, a carga de metacaulim não é um adicional ao cimento, mas sim uma substituição.

Na Figura 104 estão os resultados da caracterização microestrutural das argamassas compostas pelo agregado C. As imagens apresentam magnificações próximas, visando realçar as porosidades mais proeminentes observadas nas

amostras. No geral, todos os traços exibiram formações típicas de argamassas compostas por cimento Portland nas paredes dos poros, como C-S-H, etringita e portlandita.

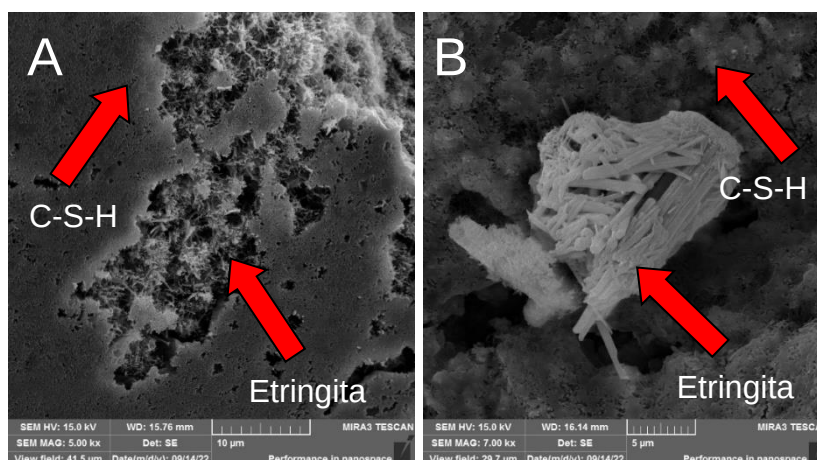
Figura 104 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e curadas em água à 60 °C nas proporções de substituição de cimento por metacaulim de: sem substituição (A), 5% (B), 10% (C), 15% (D) e 20% (E).



Fonte: O autor.

Na Figura 105 apresenta-se a parede de um poro da argamassa composta pelo agregado C sem substituição de cimento. A Figura 105 (A) evidencia a formação de cristais de etringita em uma matriz de C-S-H. A Figura 105 (B) mostra uma visão ampliada dos cristais de etringita, sendo possível observar também a morfologia da matriz de C-S-H em seu entorno. Como já mencionado anteriormente, estas formações são comuns em compósitos à base de cimento Portland. Estes resultados corroboram com os resultados de DRX que serão apresentados na sequência, sendo que em todos os traços estudados foi observada a formação de portlandita e etringita.

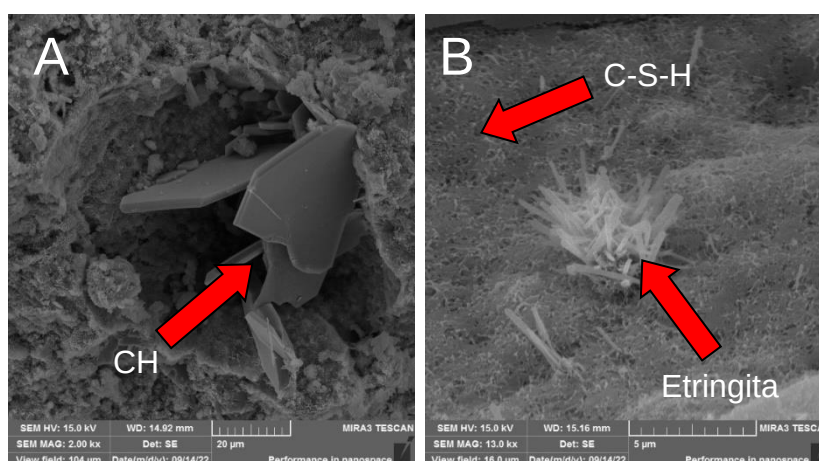
Figura 105 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C, curadas em água à 60 e sem substituição de cimento por metacaulim: A) Formações de C-S-H e etringita. B) Formações de C-S-H e etringita.



Fonte: O autor.

A Figura 106 apresenta cristais formados no interior dos poros da argamassa com 5% de substituição de cimento por metacaulim. Ocorreu nesta argamassa a formação de etringita, portlandita e a matriz de C-S-H, mesmos compostos observados no traço sem substituição de cimento. Destaca-se que mesmo comportamento foi observado também nas argamassas com 10% de substituição de cimento.

Figura 106 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e curadas em água à 60 °C na proporção de substituição de cimento por metacaulim de 5%: A) Formação de CH em um poro. B) Formação de C-S-H e Etringita.



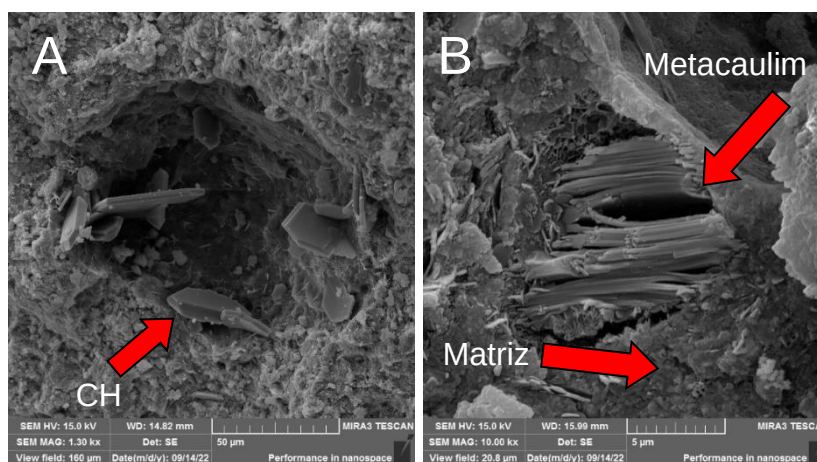
Fonte: O autor.

A Figura 107 apresenta a microestrutura das argamassas compostas com o agregado C e substituições de cimento de 15% e 20%. Na Figura 107 (A) observa-se

a microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e com proporções de substituição de cimento de 15%, sendo possível identificar a formação de portlandita, mas uma quantidade menor de cristais de etringita. Tal situação denota que, pela maior proporção de metacaulim e, conseqüentemente silicatos e aluminatos, foi favorecida a formação de C-S-H em detrimento do surgimento de etringita.

Na Figura 107 (B) apresenta-se a microestrutura da argamassa composta pelo agregado C e com substituição de 20% de cimento por metacaulim. Foi possível identificar partículas de metacaulim na estrutura destas argamassas, fato este que não foi observado nas demais argamassas. Tal situação indica que a dissolução dos silicatos e aluminatos do metacaulim ocorreu de forma incipiente devido a sua alta carga no traço, corroborando com os aumentos de absorções e conseqüentes reduções nas resistências mecânicas. Este fato pode ter ocorrido também pelo tempo reduzido de dias de cura das argamassas, sendo as reações pozolânicas podem não ter ocorrido em sua integralidade.

Figura 107 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e curadas em água à 60 °C na proporção de substituição de cimento por metacaulim de 15% (A) e 20% (B).



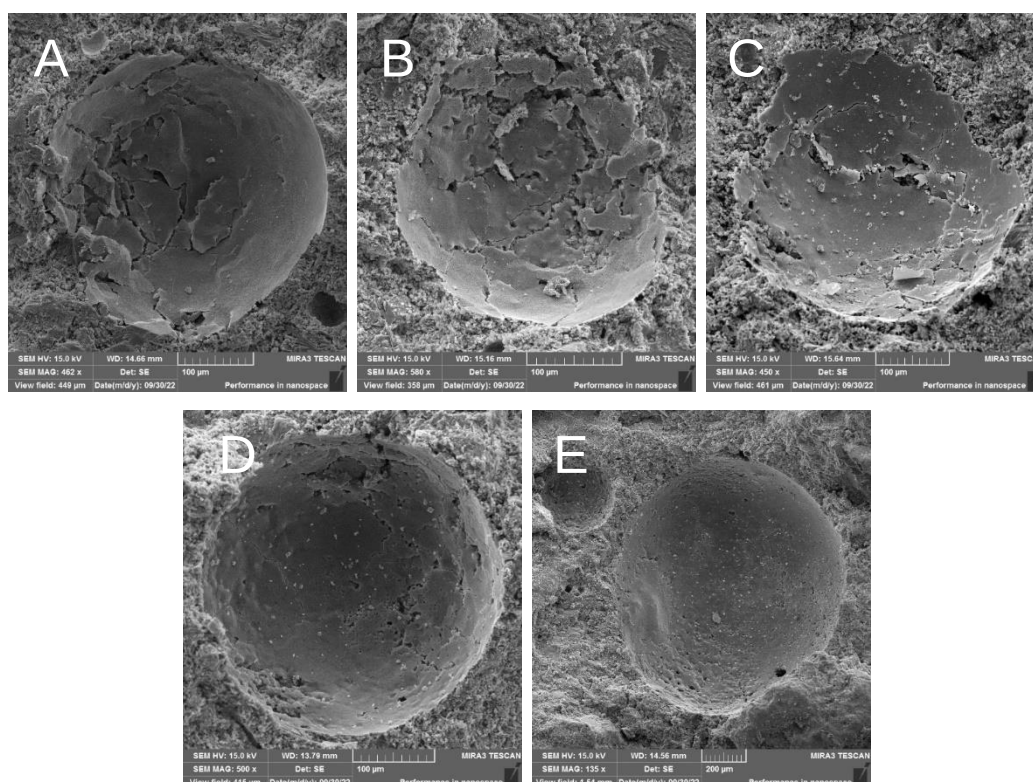
Fonte: O autor.

Destaca-se que as análises de MEV das argamassas compostas pelo agregado C e com 20% de substituição de cimento não apresentaram a formação de zeólitas, mesmo esses cristais sendo observados nas análises de DRX que serão apresentadas na sequência. Em contrapartida, foi identificada uma matriz densa no entorno das partículas de metacaulim, com a mesma característica dos resultados observados na Etapa II nos geopolímeros estudados. Desta forma, é possível afirmar que, na periferia das partículas de metacaulim, pela incidência de aluminatos e

silicatos, ocorre possivelmente a formação de materiais geopoliméricos pela alcalinidade do próprio cimento Portland.

A Figura 108 apresenta a microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e curadas em água à 60 °C.

Figura 108 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e curadas em água nas proporções de substituição de cimento de: sem substituição de cimento (A), 5% (B), 10% (C), 15% (D) e 20% (E).



Fonte: O autor.

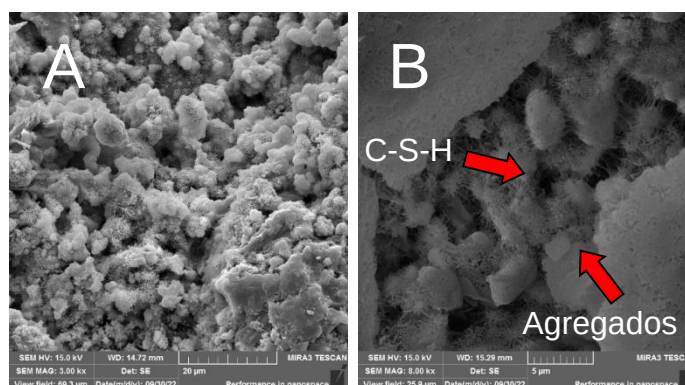
Nas microestruturas fica evidente que, de forma geral, os poros das argamassas de todas as composições não apresentaram cristalizações de grande magnitude. Em contrapartida, foi possível observar a formação de uma fina camada gretada de gel característico da RAA nos traços sem substituição de cimento por metacaulim e 10% de substituição. Este gel gretado foi observado também no agregado D no ensaio acelerado realizado na etapa de caracterização e identificação da reatividade dos agregados.

A ocorrência da RAA foi observada nos ensaios acelerados feitos com as argamassas nesta etapa, denotando que a geopolimerização não foi capaz de estabilizar a RAA sem a adição do metacaulim, o qual serve como precursor para a

geopolimerização. Nas proporções de 15 a 20% de substituição de cimento, não foi possível identificar a formação de gel gretado nos poros das argamassas, sendo que tanto as reações pozolânicas quanto a geopolimerização podem ter contribuído para este processo.

Na Figura 109 apresenta-se a microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D sem substituição de cimento.

Figura 109 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D sem substituição de cimento por metacaulim: A) Microestrutura das argamassas. B) Partículas de agregado e formação de C-S-H.

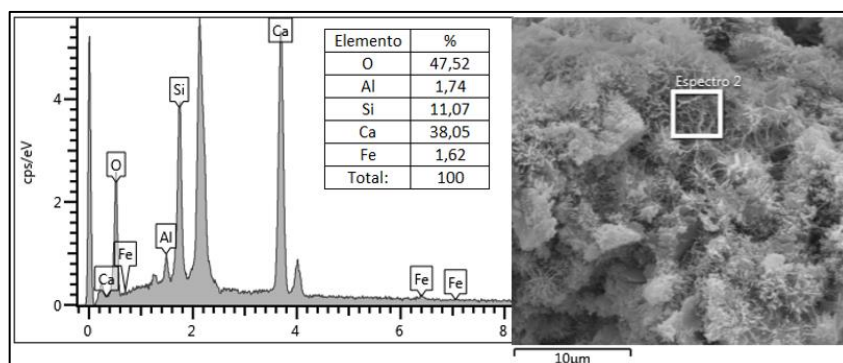


Fonte: O autor.

Destaca-se que a microestrutura observada nesta etapa foi muito parecida com àquela vista no mesmo traço já apresentado na Etapa III, mas em cura em solução de NaOH à 60 °C. Foi possível identificar uma matriz de C-S-H envolvendo as partículas de agregado, não sendo observado neste caso a formações de estruturas zeolíticas, corroborando com as análises de DRX e FTIR que serão apresentadas na sequência.

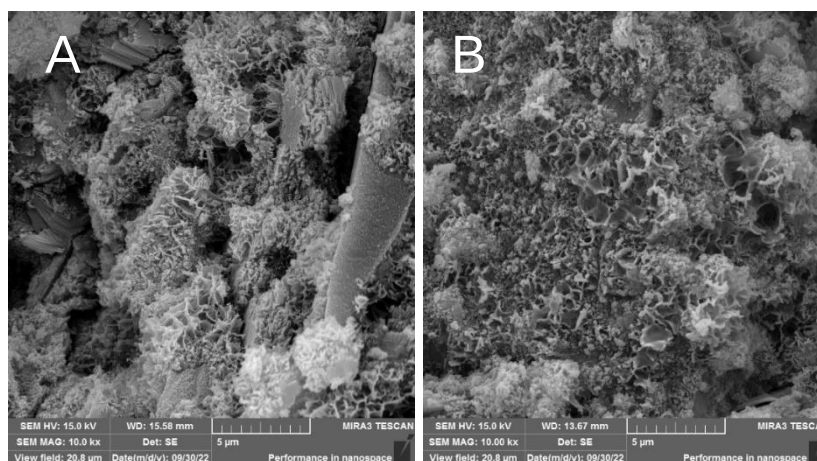
Na Figura 110 apresenta-se a análise de EDS de argamassa sem substituição de cimento. Foi possível observar a formação típica do C-S-H, sendo que os principais elementos observados foram oxigênio, silício e cálcio. Destaca-se que este tipo de estrutura foi observado em todas as amostras deste traço com as variações de substituições de cimento. Corroborando com a afirmação anterior, é possível observar na Figura 111 a formação de uma matriz de C-S-H nas argamassas com 10% e 15% de substituição de cimento por metacaulim.

Figura 110 – Análise de EDS por região da argamassa composta pelo agregado D sem substituição de cimento por metacaulim.



Fonte: O autor.

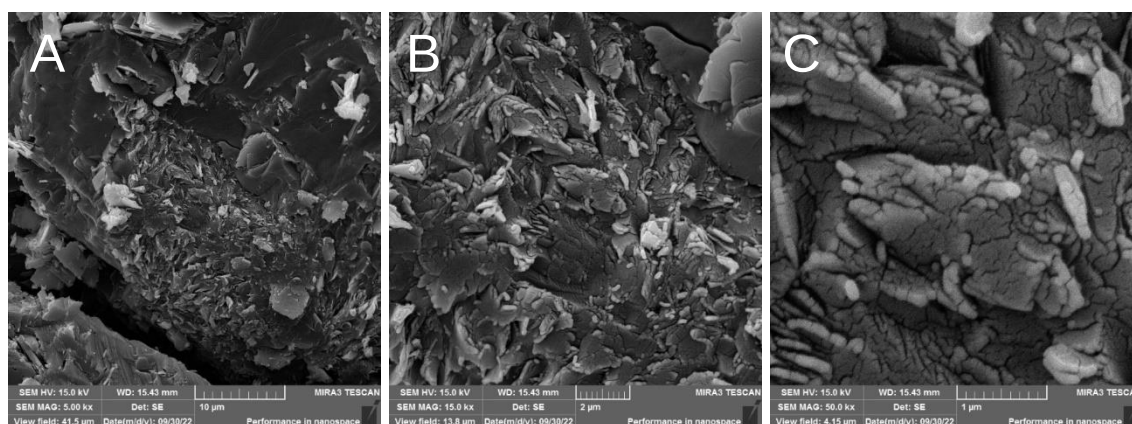
Figura 111 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D com 10% (A) e 15% (B) de substituição de cimento por metacaulim.



Fonte: O autor.

Na Figura 112 observa-se a região ampliada de uma partícula de agregado D, observado nas argamassas com 10% de substituição de cimento por metacaulim. É possível observar que ocorreu a dissolução do agregado pela alcalinidade do próprio cimento, corroborando assim com os ensaios acelerados que atestaram a alta reatividade deste. É possível visualizar na Figura 112 a formação de pequenas esferas na face do agregado, típicas de estruturas zeolíticas semelhantes as observadas nos geopolímeros da Etapa II e relatadas pela bibliografia ²⁸⁰.

Figura 112 – Agregado D das argamassas com 10% de substituição de cimento por metacaulim: A) Detalhe da partícula de agregado. B) Detalhe da partícula de agregado. C) Agregado com fases reativas solubilizadas.



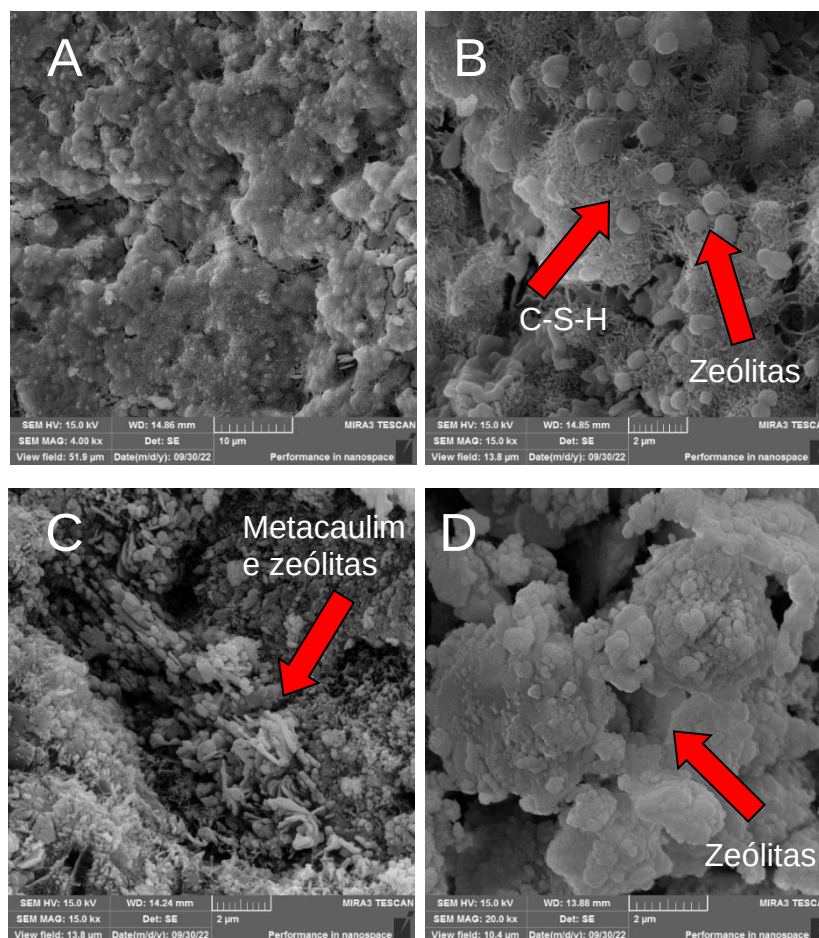
Fonte: O autor.

Na Figura 113 pode-se verificar a microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D com 20% de substituição de cimento por metacaulim, e na Figura 114 o resultado de EDS por região das estruturas formadas na mesma argamassa supracitada.

A Figura 113 (B) é a mesma região da Figura 113 (A), mas com uma maior magnificação para evidenciar melhor as estruturas formadas. Foi possível identificar a formação de uma matriz característica de C-S-H com a formação de zeólitas esféricas, sendo estas comuns em geopolímeros conforme observado na Etapa II deste trabalho assim como pela bibliografia ^{280–283}.

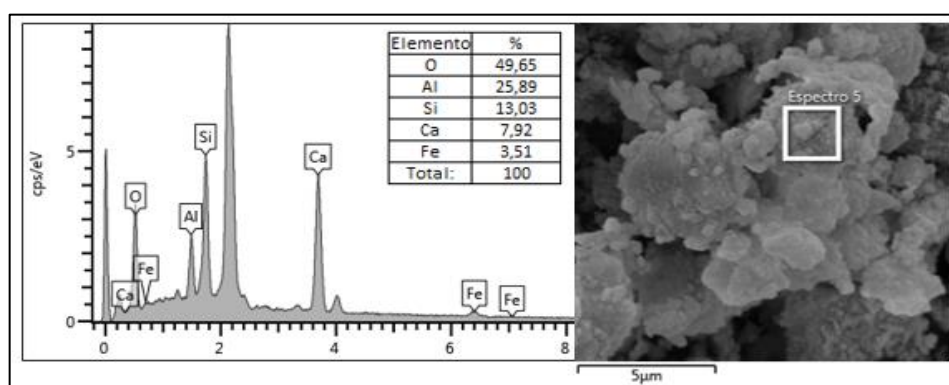
Destaca-se que a formação de zeólitas foi observado nas argamassas de mesmo traço, mas curadas em solução de NaOH da Etapa III deste trabalho. Isto denota que as formações zeolíticas neste caso ocorreram pela dissolução dos materiais precursores quando estes entram em contato com a alta alcalinidade do cimento Portland. A Figura 114 confirma por meio de EDS que as formações são geopolímeros pela proporção de silício e alumínio próxima a 1:2, conforme apresentado pela literatura ^{15–18,107,181}.

Figura 113 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D com 20% de substituição de cimento por metacaulim.



Fonte: O autor.

Figura 114 – Análise de EDS por região da argamassa composta pelo agregado D com 20% de substituição de cimento por metacaulim.



Fonte: O autor.

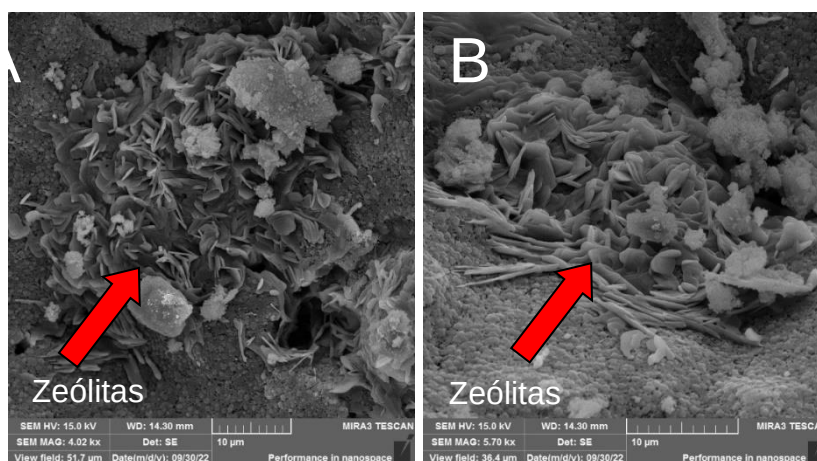
A própria dissolução de fases reativas presentes nos agregados pode ter contribuído para estas formações, juntamente com os silicatos e aluminatos do

metacaulim. O surgimento destas zeólitas corrobora com os resultados observados nos ensaios de DRX, e evidencia que as alterações ocorridas nas análises de FTIR podem estar ligadas diretamente a formação em pequena escala de matrizes geopoliméricas.

Na Figura 113 (C) é destacado um ponto da microestrutura onde é possível identificar o sentido da clivagem das partículas de metacaulim, sendo que em sua superfície se encontram formações típicas da geopolimerização, com zeólitas esféricas sendo formadas e agrupadas em formato alveolar. A Figura 113 (D) apresenta uma maior magnificação e detalhamento destas partículas, sendo que mesmo comportamento foi observado nos traços feitos com o agregado D na Etapa III desta tese.

As cristalizações observadas na Figura 115 também foram observadas no trabalho de Kang *et al.* ²⁸⁵. No entanto, devido a essas formações ocorrerem principalmente nas porosidades, não foi possível obter espectros de EDS pelo equipamento utilizado.

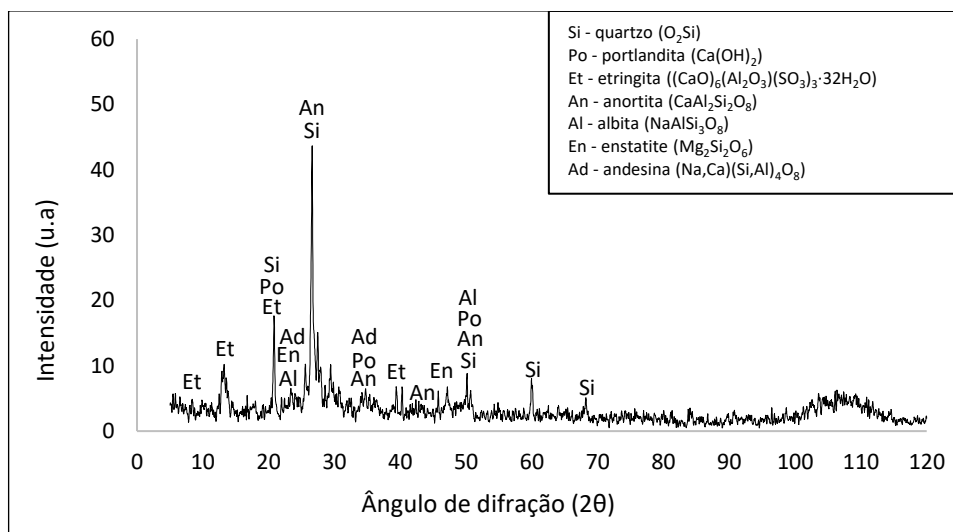
Figura 115 –Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D com 20% de substituição de cimento por metacaulim: A) Formações zeolíticas lamelares na matriz. B) Formações zeolíticas lamelares na parede de um poro.



Fonte: O autor.

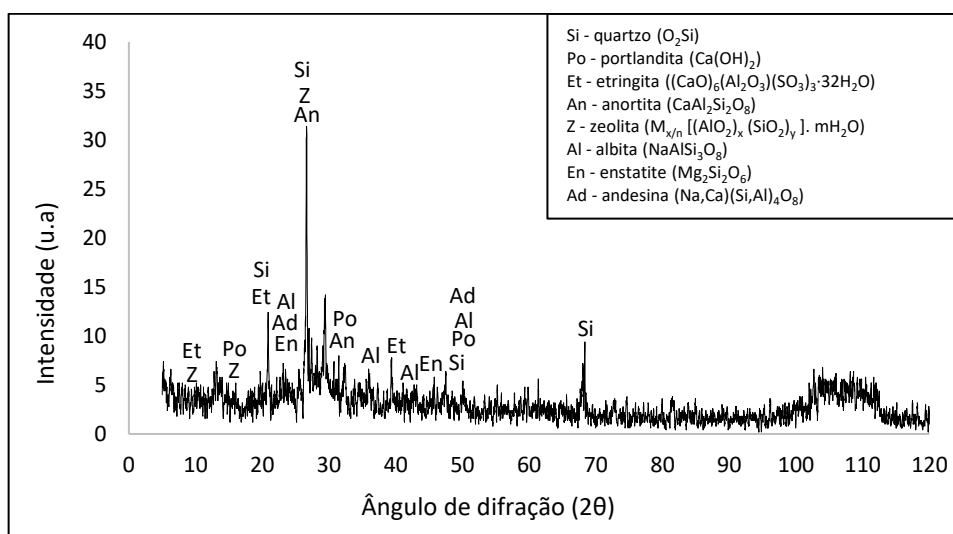
A Figura 116 e Figura 117 apresentam os resultados obtidos para as argamassas com o agregado C sem substituição de cimento com 20% de substituição, respectivamente.

Figura 116 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado C sem substituição de cimento e cura em água à 60 °C.



Fonte: O autor.

Figura 117 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado C com substituição de cimento de 20% e cura em água à 60 °C.



Fonte: O autor.

Quanto as análises de DRX, destaca-se que as fases observadas e suas descrições estão dispostas no APÊNDICE F e APÊNDICE G, respectivamente.

Analisando os resultados de DRX das argamassas sem substituição de cimento e utilização do agregado C, foi possível identificar fases cristalinas como anortita, albita, andesina, enstatita e quartzo. Destaca-se que estas fases cristalinas também foram observadas no próprio agregado C, constituinte destas argamassas. Foi possível observar também um halo amorfo entre os ângulos de difração de 20 e 35

(2 θ). Tal característica evidencia a formação de materiais com estrutura amorfa, como geopolímeros assim como o próprio C-S-H ^{15–17,25,107,117,181}.

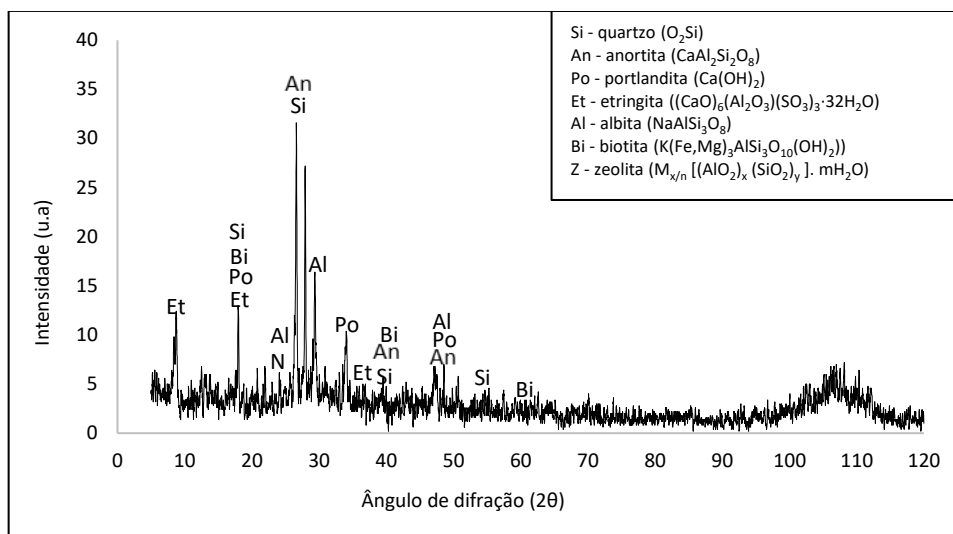
A andesina geralmente está associada aos próprios minerais, mas destaca-se que também pode ocorrer de forma sintética em geopolímeros conforme apresentado na Etapa III deste trabalho ^{288–290,314}. A anortita e albita, que também foram observados no agregado C, são minerais zeolíticos e a sua formação pode ocorrer em rochas naturais ou serem sintetizados por meio da geopolimerização ^{17,218}. A enstatita geralmente é observada após tratamento térmico em geopolímeros ^{315–317}.

Quanto a análise de DRX realizada na argamassa com 20% de substituição de cimento, foi possível identificar a presença das mesmas fases cristalinas do traço sem substituição, além de zeólitas. Observou-se também a ocorrência de halo amorfo entre os ângulos de difração de 20 e 35 (2 θ), evidenciando a ocorrência de fases não cristalinas.

A ocorrência de zeólitas denota a existência de geopolimerização no traço com substituição de cimento de 20% por metacaulim. Tal fato deve ter ocorrido pela reatividade do metacaulim e a alcalinidade do próprio cimento. A temperatura de cura em 60 °C é um dos fatores que deve ter contribuído para a ocorrência de fases zeolíticas, sendo que a dissolução nos aluminossilicatos é intensificada em meios alcalinos assim como ocorre na RAA.

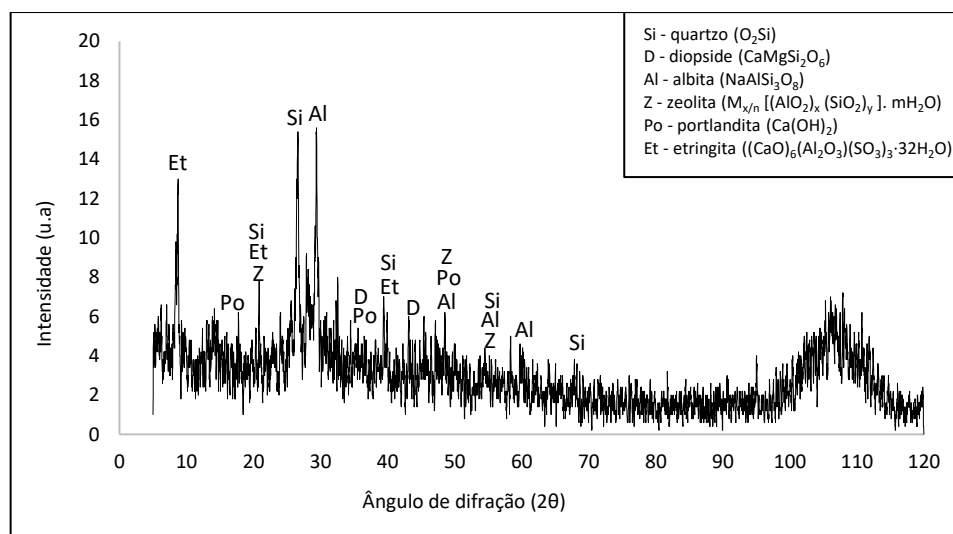
Na Figura 118 e Figura 119 estão os resultados das análises de DRX procedidas nas argamassas compostas pelo agregado D e, respectivamente, nas argamassas sem substituição de cimento por metacaulim e com 20% de substituição. Nas análises de DRX das argamassas sem substituição de cimento, foram caracterizadas fases cristalinas como albita, biotita e quartzo. Estes cristais também foram identificados no agregado D, sendo que sua ocorrência nas argamassas já era esperada, visto que o agregado compõe a maior quantidade de material nos traços estudados. Foi possível observar, assim como ocorreu nos traços feitos com o agregado C, a ocorrência de etringita e portlandita, fases cristalinas naturalmente encontradas quando se utiliza o cimento Portland, não estando ligadas a processos geopoliméricos ¹.

Figura 118 – Difração de raios X da argamassa composta pelo agregado D sem substituição de cimento e cura em água à 60 °C.



Fonte: O autor.

Figura 119 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado D com substituição de cimento de 20% e cura em água à 60 °C



Fonte: O autor.

Em ambas as análises de DRX realizadas com as argamassas compostas pelo agregado D, fica evidente a existência de halo amorfo entre os ângulos de difração de 20 e 35 (2θ). Tais resultados podem ocorrer pela formação de materiais com estrutura amorfa, como geopolímeros ^{15-17,25,107,117,181}.

Além da ocorrência no próprio agregado, é importante destacar que as albitas são cristais também observados em geopolímeros curados em baixa temperatura, conforme demonstrado na literatura ^{17,218,230,244,318}. A biotita é um mineral geralmente

observado em precursores geopoliméricos, o qual reage facilmente em meios alcalinos formando cadeias geopoliméricas ^{16,248,300,301}. Tais afirmações corroboram com as caracterizações que comprovaram a reatividade do agregado D, denotando que a biotina pode servir como um bom precursor para cadeias geopoliméricas.

A anortita não foi um mineral observado no agregado D, mas teve sua ocorrência no DRX da argamassa sem substituição de cimento. Davidovits ¹⁷ apresenta em seu trabalho que as redes 3D dos produtos formados geram estruturas dos tipos Ca-anortita, Na-albita ou K-ortoclásio. A literatura também apresenta que a ocorrência da anortita está ligada a geopolimerização ^{216–218,319}. Desta forma, a ocorrência da anortita pode estar ligada a formação de fases geopoliméricas, sendo que a alcalinidade do cimento e presença de aluminossilicatos no cimento e agregado podem ter favorecido esta formação.

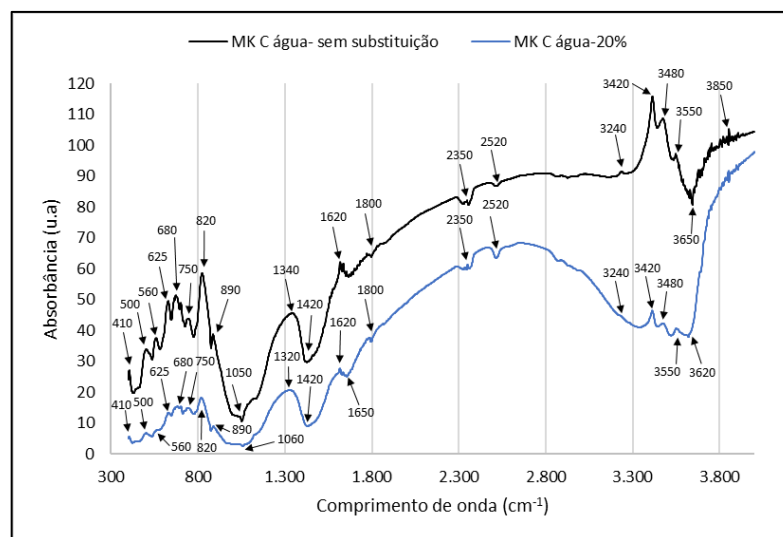
Nas argamassas com 20% de substituição de cimento foram observados novamente os cristais de albita, wollastonita e quartzo, estando estes ligados aos próprios materiais utilizados conforme mencionado anteriormente. Foram identificados ainda cristais de gipsita, portlandita e etringita, sendo estes tipicamente observados nas interações do cimento Portland ¹.

A ocorrência de diopsídio e zeólitas são um indicativo da formação de cadeias geopoliméricas nas argamassas, conforme já relatado anteriormente e apresentado pela literatura ^{231,234–241,243,244,320–322}. É importante destacar que o mesmo comportamento foi observado nas argamassas sem substituição de cimento, indicando que a utilização de metacaulim pode promover a formação de produtos geopoliméricos pela alcalinidade do próprio cimento em argamassas com cura térmica.

Na Figura 120 e Figura 121 estão os resultados de FTIR das argamassas compostas, respectivamente, pelos agregados C e D, sem substituição de cimento e com 20% de substituição.

Na análise de FTIR do agregado C (Figura 94), foi possível observar que as absorbâncias praticamente não apresentam inflexões iniciais até aproximadamente 800 cm^{-1} , fato que não é observado nas argamassas, sendo que várias inflexões são observadas nesta faixa de comprimento de ondas. Tal característica denota que as reações com o cimento Portland e metacaulim podem promover várias formações características.

Figura 120 – Análise de FTIR das argamassas compostas pelo agregado C sem substituição de cimento por metacaulim e com 20% de substituição em cura em água à 60 °C.



Fonte: O autor.

Observando os gráficos de FTIR das argamassas compostas pelo agregado C, e comparando com os resultados observados na Etapa III (Figura 95), fica evidente que as variações de absorbância são mais significativas. Este fato pode estar ligado a forma de cura em água, a qual não tem potencial de reagir severamente com as fases reativas, deixando as ligações dos precursores e cimento mais evidentes.

A flexão próxima a 430 cm^{-1} ocorre tanto no metacaulim quanto no agregado, e permanece nas argamassas, sendo característica das ligações Si-O-Si ^{256,257}. A inflexão em 500 cm^{-1} denota também a ocorrência de ligações Si-O-Si de materiais cristalinos ²⁵⁵.

As vibrações presentes entre 400 cm^{-1} e 600 cm^{-1} podem estar ligadas a deformação da ligação Si-O-Si e Al-O-Si, sendo que as vibrações entre 600 cm^{-1} e 800 cm^{-1} estão relacionadas aos estiramentos vibracionais da ligação Al-O ²⁵⁸⁻²⁶⁰. Destaca-se que estas variações não eram visíveis no agregado C, mas sim no metacaulim, sendo que nas argamassas passam a ocorrer nesta faixa de comprimentos de onda.

No agregado C foi identificada uma flexão característica em 800 cm^{-1} e no metacaulim ocorre uma inflexão em 790 cm^{-1} , sendo que tais vibrações são características das ligações T-O-T (T pode ser Si ou Al) ^{258,262,263}. A alteração deste pico demonstra a dissolução dos aluminossilicatos e incorporação de silicatos

solúveis, sendo que este efeito deve estar ligado diretamente às reações do cimento Portland.

No agregado C ocorre uma inflexão em 870 cm^{-1} a qual pode ser caracterizada como estiramento simétrico de Si-O ou estiramento simétrico de T-OH (T = Si, Al) ²⁶⁵. Esta inflexão é visualizada em ambas as argamassas na mesma localização, demonstrando que não sofreram alterações pela interação com o cimento ou alcalinidade do sistema.

É possível identificar no metacaulim e no agregado C, um pico de vibração em 1050 cm^{-1} , sendo que nas argamassas esta inflexão é observada em 1050 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} , respectivamente, no traço sem substituição de cimento e 20% de substituição. Como demonstrado na Etapa II e Etapa III, a alteração destas vibrações para valores próximos a 1000 cm^{-1} denota a ocorrência de geopolimerização ^{15,254,268,269}. As vibrações em próximas a 1000 cm^{-1} estão também ligadas à formação de C-S-H ³⁰³⁻³⁰⁵.

Diferentemente das argamassas compostas pelo agregado C, e curadas em solução de NaOH, as argamassas curadas em água não apresentaram variações nas vibrações próximas a 1050 cm^{-1} , evidenciando a não ocorrência de geopolimerização em larga escala na matriz de ambas as argamassas. A identificação de zeólitas nas argamassas com 20% de substituição de cimento não deve ter sido significativa a tal ponto de alterar este comprimento de onda especificamente para valores próximos a 1000 cm^{-1} .

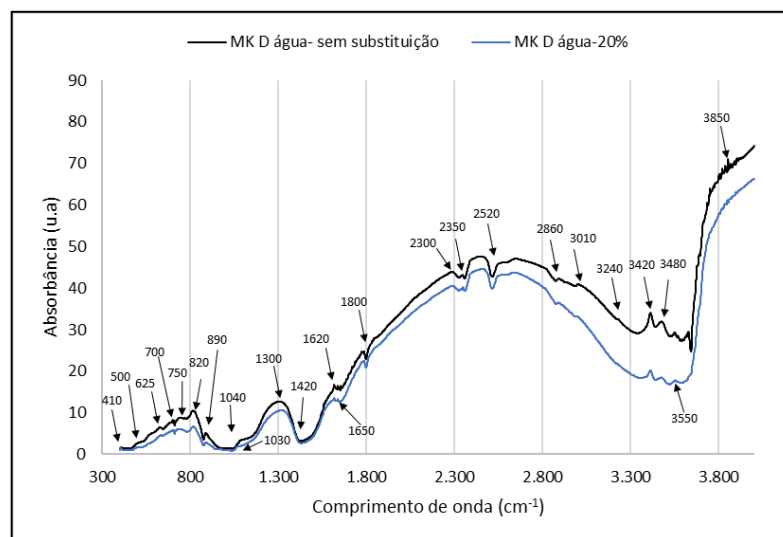
As flexões 1300 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} observadas nas argamassas são características do agregado C, conforme foi observado em sua análise de FTIR. Os estiramentos e flexões observados em 1650 cm^{-1} 3480 cm^{-1} estão relacionadas à água adsorvida na estrutura, assim como a os estiramentos de O-H ^{258,261-265,323}.

As bandas em 2350 cm^{-1} são atribuídas ao dióxido de carbono atmosférico ³⁰⁶⁻³⁰⁹. As bandas próximas a 2520 cm^{-1} são típicas do estiramento simétrico do grupamento C-O, também característico do carbono atmosférico ²⁶⁵.

As bandas observadas em 2860 cm^{-1} foram também encontradas no agregado C, mas nos comprimentos de onda de 2840 cm^{-1} , sendo que a sua redução pode estar ligada a interação com o cimento. A partir das bandas de 3000 cm^{-1} , as vibrações podem estar atreladas à presença de água atmosférica ou estrutural, assim como hidroxilas O-H e H-O-H, ligadas ou não a outros compostos como silício, cálcio, alumínio etc. ^{218,255-257,259-265,310,311}.

Na Figura 121 estão os resultados da análise de FTIR para as argamassas compostas com o agregado D, sem substituições de cimento por metacaulim e 20% de substituição.

Figura 121 – Análise de FTIR das argamassas compostas pelo agregado D, sem substituição de cimento por metacaulim e com 20% de substituição, e cura em água à 60 °C.



Fonte: O autor.

É possível identificar que os picos de flexões e inflexões são muito menos intensos quando comparados com os observados nas argamassas com agregado C. Esta variação pode ter ocorrido pela reatividade do agregado C em relação aos precursores e meio alcalino do cimento Portland.

Os picos característicos de ambas as argamassas compostas pelo agregado D apresentam grande similaridade para ambos os traços, sem substituição de cimento e com 20% de substituição. Tal fato denota que, a forma de cura em água à 60 °C, não foi capaz de promover alterações significativas observáveis, mesmo com a adição de metacaulim, um material com alta reatividade frente aos álcalis.

Nas argamassas compostas pelo agregado D foi possível identificar um comportamento similar aos traços com agregado C, sendo que as inflexões próximas a 1050 cm⁻¹, características do metacaulim e agregados, não sofreram alterações significativas para valores próximos a 1000 cm⁻¹. Nas argamassas, esta inflexão é observada em 1040 cm⁻¹ e 1030 cm⁻¹, evidenciando a não ocorrência de geopolimerização em grande escala na matriz ^{15,254,268,269}. Destaca-se que as vibrações próximas a 1000 cm⁻¹ estão também ligadas à formação de C-S-H ³⁰³⁻³⁰⁵.

Foram identificados por DRX diopsídio e zeólitas nestas argamassas, mas sua ocorrência juntamente com possíveis formações geopoliméricas amorfas não foram caracterizados. Mesmo assim, foi possível identificar uma redução no número de onda comparando-se os resultados das argamassas compostas pelo agregado D em relação ao agregado C, muito provavelmente pela diferença de reatividade de ambos. Destaca-se que com a adição de metacaulim o comprimento de onda variou de 1040 cm^{-1} para 1030 cm^{-1} , corroborando com a identificação de cristais típicos da geopolimerização por DRX.

4.4.1 Conclusões parciais da Etapa IV

Esta etapa foi idealizada para observar a interação dos agregados C (menos reativo) e D (reativo) em argamassas de cimento Portland com substituições parciais de cimento por metacaulim. A forma de cura em água mantida à 60 °C proporcionou a formação de produtos típicos da hidratação do cimento Portland, reações pozolânicas e formações geopoliméricas. As reações geopoliméricas ocorreram pela alcalinidade do próprio cimento Portland utilizado nos traços.

As argamassas foram ensaiadas ainda no estado fresco quanto ao índice de consistência médio, e os resultados demonstraram que com o aumento da proporção de metacaulim ocorrem reduções no ICM nos compósitos feitos com ambos os agregados. Tal situação ocorre pela finura do metacaulim adicionado, o qual consequentemente também apresenta maior área superficial, a qual faz com que a consistência das argamassas seja alterada pela maior necessidade de água de amassamento.

As argamassas compostas pelo agregado C foram caracterizadas como inertes pelo ensaio acelerado e, quanto maior a proporção de metacaulim adicionado, menores foram as expansões nos traços. Tal característica demonstrou que a adição de metacaulim proporcionou alterações na microestrutura das argamassas, reduzindo possíveis reações expansivas. Destaca-se que, mesmo o agregado C sendo caracterizado como inerte, este pode apresentar certa reatividade frente aos álcalis do cimento. Já o agregado D apresentou inicialmente potencial reativo apenas no traço sem substituição de cimento por metacaulim, com reduções nas expansões com o aumento das substituições no demais traços. Tal situação demonstra que os produtos formados pelo metacaulim são capazes de reduzir as expansões também

nas argamassas com o agregado D, mesmo estas sendo curadas apenas em água à 60 °C.

Quanto às resistências mecânicas e absorções, foi possível observar que com o aumento da absorção as resistências mecânicas foram inversamente reduzidas, deixando evidente que são sensíveis não apenas à alteração da proporção de cimento. As argamassas com o agregado C apresentaram uma redução gradativa das resistências assim como seu aumento posteriormente, com uma inflexão exatamente no traço médio com 15% de substituição de cimento. Já as argamassas compostas pelo agregado D apresentaram outro comportamento, sendo que ocorreu um aumento inicial das resistências até a proporção de substituição de cimento de 15%, com uma queda gradativa nos traços subsequentes. Tais resultados observados para ambos os agregados indicam que existe um limite para substituição de cimento sem que redução quedas de resistências mecânicas ocorram.

Os ensaios de DRX de ambos os agregados demonstraram a formação de fases típicas do cimento Portland, como portlandita e etringita, assim como fases características de materiais geopoliméricos como as zeólitas nos traços com 20% de substituição de cimento por metacaulim. A ocorrência de fases geopoliméricas demonstra que a própria alcalinidade do cimento é capaz de promover estas reações, quando existe uma disposição adequada de silicatos e aluminatos. Como os geopolímeros apresentam a tendência de consolidar os géis iniciais da RAA em materiais densos e com baixa expansão, a sua formação em argamassas de cimento Portland pode estar diretamente ligada a redução das expansões, e não somente as reações pozolânicas oriundas do metacaulim.

Quanto a análise de FTIR, foi possível identificar no metacaulim e no agregado C, um pico de vibração em 1050 cm^{-1} , sendo que nas argamassas com agregado C esta inflexão é observada em 1050 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} , respectivamente nos traços sem substituição de cimento e com 20% de substituição. Tal fato denota que, mesmo sendo observadas zeólitas por meio do DRX, MEV e EDS, estiramentos vibracionais próximos a 1000 cm^{-1} não foram caracterizados nas análises de FTIR, como havia sido observado na Etapa III.

Nas argamassas compostas pelo agregado D foi possível identificar um comportamento similar aos traços com agregado C, sendo que as inflexões próximas a 1050 cm^{-1} , características do metacaulim e agregado D, não sofreram alterações significativas para valores próximos a 1000 cm^{-1} . Nas argamassas sem substituição

de cimento e com 20% de substituição, respectivamente, esta inflexão é observada em 1040 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} , evidenciando a não ocorrência de geopolimerização em grande escala na matriz.

Quanto às análises realizadas por MEV das argamassas compostas pelo agregado C, foi possível identificar a formação de estruturas típicas da hidratação do cimento Portland em todos os traços, como etringita, C-S-H e portlandita. Não foram identificadas formações geopoliméricas, mesmo as zeólitas sendo observadas por DRX.

Quanto à análise de MEV das argamassas compostas pelo agregado D, foi possível identificar uma fina camada de gel, característico da RAA, nos poros dos traços sem substituição de cimento por metacaulim e com 10% de substituição, corroborando com a afirmação de que o agregado apresenta alta reatividade. A reatividade do agregado foi observada também pela dissolução de fases reativas em suas partículas, como evidenciado nas argamassas com 10% de substituição de cimento.

As análises de MEV do agregado D evidenciaram também a formação de fases típicas do cimento Portland, como o C-S-H em todas as amostras. Já no traço com 20% de substituição de cimento, foram observadas formações zeolíticas esféricas e lamelares, evidenciando a ocorrência de geopolimerização, corroborando assim com as análises de DRX e FTIR.

De forma geral, esta etapa do trabalho evidencia que a alcalinidade do cimento pode sim promover a formação de fases geopoliméricas, mesmo que de forma menos intensa que nas argamassas da Etapa III curadas em solução de NaOH. A utilização de metacaulim, um material extremamente reativo, auxilia na formação de geopolímeros, mas cabe destacar que a reatividade do agregado D proporcionou a formação de zeólitas visíveis no MEV. Como os geopolímeros tendem a formar estruturas mais densas e não expansivas, a sua formação nas argamassas pode ter contribuído para redução dos efeitos deletérios da RAA como as diminuições das expansões das barras de argamassa.

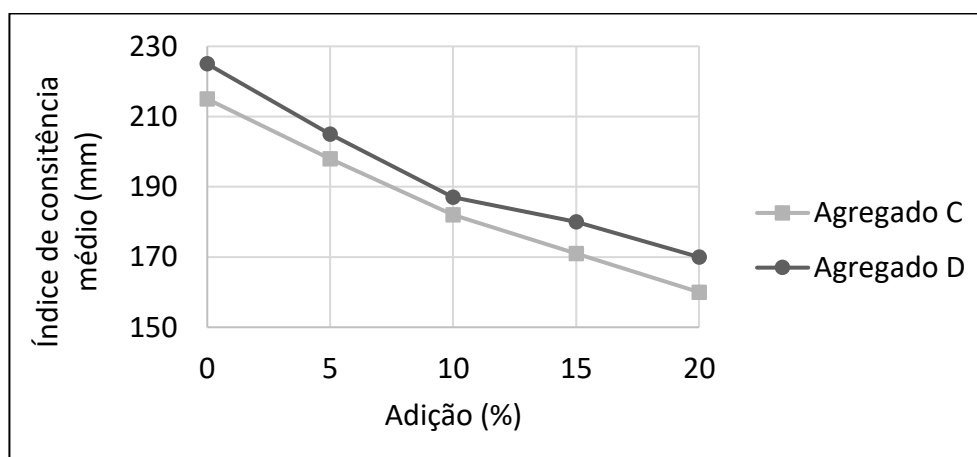
4.5 ETAPA V – ANÁLISE DO CONTROLE DA RAA EM ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND POR MEIO DA ADIÇÃO DE GEOPOLÍMEROS COM ATIVADORES ALCALINOS COM CURA EM ÁGUA MANTIDA À 60 °C

Para esta etapa, foram utilizados os agregados C (menos reativo) e D (reativo), conforme detalhado na metodologia. O traço adotado foi 1:2,25:0,55, e as argamassas foram confeccionadas seguindo as proporções indicadas no APÊNDICE C e APÊNDICE D.

Nas análises realizadas, procedeu-se às substituições de cimento por geopolímero nas proporções de 5%, 10%, 15% e 20%. O traço do geopolímero e suas características foram debatidas na Etapa II deste trabalho, sendo este composto por metacaulim, silicato de sódio e hidróxido de sódio. Como ativadores alcalinos foram usadas duas soluções de hidróxido de sódio, sendo estas de 10 e 15 mol. Essas substituições de cimento visam observar os efeitos de uma adição geopolimérica na matriz das argamassas, assim como verificar se isso pode formar produtos características da geopolimerização e, conseqüentemente, reduzir os efeitos deletérios da reatividade dos agregados.

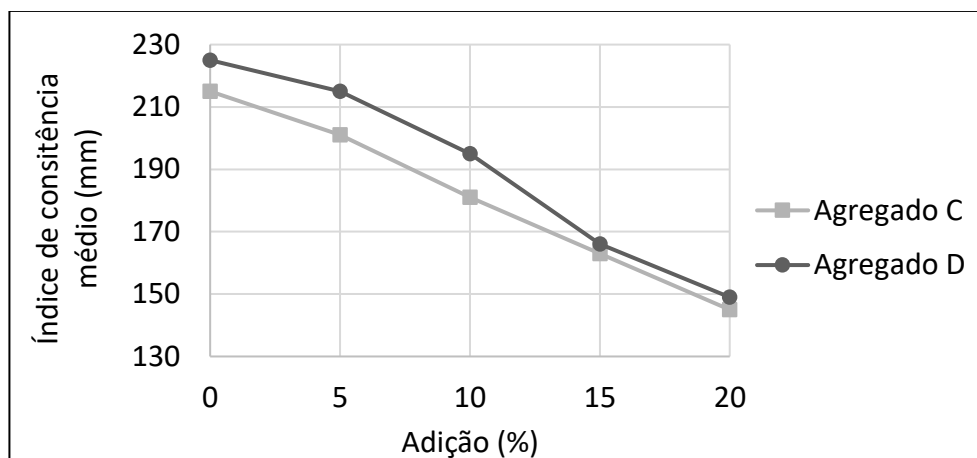
Na Figura 122 e Figura 123 estão os resultados das consistências das argamassas com uso das soluções ativadoras de NaOH de 10 e 15 mol, respectivamente.

Figura 122 – Consistência das argamassas com as substituições de cimento por geopolímero e solução ativadora de 10 mol.



Fonte: O autor.

Figura 123 – Consistência das argamassas com as substituições de cimento por geopolímero e solução ativadora de 15 mol.



Fonte: O autor.

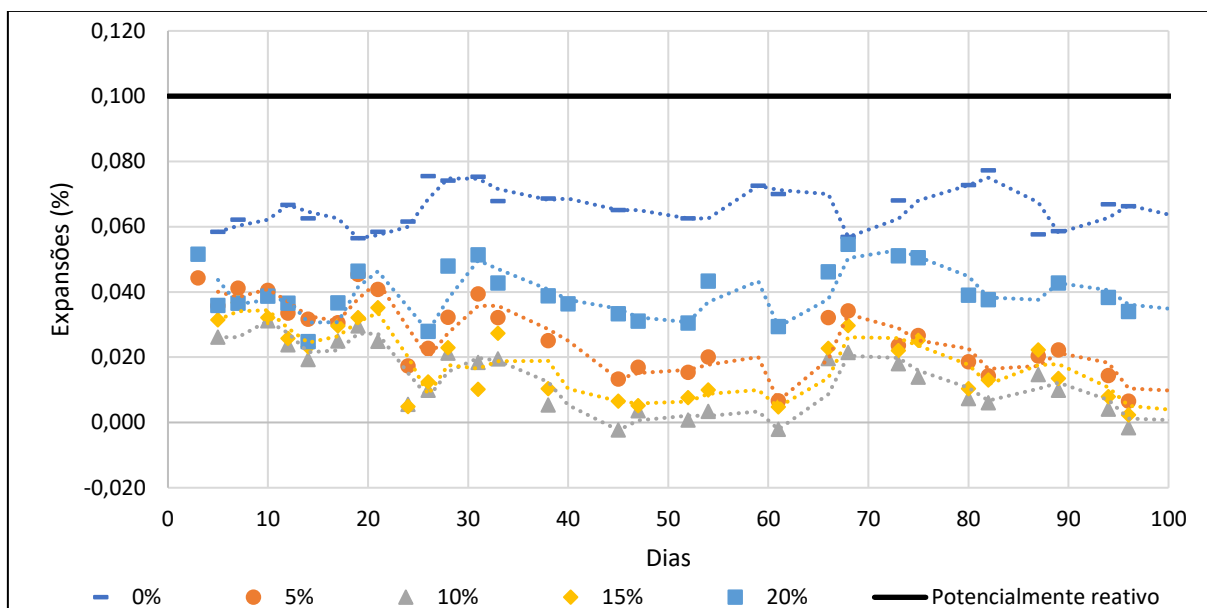
Tal como foi observado nas argamassas da Etapa III e Etapa IV, independente das molaridades das soluções utilizadas, ocorreram reduções no índice de consistência médio com o aumento das proporções de geopolímeros. Mesmo com a redução do índice de consistência, os traços com as maiores porcentagens de metacaulim foram capazes de ser misturados e moldados, não apresentando defeitos aparentes nos corpos de prova.

A molaridade das soluções ativadora influenciou na consistência das argamassas, ficando evidente que nas molaridades de 15 mol ocorreu uma maior redução nas análises, se comparado com as argamassas feitas com a solução de 10 mol. Provavelmente a maior molaridade intensificou as reações de geopolimerização e do próprio cimento Portland.

Na Figura 124 e Figura 125 estão apresentados os resultados de expansão das barras de argamassa compostas pelo agregado C, e molaridades das soluções ativadoras de 10 e 15 mol, respectivamente.

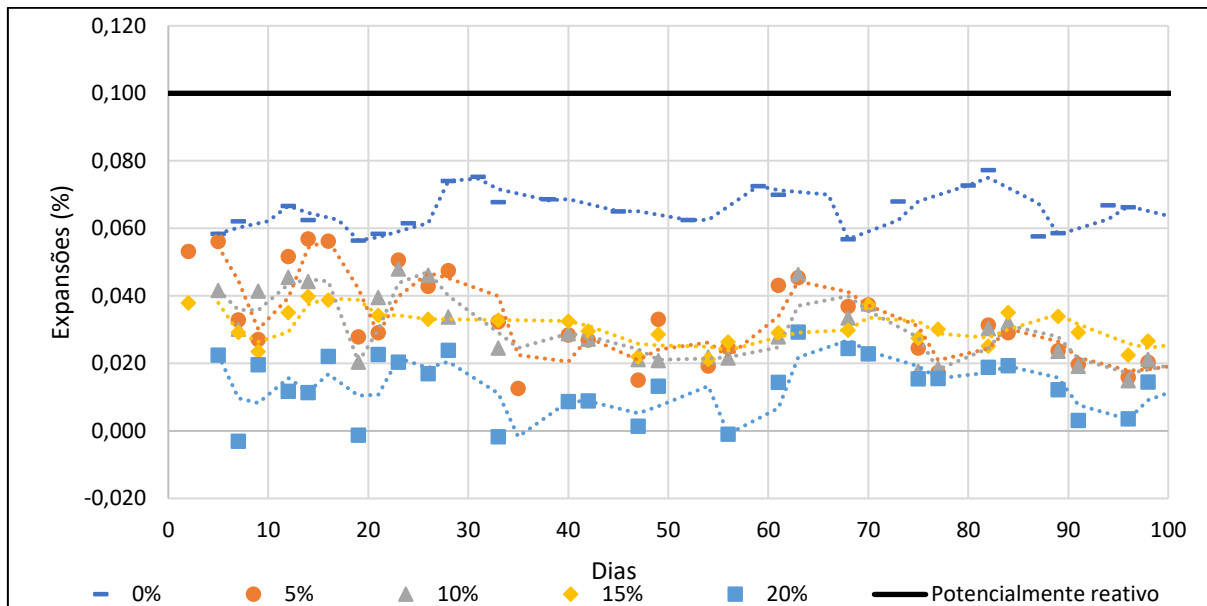
Comparando-se os resultados de expansão das argamassas de ambas as molaridades, com as argamassas também curadas em água à 60 °C da Etapa IV, mas com substituição de cimento apenas por metacaulim, fica evidente que as máximas expansões do traço sem substituição de cimento estão próximas a 0,06%. Tal fato era esperado, visto que se trata de traços similares, sendo que ainda não foram feitas as substituições do cimento. É importante ressaltar que o mesmo comportamento também foi observado nas argamassas curadas em solução de NaOH à 60 °C na Etapa III, demonstrando a não reatividade do agregado C.

Figura 124 – Expansões das barras de argamassa feitas o agregado C e solução ativadora de NaOH de 10 mol, curadas em água à 60 °C.



Fonte: O autor.

Figura 125 – Expansões das barras de argamassa feitas o agregado C e solução ativadora de NaOH de 15 mol, mantidas em água à 60 °C.



Fonte: O autor.

Nas argamassas com ambas as soluções ativadoras, com o aumento da proporção de substituição de cimento, ocorre a redução das expansões, se comparado com o traço inicial sem substituição. Tal fato pode estar ligado às reações

pozolânicas do metacaulim assim como a geopolimerização de produtos formados pelas reações alcalinas dos agregados e precursores.

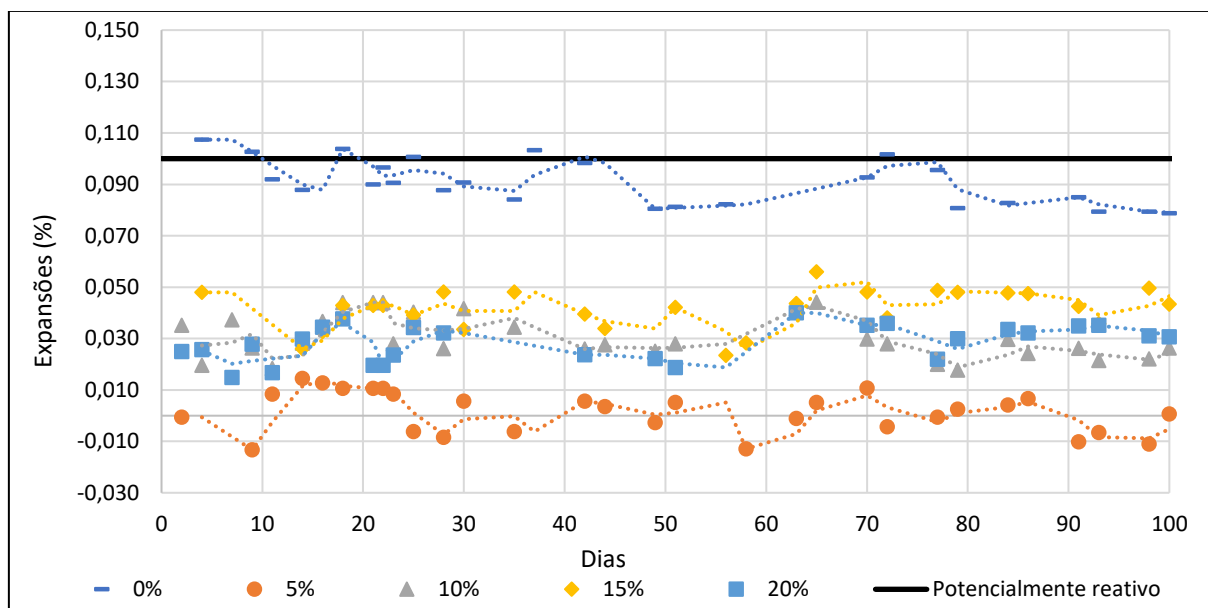
Na análise das argamassas com o agregado C e com uso da solução de 10 mol, nas proporções de substituição de cimento de 5 a 15%, ocorreram as menores expansões, inclusive com retrações ao longo do ensaio. Já a proporção de substituição de cimento de 20% apresentou expansões superiores as demais substituições, evidenciando que a maior alcalinidade das argamassas neste caso pode ter gerado produtos expansivos, mas em proporções inferiores ao traço sem substituição de cimento.

Quanto às argamassas com o uso da solução de NaOH de 15 mol, observa-se que o traço com as menores expansões foi o de 20% de substituição de cimento, diferentemente das análises com as argamassas com solução de 10 mol. Destaca-se que os geopolímeros não seguem um padrão tão assertivo quanto às alterações dos traços, tal como nos compósitos de cimento Portland. Variações de molaridade podem estar diretamente ligadas à formação de fases distintas na microestrutura dos materiais, interferindo assim nas expansões, por exemplo.

Analisando apenas as proporções de substituição de cimento por geopolímeros de 5 a 15%, é possível observar que as argamassas com o uso da solução alcalina ativadora de 10 mol foram capazes de reduzir as expansões de forma mais significativa nas últimas idades analisadas, ficando com valores menores que 0,02% de expansão. Atribui-se este comportamento à menor carga de álcalis presentes na matriz dos materiais, gerando assim menores proporções de produtos expansivos.

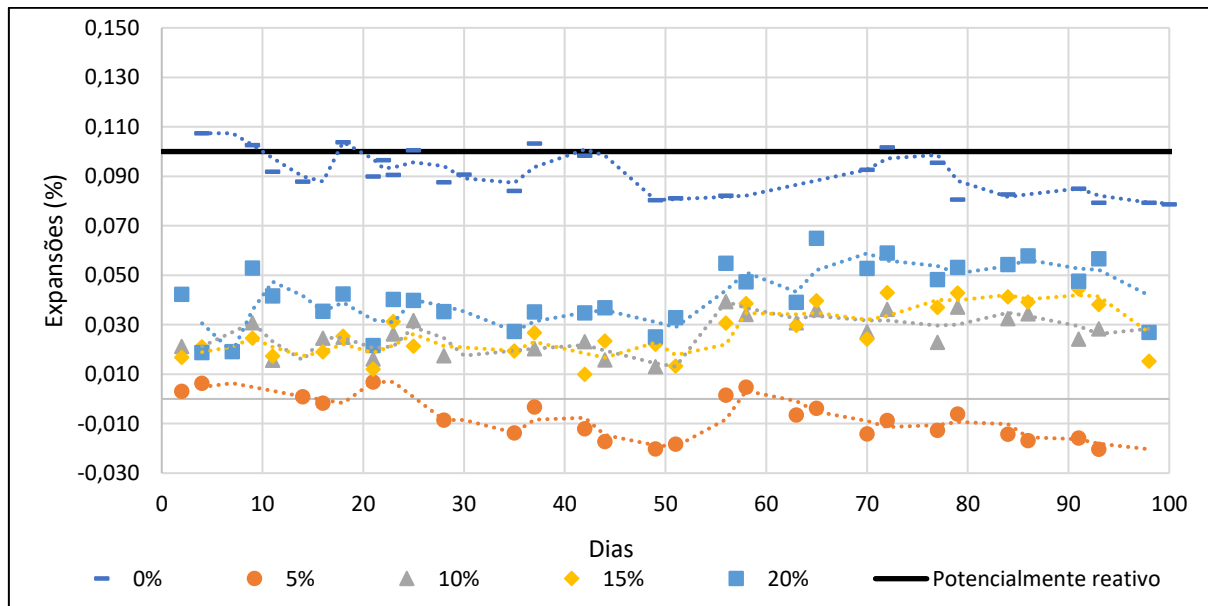
Na Figura 126 e Figura 127 estão apresentados os resultados de expansão das barras de argamassa compostas pelo agregado D, e molaridades das soluções ativadoras de 10 e 15 mol, respectivamente. Analisando os resultados de expansões para as argamassas compostas pelo agregado D e ambas as soluções ativadoras, fica evidente que com o aumento da proporção de substituição ocorre uma redução nas variações dimensionais das barras de argamassa estudadas. Esta redução pode estar ligada às reações pozolânicas do metacaulim assim como a formação de fases geopoliméricas nas argamassas. As análises das expansões denotam que a própria reatividade do agregado D deve ter atuado nas reações de geopolimerização ou com o próprio cimento Portland, visto que a redução das expansões foi mais acentuada do que as vistas nas argamassas compostas pelo agregado C. Esta é uma importante conclusão deste trabalho, e uma das hipóteses que foram abordadas nos objetivos.

Figura 126 – Expansões das barras de argamassa feitas o agregado D e solução ativadora de NaOH de 10 mol, mantidas em água à 60 °C.



Fonte: O autor.

Figura 127 – Expansões das barras de argamassa feitas o agregado D e solução ativadora de NaOH de 15 mol, mantidas em água à 60 °C.



Fonte: O autor.

Em ambas as análises com as soluções distintas de 10 e 15 mol, foi possível identificar que a substituição de cimento por geopolímeros de 5% foi a que apresentou as menores expansões, inclusive com a presença de retrações e valores próximos a 0% de expansão. Fica evidente que, para este agregado nos traços específicos e

condições de cura estudadas, a ocorrência de RAA foi totalmente controlada. Este efeito deve estar diretamente ligado às reações pozolânicas e geopoliméricas.

As argamassas com 10% de substituição de cimento, para ambas as molaridades estudadas, resultaram em valores médios próximos a 0,03% de expansão, sendo que na Etapa IV as expansões das argamassas para 5% de substituição de cimento apresentaram expansões entre 0,08 e 0,06%. Isto comprova que a utilização de geopolímeros pode reduzir os efeitos deletérios da RAA em matrizes de cimento Portland, mesmo sendo adicionada uma carga maior de álcalis nas argamassas.

Para as argamassas com substituição de cimento de 15%, foi possível identificar que as expansões ficaram entre 0,03 e 0,05% e 0,02 e 0,04%, respectivamente, para as argamassas moldadas com as soluções de 10 e 15 mol. Os ensaios da Etapa IV demonstraram que ocorreu uma redução das expansões com o passar do tempo, com expansões entre 0,03 e 0,08%. Tais resultados corroboram com a afirmação de que os geopolímeros podem ter agido de forma benéfica na microestrutura das argamassas, reduzindo os efeitos da RAA.

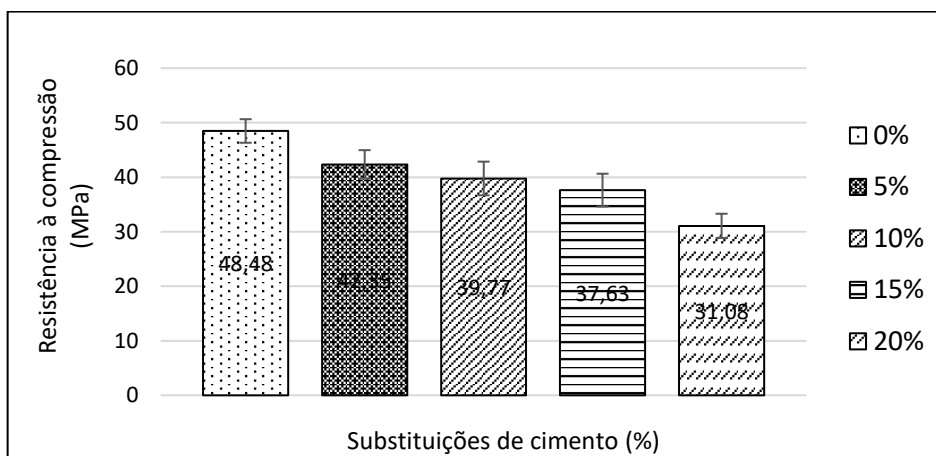
Para a proporção de substituição de cimento de 20%, foi possível identificar que as expansões ficaram entre 0,03% e 0,03 e 0,07%, respectivamente, para as argamassas moldadas com as soluções de 10 e 15 mol. Já nas argamassas da Etapa IV as expansões ficaram entre 0,0 e 0,05% aproximadamente. Estes resultados evidenciam que o aumento da carga alcalina nas argamassas pode acabar intensificado a RAA e promovendo a formação de fases expansivas.

Foram procedidos os ensaios de resistência à compressão axial e absorção dos corpos de prova cilíndricos de argamassa. Os resultados obtidos para o agregado C com as soluções alcalinas de 10 e 15 mol estão dispostos da Figura 128 a Figura 131.

Analisando os resultados das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol (Figura 128 e Figura 129), foi possível observar uma redução nas resistências mecânicas de aproximadamente 17,04 Mpa entre os traços sem substituição de cimento e com 20% de substituição, com um comportamento tendendo a linearidade. Em contrapartida, os resultados de absorção apresentam aumentos significativos estatisticamente nos traços sem substituição de cimento em relação aos valores de 5 e 20%, evidenciando que os produtos formados nas

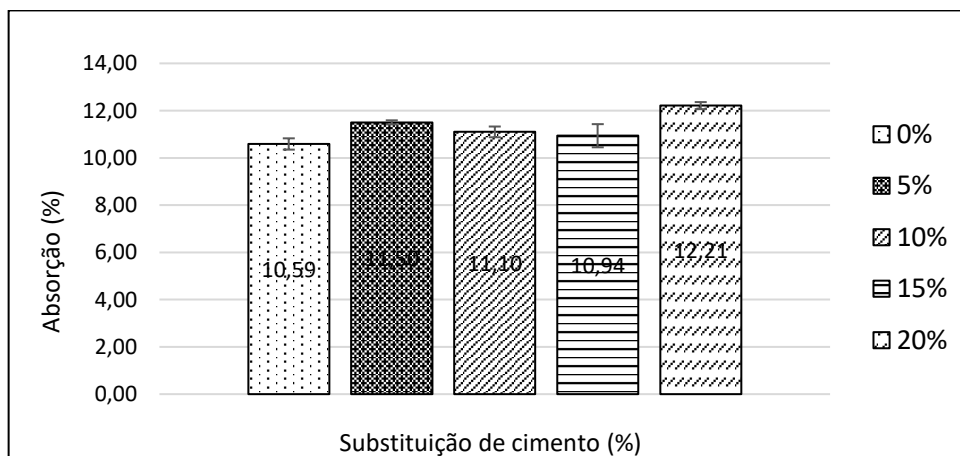
microestruturas das argamassas podem ter apresentado maiores porosidade e, consequentemente, interferindo negativamente nas resistências.

Figura 128 – Resistência a compressão axial das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol aos 28 dias.



Fonte: O autor.

Figura 129 – Absorção das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol aos 28 dias.



Fonte: O autor.

Não foram observadas reduções significativas nas resistências mecânicas das argamassas da Etapa III e Etapa IV. Cabe destacar que nas etapas anteriores as argamassas foram moldadas e curadas em água e em solução da NaOH, ambas à 60 °C. Já na presente etapa, as argamassas foram moldadas com um acréscimo de alcalinidade já no momento da moldagem, podendo alterar as reações químicas do próprio cimento Portland e materiais constituintes das argamassas.

A queda das resistências pode estar atrelada à redução do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) nas argamassas, sendo que este é o produto formado em maiores quantidades durante a hidratação do cimento, e o maior responsável pelas resistências mecânicas dos compostos à base de cimento Portland ¹. Além disso, as adições de geopolímeros podem ter favorecido a formação de cristais menos resistentes oriundos do próprio cimento Portland, como portlandita e etringita.

Mesmo o metacaulim sendo uma adição pozolânica, a existência de um sistema alcalino pode ter favorecido a sua dissolução, formando aluminatos e silicatos solúveis. Essas fases solubilizadas podem ter dado origem também a formações geopoliméricas, possivelmente menos resistentes que o C-S-H.

Destaca-se que as reações geopoliméricas, assim como as reações do cimento Portland, ocorrem principalmente no momento da mistura dos materiais e nas primeiras horas após a sua conformação. Nesse período, o aumento da alcalinidade e a presença do próprio cimento Portland podem ter influenciado na cinética de ambas as reações, promovendo a formação de cristais e estruturas menos resistentes, como as zeólitas cristalinas. Na Etapa III deste trabalho ficou evidente que geopolímeros amorfos apresentam a tendência de formar uma microestrutura mais densa e resistente mecanicamente.

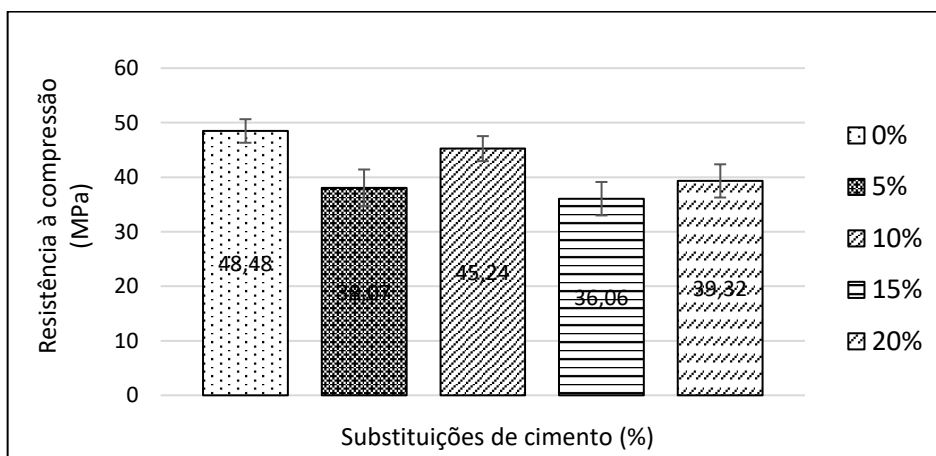
Como os geopolímeros apresentam reações complexas e não existe uma metodologia específica para a sua dosagem, como ocorre nos compostos à base de cimento Portland, estas variações de resistência são compreensíveis, sendo que inclusive durante este trabalho vários traços foram testados até se chegar nos resultados observados na Etapa II.

Analisando os resultados das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 15 mol (Figura 130 e Figura 131), foi possível observar a variação das resistências mecânicas, com uma queda entre os traços sem substituição de cimento e 5% de substituição, com um posterior aumento significativo na proporção de substituição de cimento 10%. As resistências mecânicas novamente apresentaram uma queda estatisticamente significativa entre as proporções de substituição de cimento de 10%, comparativamente com as proporções de 15 e 20%, as quais estatisticamente não apresentam variação entre si.

O aumento expressivo das resistências mecânicas entre as porcentagens de substituição de cimento de 5 e 10%, podem ter ocorrido pelo favorecimento da

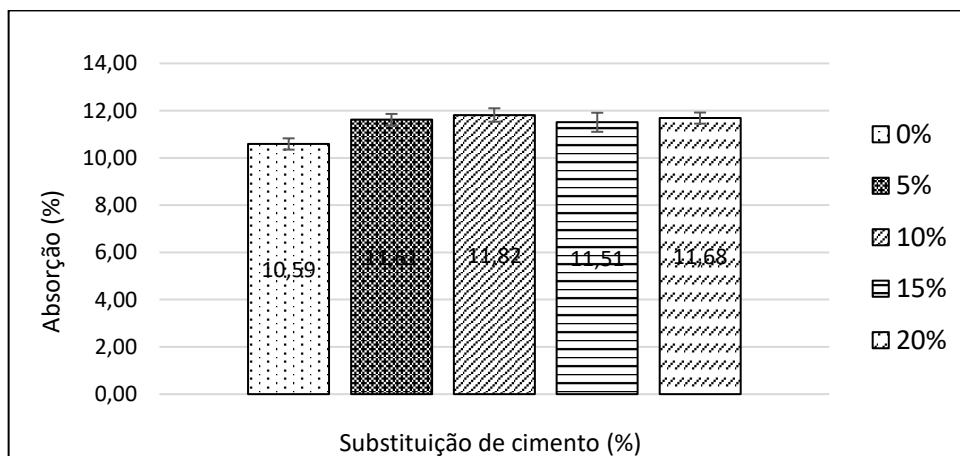
formação de matrizes e cristais mais resistentes na microestrutura das argamassas, como o próprio C-S-H.

Figura 130 – Resistência a compressão axial das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 15 mol aos 28 dias.



Fonte: O autor.

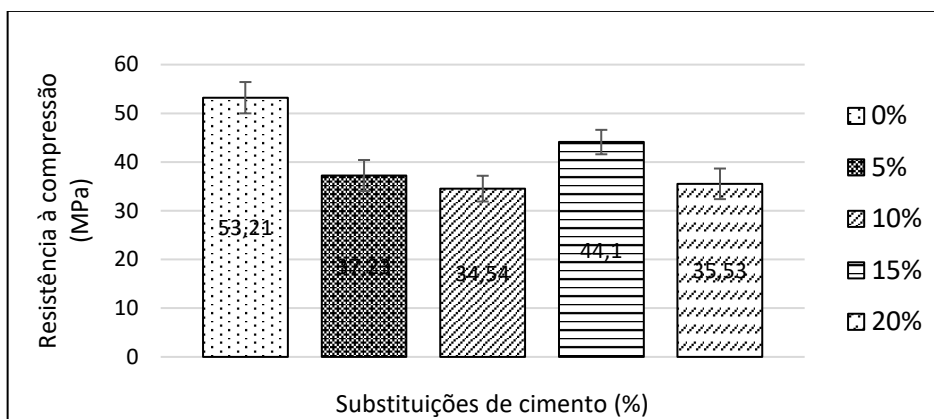
Figura 131 – Absorção das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 15 mol aos 28 dias.



Fonte: O autor.

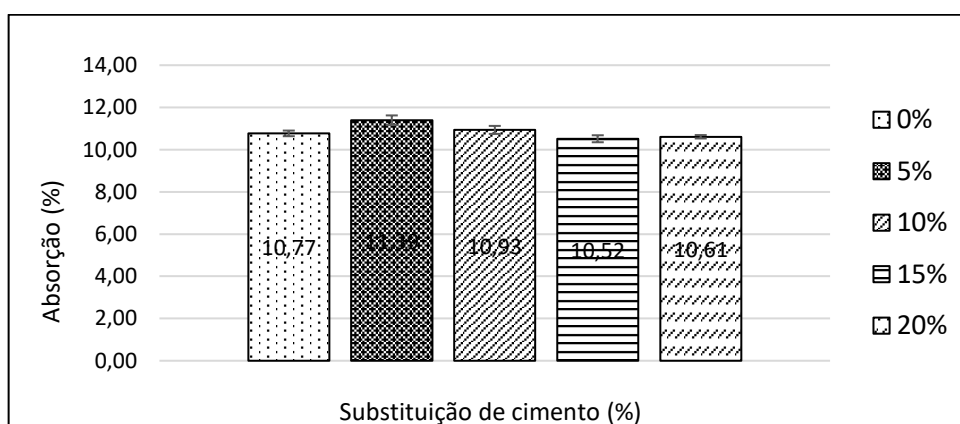
Os resultados obtidos para o agregado D com as soluções alcalinas de 10 e 15 mol estão dispostos da Figura 132 a Figura 135.

Figura 132 – Resistência a compressão axial das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol aos 28 dias.



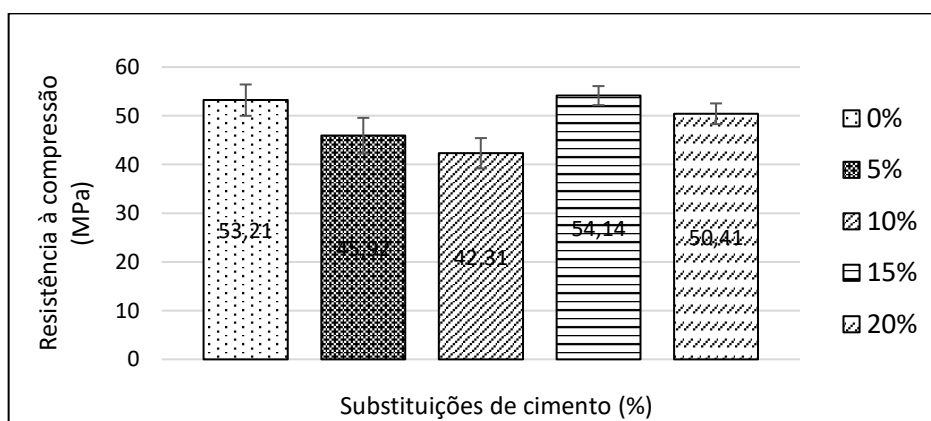
Fonte: O autor.

Figura 133 – Absorção das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol aos 28 dias.



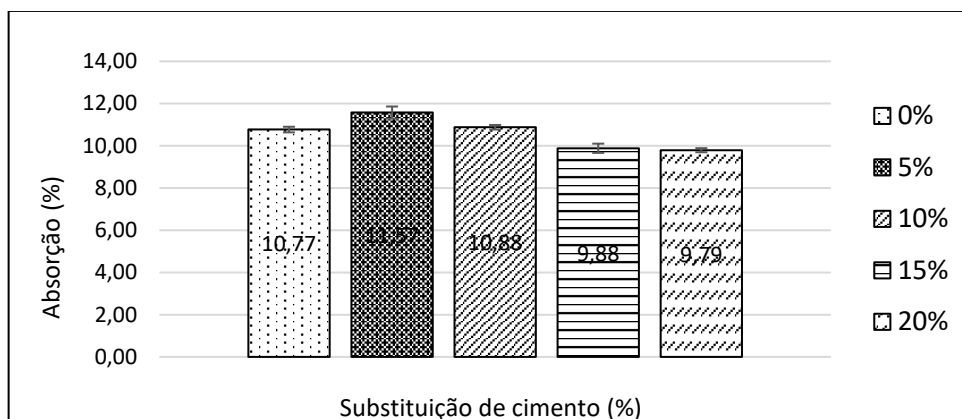
Fonte: O autor.

Figura 134 – Resistência a compressão axial das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 15 mol aos 28 dias.



Fonte: O autor.

Figura 135 – Absorção das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 15 mol aos 28 dias.



Fonte: O autor.

Observou-se um aumento da absorção nos traços com 5 e 10% de substituição de cimento, justamente nas proporções em que ocorreram as maiores quedas de resistências mecânicas. Isto sugere que, neste caso, as argamassas formaram uma matriz menos densa e mais porosa, contribuindo para a perda de resistência mecânica. A formação de fases com maiores ou menores resistências, atreladas à alcalinidade do próprio sistema, está intimamente ligado ao próprio metacaulim, visto que as interações foram similares mesmo alterando-se o tipo de agregado.

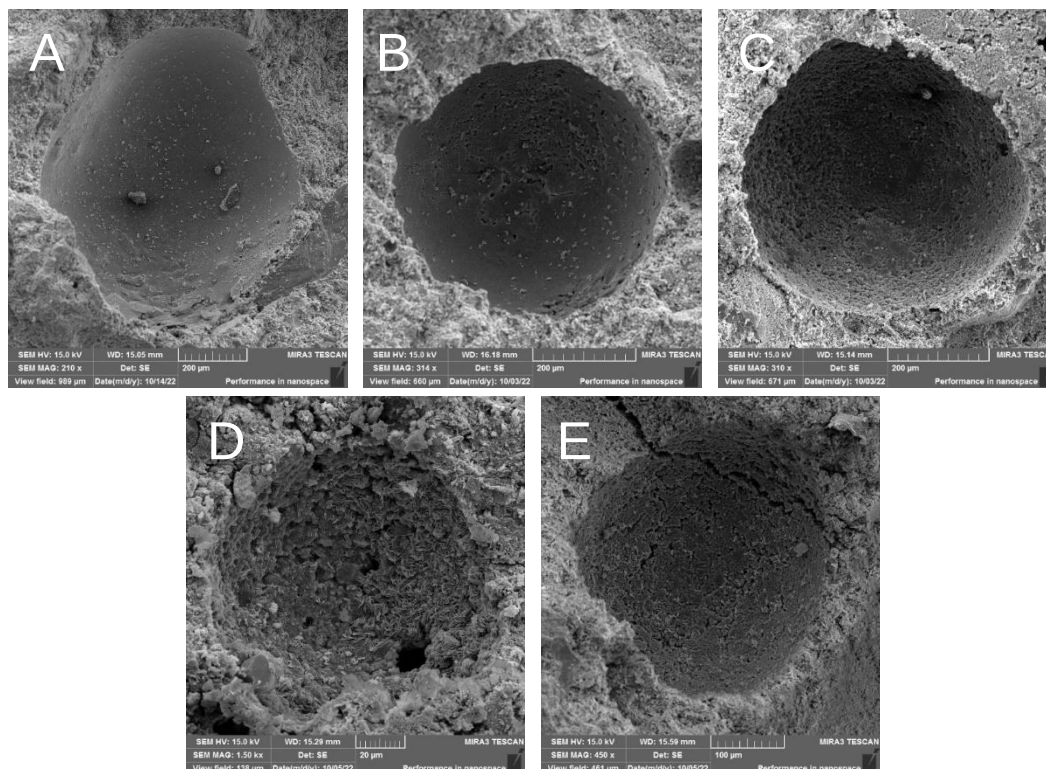
As resistências mecânicas das argamassas compostas pelo agregado D e soluções alcalinas de 15 mol foram superiores às observadas nas argamassas com soluções de 10 mol. Este fato pode estar atrelado a maior formação de cristais e fases com maiores resistências, como o próprio C-S-H e geopolímeros amorfos. Como já relatado anteriormente, a dosagem de geopolímeros é complexa e geralmente ocorre de forma empírica, ainda mais com a junção de cimento Portland e agregados reativos, como é o presente caso.

A Figura 136 apresenta a microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e com uso de soluções ativadoras de 10 mol.

As imagens das argamassas estão com magnificações aproximadas, para deixar em destaque as porosidades de maior magnitude observadas nas amostras. O poro da argamassa sem substituição de cimento não apresentou formações de cristais e exsudações em seu interior, evidenciando a não reatividade do agregado C. Com o aumento das proporções de substituição de cimento por geopolímeros, foi possível identificar também um aumento na existência de produtos e fases cristalinas formadas

nos poros das argamassas, denotando a ocorrência de reações entre cimento Portland, metacaulim e alcalinidade do sistema.

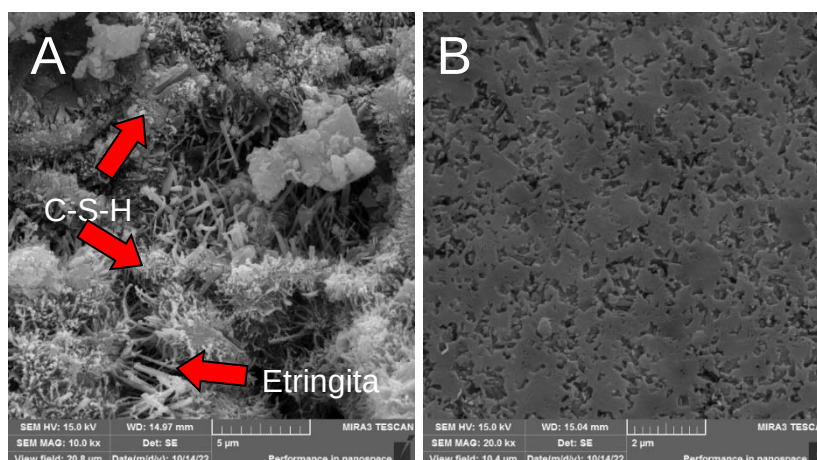
Figura 136 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C com solução alcalina de 10 mol e curadas em água nas proporções de: sem substituição (A), 5% (B), 10% (C), 15% (D) e 20% (E).



Fonte: O autor.

Na Figura 137 a microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e com solução ativadora de 10 mol pode ser observada. Na Figura 137(A) visualiza-se a microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e com solução ativadora de 10 mol, sendo possível identificar cristais de etringita assim como a formação de C-S-H em larga escala ^{1,286}. A Figura 137(B) evidencia a formação de C-S-H na parede dos poros da argamassa, sem a formação de outras fases cristalinas.

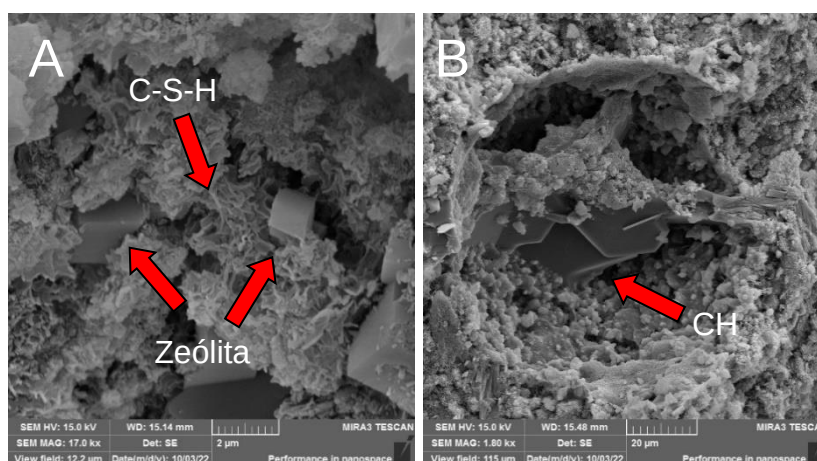
Figura 137 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol sem substituição de cimento por geopolímeros: Matriz formado pelo cimento Portland (A) e parede de um dos poros (B).



Fonte: O autor.

Na Figura 138 visualiza-se a microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C com soluções ativadoras de 10 mol e 5% de substituição de cimento.

Figura 138 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 5%: Matriz de C-S-H e formações zeolíticas(A) e formação de CH no interior dos poros (B).

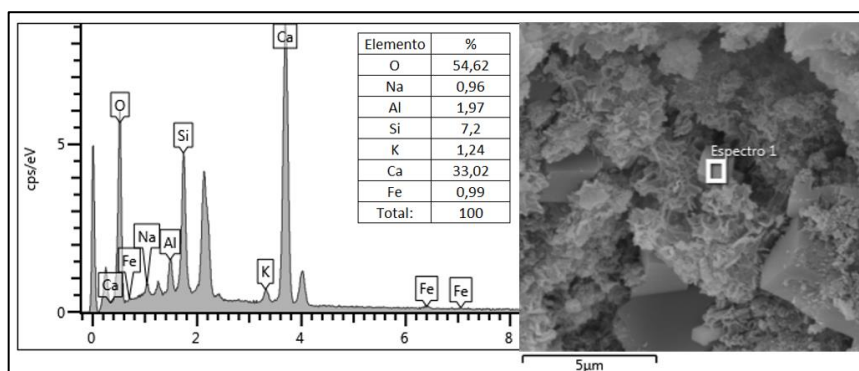


Fonte: O autor.

Na Figura 138 (A) visualiza-se a formação de zeólitas cúbicas na matriz da argamassa assim como a formação de uma matriz de C-S-H. As zeólitas cúbicas foram também identificadas na Etapa II deste trabalho, onde os geopolímeros apresentavam baixas resistências mecânicas. A formação deste tipo de zeólitas em detrimento de redes geopoliméricas amorfas mais resistentes, pode ter ocasionada as perdas de resistência destas argamassas. A Figura 138 (B) apresenta cristais

característicos da formação de portlandita, conforme observado na bibliografia ^{1,286}. A observação de cristais de portlandita corroboram com os ensaios de DRX que serão apresentados na sequência. Observa-se na Figura 139 a análise do cristal zeolítico por meio de EDS, sendo este composto principalmente por cálcio, silício, alumínio e potássio.

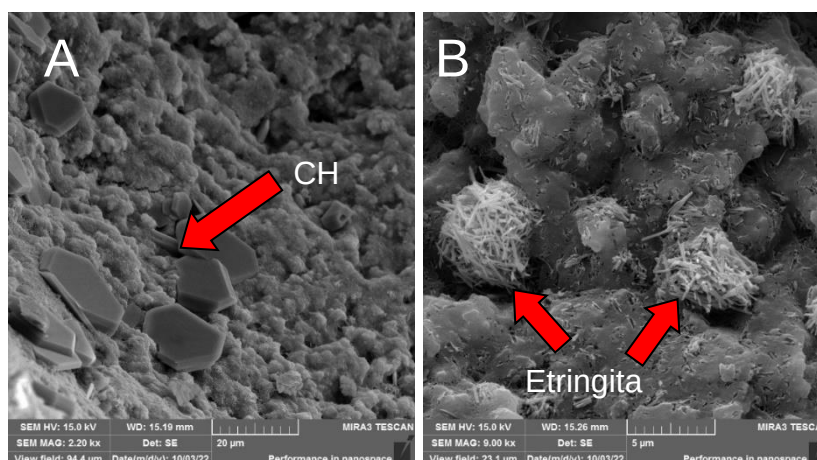
Figura 139 – Análise de EDS por região dos cristais zeolíticos identificados na argamassa compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol.



Fonte: O autor.

Na Figura 140 a microestrutura da argamassa com 10% de substituição de cimento por metacaulim pode ser visualizada. Constatou-se a formação de portlandita e nucleações de etringita na matriz. Devido ao aumento da alcalinidade das argamassas pela substituição de cimento pelo geopolímero, o metacaulim e fases reativas dos agregados podem ter sido solubilizados mais facilmente. A disponibilidade de silicatos e aluminatos pode ter propiciado a formação de geopolímeros, consumindo assim estas fases. O cálcio disponível no metacaulim, pode não ter sido totalmente consumido pelas reações pozolânicas e formado C-S-H, dando origem assim aos cristais de portlandita observados na matriz. Mesmo fato pode ter auxiliado na formação de etringita, sendo que provavelmente as nucleações ocorreram nas próprias partículas de metacaulim. Destaca-se que a etringita e portlandita são cristais menos estáveis, menos resistentes e mais solúveis do que o C-S-H, podendo ter contribuído para as perdas gradativas de resistência assim como aumento das absorções.

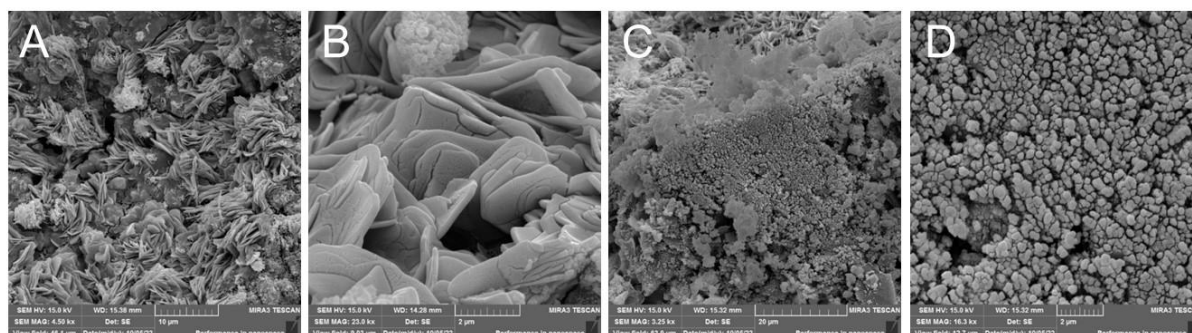
Figura 140 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 10%: formação de portlandita (A) matriz de C-S-H e formação de etringita (B).



Fonte: O autor.

Na Figura 141 visualiza-se a microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativados de 10 mol com 15% de substituição de cimento.

Figura 141 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 15%.



Fonte: O autor.

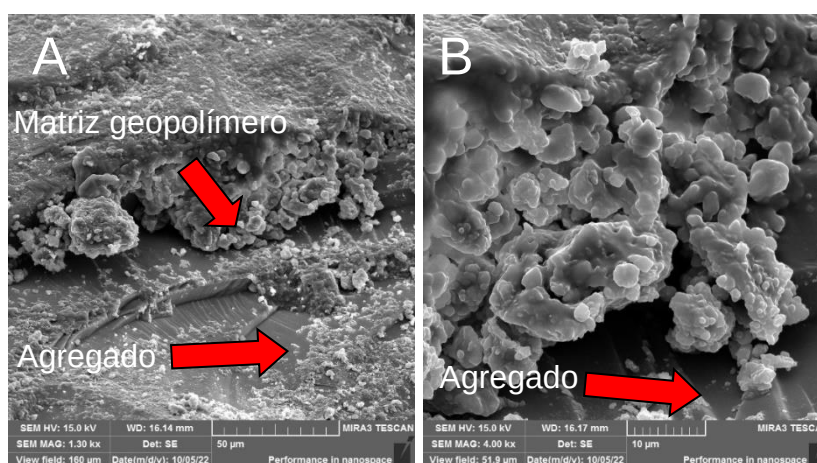
Na Figura 141 (A e B) foi possível identificar a formação de cristais zeolíticos, similares aos já evidenciados nas Etapa III deste trabalho, assim como pela bibliografia ²⁸⁵, onde as argamassas foram curadas em solução de NaOH. A formação destes cristais em grande quantidade pode ter sido uma das causas da redução gradativa das resistências mecânicas neste traço.

Na Figura 141 (C e D) foi possível observar formações típicas da geopolimerização, conforme demonstrado na Etapa II desta tese assim como pela bibliografia ^{280,282,283}. Estas formações corroboram com as cristalizações

geopoliméricas observadas nos ensaios de DRX que serão apresentados na sequência, assim como a incidência de geopolimerização no FTIR. É possível identificar que estas formações apresentam porosidades abertas entre as partículas, não existindo também uma rede tridimensional compacta entre elas, demonstrando que a queda nas resistências e aumentos das absorções podem estar ligadas a estas cristalizações.

Na Figura 142 (A) visualiza-se a microestrutura das argamassas com substituição de cimento de 20%, e a Figura 142 (B) evidencia a interface entre pasta e agregado da mesma região, mas com maior magnificação. Foi possível identificar formações tipicamente geopoliméricas de forma alveolar, conforme observado nas argamassas da Etapa III curadas em solução de NaOH. As formações zeolíticas esféricas estão ligadas por uma matriz densa, característica da geopolimerização amorfa, conforme já observado nos geopolímeros da Etapa II.

Figura 142 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 20%.



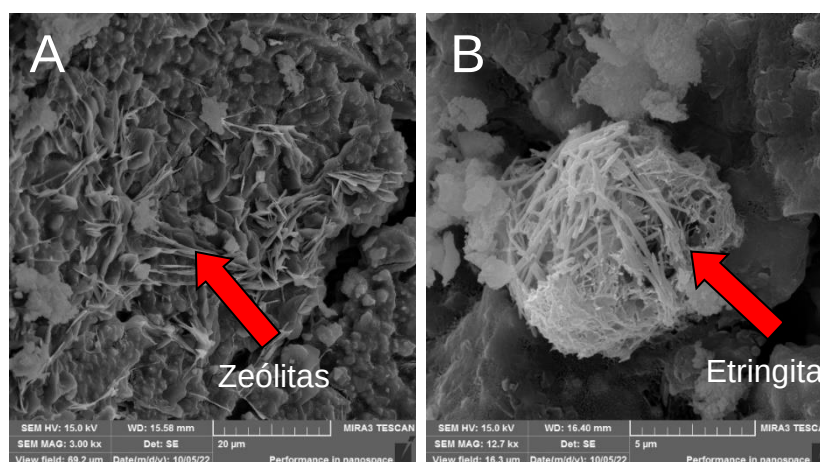
Fonte: O autor.

Na Figura 143 (A) visualiza-se a formação de zeólitas lamelares assim como nucleações de etringita nas argamassas com 20% de substituição de cimento por geopolímero. Estas cristalizações podem ter afetado as resistências mecânicas conforme já relatado anteriormente.

Quanto a formação de cristais compostos por sulfatos, destaca-se que o pH elevado em compósitos à base de cimento Portland geralmente promove a formação de monossulfato em detrimento de cristais de etringita ³²⁴. Além disso, a elevação da alcalinidade do sistema favorece a presença de sulfatos na solução aquosa nos poros

assim como a sua adsorção pelo C-S-H ³²⁴. A redução da alcalinidade pode ocorrer pela lixiviação em ambientes com alta umidade ou até mesmo pela ocorrência da RAA, favorecendo assim a ocorrência de etringita ^{312,324,325}. A alcalinidade de produtos cimentícios também pode ser alterada por adições minerais, como o metacaulim, sendo que as reações pozolânicas consomem o CH e reduzem o pH da solução aquosa nos poros ³¹².

Figura 143 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 20%: A) Cristais zeolíticos lamelares. B) Formação de etringita.

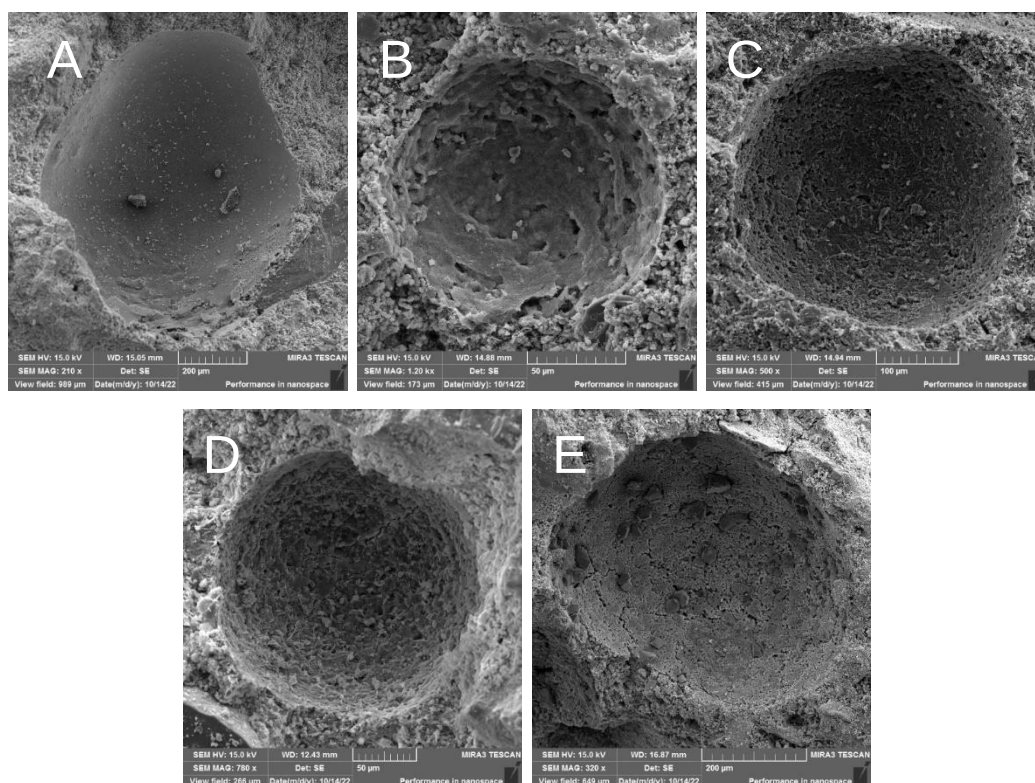


Fonte: O autor.

Outra hipótese para a redução do pH é o consumo dos álcalis por reações de geopolimerização ou álcali-ativação, sendo que estas causam praticamente o mesmo efeito que a RAA no início das reações de dissolução dos silicatos ^{15,17}.

Na Figura 144 a microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e com uso de soluções ativadoras de 10 mol pode ser visualizada. As imagens das argamassas estão com magnificações próximas, para deixar em destaque as porosidades de maior magnitude observadas nas amostras. O poro da argamassa, sem substituição de cimento, não apresentou formações de cristais e exsudações em seu interior, evidenciando a não reatividade do agregado C. Com o aumento das proporções de substituição de cimento, foi possível identificar também um aumento na existência de produtos e fases cristalinas formadas nos poros das argamassas, denotando a ocorrência de reações entre cimento Portland, metacaulim e alcalinidade do sistema.

Figura 144 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C com solução alcalina de 15 mol e curadas em água nas proporções de: sem substituição (A), 5% (B), 10% (C), 15% (D) e 20% (E).

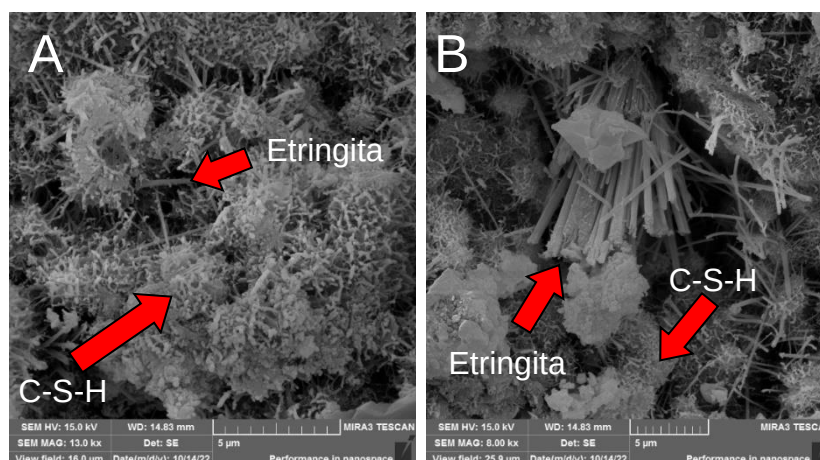


Fonte: O autor.

A Figura 137, apresentada anteriormente, indicou que no traço sem substituição de cimento ocorrem cristais de etringita e a matriz de C-S-H. Na Figura 145 a microestrutura da argamassa feita com 5% de substituição de cimento e solução ativadora de 15 mol pode ser visualizada.

Foi possível observar na Figura 145 que nas argamassas com 5% de substituição de cimento ocorreu a formação de uma matriz de C-S-H, mas com a intensificação da presença de grandes cristais de etringita, os quais não haviam sido observados no traço sem substituição. A presença dos cristais de etringita podem ter ocorrido pela redução do pH das argamassas pelas reações pozolânicas, RAA, alcali-ativação ou geopolimerização, como abordado anteriormente ^{15,17,312,324,325}. Destaca-se que, neste traço em específico, foi observada uma redução significativa das resistências mecânicas, podendo esta ser atribuída a este fenômeno de maior proporção de etringita na matriz das argamassas.

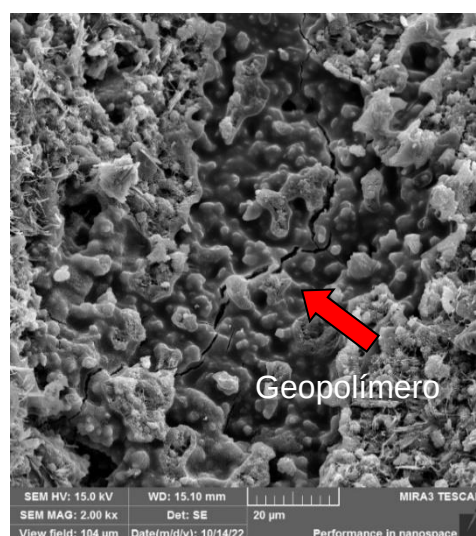
Figura 145 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 15 mol com substituição de cimento de 5%: A) Formação de C-S-H e cristais de etringita. B) Formação de C-S-H e cristais de etringita.



Fonte: O autor.

Na Figura 146 a microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C com solução alcalina de 15 mol e 10% de substituição de cimento pode ser visualizada. Esta figura comprova a hipótese inicial desta tese, evidenciando que realmente podem ser formados geopolímeros amorfos em argamassas de cimento Portland em grande quantidade. Na imagem, é possível observar a formação de geopolímeros em grande proporção na matriz da argamassa, unindo e envolvendo as partículas. Este tipo de formação foi observado nos geopolímeros da Etapa II, também com o uso de silicato de sódio.

Figura 146 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 15 mol com substituição de cimento de 10%.

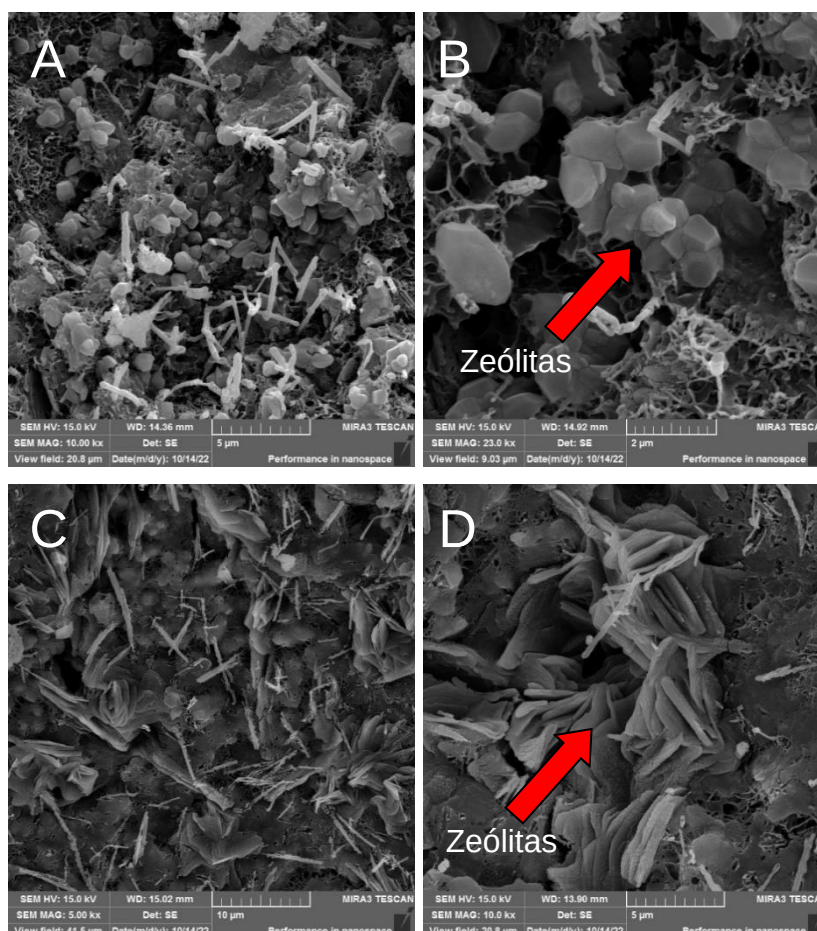


Fonte: O autor.

No traço com 10% de substituição de cimento foi observado um aumento significativo nas resistências mecânicas, sendo que o valor observado foi estatisticamente igual ao traço inicial sem substituição de cimento. A formação da matriz geopolimérica supriu a redução do cimento e agregou resistência mecânica na argamassa, mesmo sendo este o traço com maior absorção absoluta. Além disso, foi possível observar uma redução nas expansões no ensaio feito com barras de argamassa, comprovando a hipótese de que a geopolimerização apresenta capacidade de reduzir os efeitos da RAA e agregar resistências mecânicas.

Na Figura 147 observa-se a microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e com a solução de 15 mol e 10% de substituição de cimento, sendo que também foram identificadas zeólitas esféricas e lamelares, as quais já foram amplamente abordadas anteriormente. Destaca-se que as formações destes cristais foram pontuais e observadas em pequena quantidade na matriz.

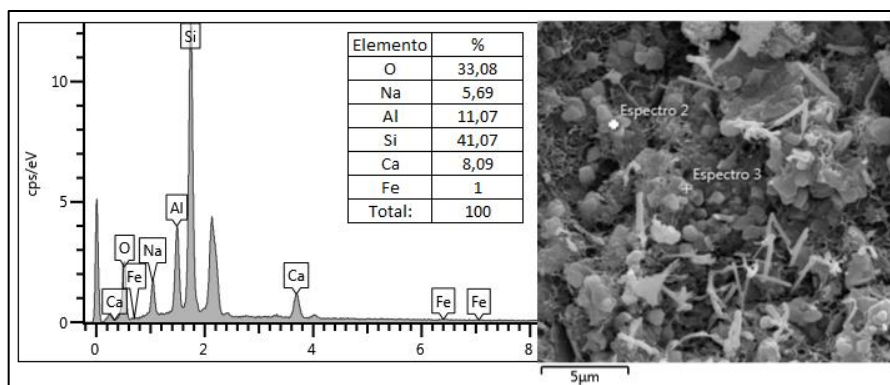
Figura 147 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 15 mol com substituição de cimento de 10%: A) Microestrutura com zeólitas esféricas. B) Detalhe das zeólitas esféricas. C) Microestruturas com zeólitas lamelares. D) Detalhe das zeólitas lamelares.



Fonte: O autor.

Na Figura 148 apresenta-se os resultados da análise de EDS das zeólitas esféricas da argamassa com 10% de substituição de cimento por geopolímero, sendo que os elementos químicos com maior porcentagem foram silício, alumínio, cálcio e sódio.

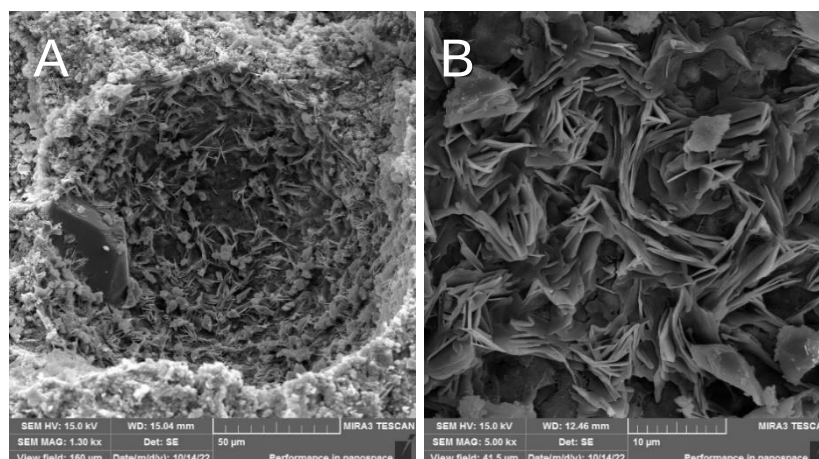
Figura 148 – Análise de EDS das zeólitas esféricas observadas nas argamassas compostas pelo agregado C com solução alcalina de 15 mol e 10% de substituição de cimento.



Fonte: O autor.

Na Figura 149 pode ser observada a microestrutura da argamassa composta pelo agregado C com solução ativadora de 15 mol e com 15% de substituição de cimento. Nesta argamassa, não foi possível observar a formação de uma matriz geopolimérica amorfa, mas ocorreu uma intensificação da formação de zeólitas lamelares.

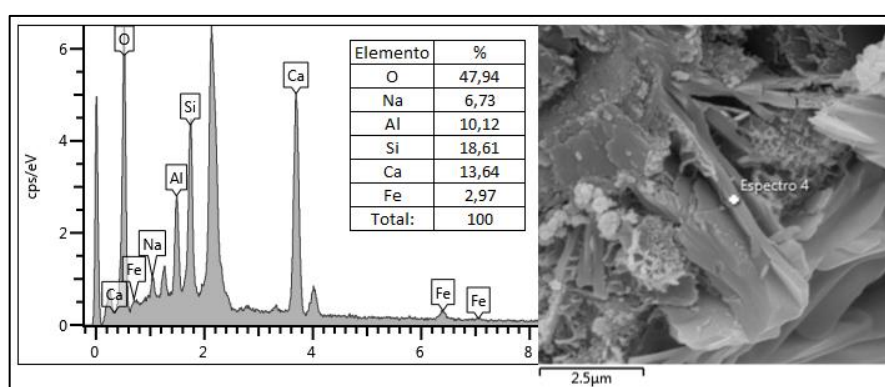
Figura 149 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 15 mol com substituição de cimento de 15%: A) Zeólitas lamelares em poro da argamassa. B) Detalhe das formações zeolíticas lamelares.



Fonte: O autor.

A Figura 150 apresenta a análise de EDS das zeólitas lamelares, sendo que os principais elementos presentes foram silício, alumínio, cálcio e sódio. O surgimento deste tipo de formação zeolítica, em grande quantidade nos poros e matriz das argamassas, pode ter influenciado negativamente as resistências mecânicas. Neste traço, foi observada uma grande redução comparativamente com os traços sem substituição de cimento por geopolímeros e com 10% de substituição.

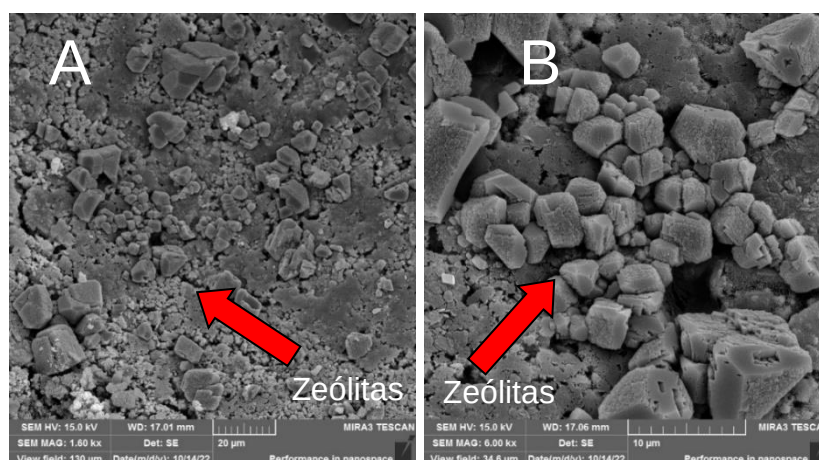
Figura 150 – Análise de EDS das zeólitas lamelares observadas nas argamassas compostas pelo agregado C com solução alcalina de 15 mol e 15% de substituição de cimento.



Fonte: O autor.

Na Figura 151 observa-se a microestrutura das argamassas com 20% de substituição de cimento.

Figura 151 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 15 mol com substituição de cimento de 20%: A) Formações zeolíticas na matriz. B) Detalhe das zeólitas formadas.

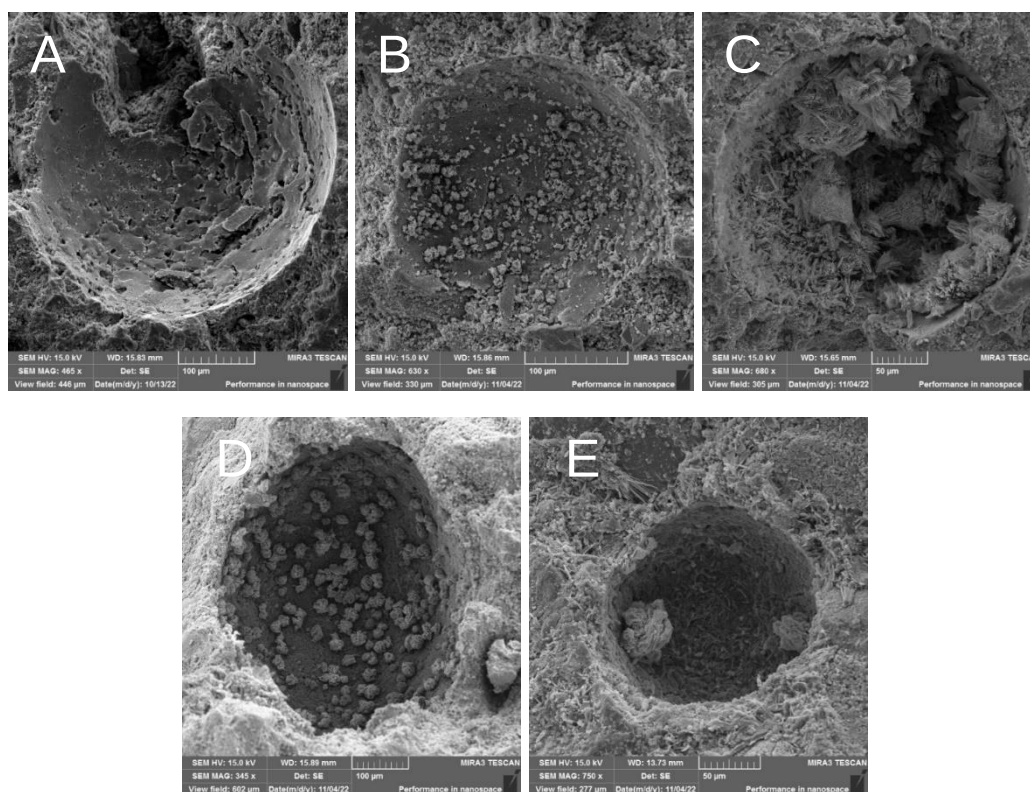


Fonte: O autor.

Foi possível observar formações zeolíticas com morfologia das partículas diferentes de todas as já observadas neste trabalho, corroborando com a grande quantidade de fases cristalinas observadas nas análises de DRX. Não foi possível realizar a análise de EDS destes cristais. Estas formações esparsas e a ligação fragilizada entre as partículas devem ter causado as reduções nas resistências mecânicas deste traço.

Os poros das argamassas compostas pelo agregado D com solução ativadora de 10 mol podem ser visualizados na Figura 152.

Figura 152 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D com solução alcalina de 10 mol e curadas em água nas proporções de: sem substituição (A), 5% (B), 10% (C), 15% (D) e 20% (E).



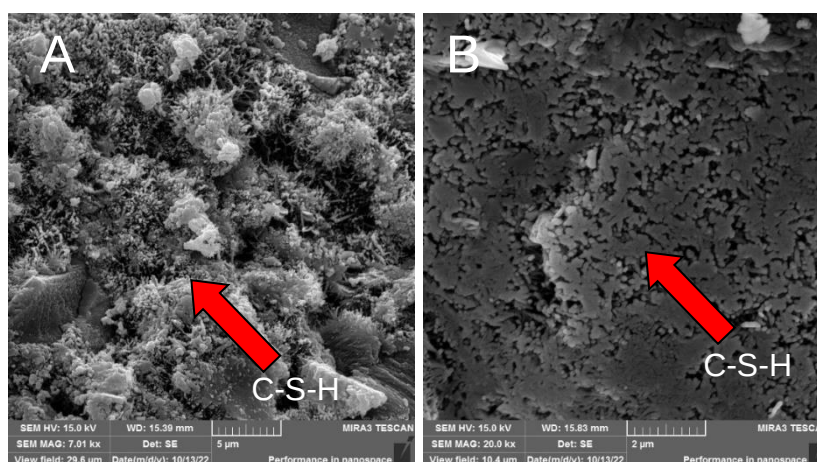
Fonte: O autor.

As imagens das argamassas apresentadas anteriormente estão com magnificações próximas, destacando as porosidades de maior magnitude observadas nas amostras. O poro da argamassa sem substituição de cimento não apresentou cristalizações, mas evidencia a formação de uma fina camada de gel gretado em seu interior, característico da RAA. Com o aumento das proporções de substituição de cimento, foi possível identificar também um aumento na presença de produtos e fases

cristalinas formadas nos poros das argamassas, indicando a ocorrência de reações entre cimento Portland, metacaulim e alcalinidade do sistema.

A microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol sem substituição de cimento por metacaulim é mostrada na Figura 153. A argamassa sem substituição de cimento apresentou principalmente a formação de C-S-H em sua microestrutura.

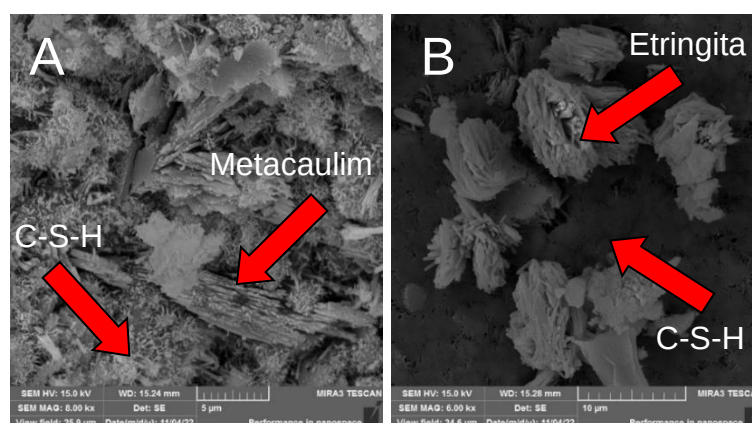
Figura 153 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol sem substituição de cimento: A) Matriz formada por C-S-H. B) Matriz formada por C-S-H.



Fonte: O autor.

Na Figura 154 observa-se a microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 5%.

Figura 154 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 5%: A) Matriz formada por C-S-H e partículas de metacaulim que não reagiu. B) Matriz de C-S-H e formação de cristais de etringita.

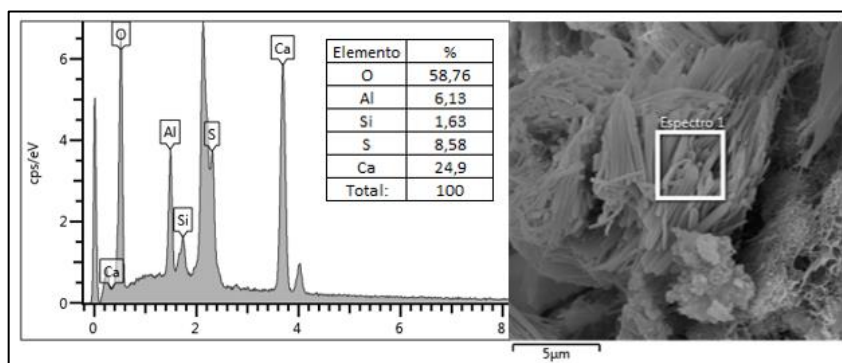


Fonte: O autor.

Partículas de metacaulim envolvidas com C-S-H aparecem na Figura 154 (A). Já, a Figura 154 (B), evidencia a formação de cristais de etringita agrupados. Destaca-se que a formação desses cristais ocorreu em grande quantidade nos poros, assim como na matriz da argamassa. Tal fato corrobora com as quedas de resistência observadas nesta amostra, assim como com aumentos da absorção. Os cristais de etringita apresentam menor resistência do que matrizes formadas por C-S-H (Mehta & Monteiro, 2014).

A Figura 155 apresenta a análise de EDS das argamassas compostas pelo agregado D e solução alcalina de 10 mol com 5% de substituição de cimento. A morfologia das partículas, assim como sua composição química, evidencia a formação de cristais de etringita.

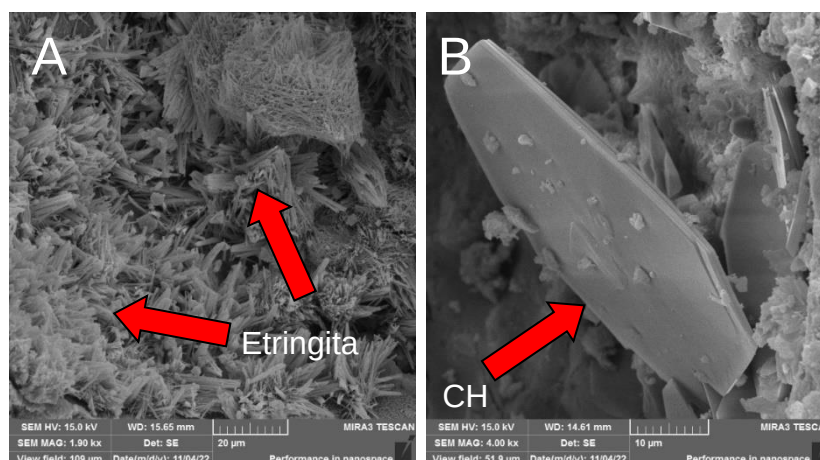
Figura 155 – Análise de EDS das cristalizações observadas nas argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 5%.



Fonte: O autor.

Na Figura 156 observa-se a microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 10%. Na Figura 156 (A) observa-se a formação de cristais de etringita em grande quantidade na argamassa com 10% de substituição de cimento. A Figura 156 (B) apresenta a formação de portlandita na mesma argamassa. Estes cristais foram observados em grande quantidade na matriz da argamassa, corroborando com os resultados observados nos ensaios de resistência mecânicas, sendo que este traço apresentou o menor valor absoluto. Destaca-se que no traço 10% de substituição de cimento não foi possível identificar cristalizações típicas da geopolimerização. A formação em grande quantidade de etringita pode estar ligada a maior disponibilidade de aluminatos oriundos do metacaulim.

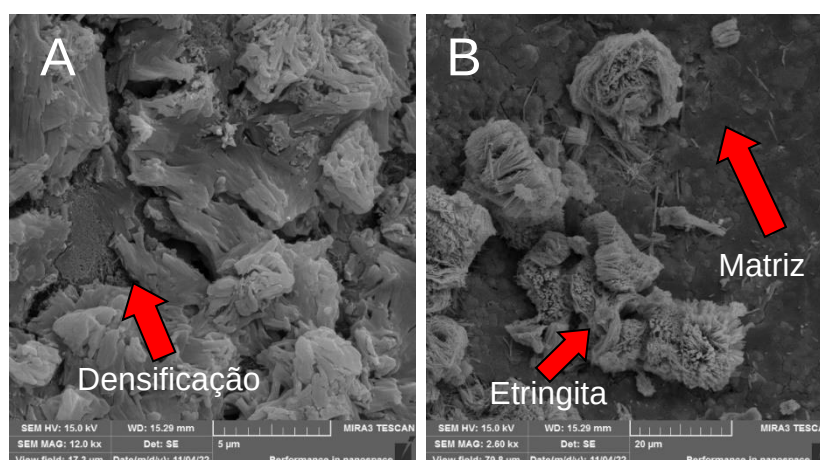
Figura 156 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 10%: A) Formação de cristais de etringita. B) Formação de cristais de Portlandita.



Fonte: O autor.

A Figura 157 apresenta a microestrutura da argamassa com substituição de cimento de 15%. As argamassas não apresentaram a formação de portlandita e houve uma redução considerável na formação de cristais de etringita, quando comparada com a argamassa com 10% de substituição de cimento. Na Figura 157 (A), foi observada a formação de fases mais densas, características da geopolimerização conforme observado na Etapa II. Já a Figura 157 (B) evidencia a formação de cristais de etringita sob uma matriz tipicamente geopolimérica.

Figura 157 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 10%: A) Formação de geopolímeros amorfos na matriz. B) Formação de etringita na matriz das argamassas.

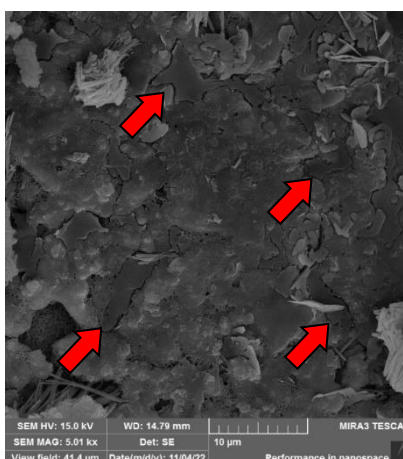


Fonte: O autor.

No traço com 15% de substituição de cimento, foi possível observar também um aumento das resistências mecânicas, provavelmente pela não formação de portlandita em grande quantidade, formação menor de etringita e formação de fases típicas dos geopolímeros amorfos. Destaca-se ainda que este traço foi o que apresentou as menores absorções absolutas, corroborando com o aumento das resistências.

A Figura 158 apresenta a microestrutura das argamassas com 15% de substituição de cimento. Fica evidenciada a formação de uma fase geopolimérica densa na matriz das argamassas, confirmando a afirmação feita anteriormente. Destaca-se que essas formações foram observadas também nas argamassas compostas pelo agregado C, estando também ligadas a ganhos significativos de resistência mecânica e redução de absorções.

Figura 158 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 15%.

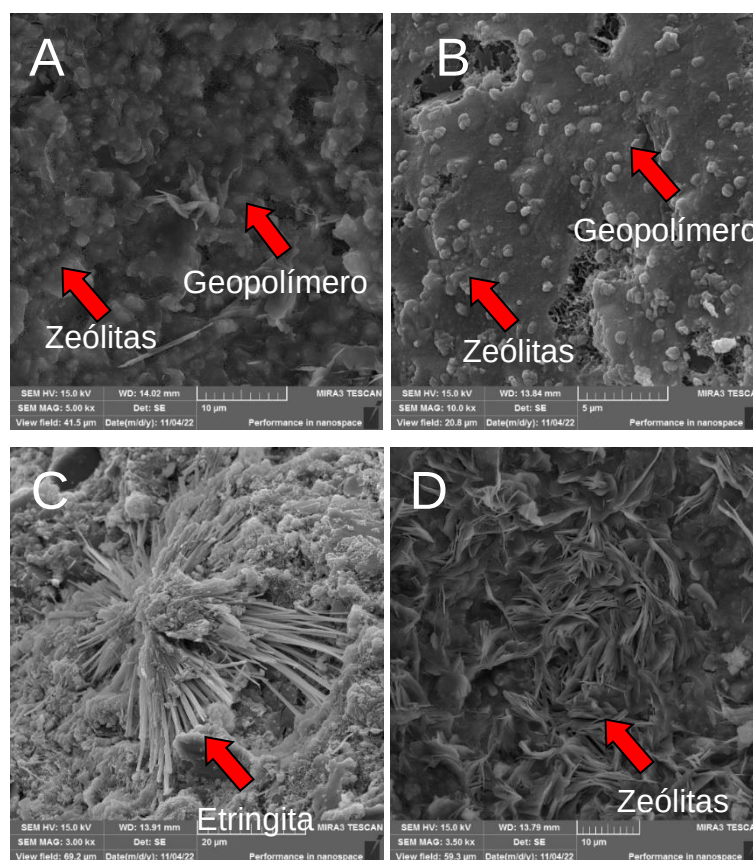


Fonte: O autor.

Na Figura 159 observa-se a microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol com 20% de substituição de cimento. A Figura 159 (A) e Figura 159 (B) evidenciam a formação de uma matriz geopolimérica nas argamassas com 20% de substituição de cimento, juntamente com a formação de zeólitas esféricas. A formação de zeólitas, assim como cristais ligados a geopolimerização, foi observada nas análises de DRX que serão apresentadas na sequência. Na Figura 159 (C) e Figura 160 confirma-se a ocorrência de etringita nas amostras, sendo que estes cristais foram observados em vários pontos da amostra. Já a Figura 159 (D) apresenta a formação de cristais zeolíticos lamelares. A formação

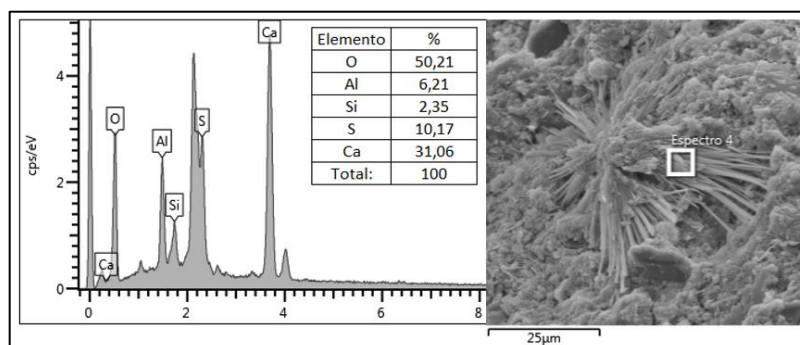
de zeólitas e etringita podem estar ligadas às perdas de resistência neste traço, mesmo sendo possível observar a presença de geopolímeros amorfos. A análise de EDS dos cristais da Figura 160 evidenciam a formação de etringita nas argamassas com 20% de substituição de cimento.

Figura 159 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução alcalina de 10 mol com 20% de substituição de cimento: A) Formação de zeólitas e geopolímeros amorfos. B) Formação de zeólitas e geopolímeros amorfos. C) Cristais de etringita. D) Formação de zeólitas lamelares.



Fonte: O autor.

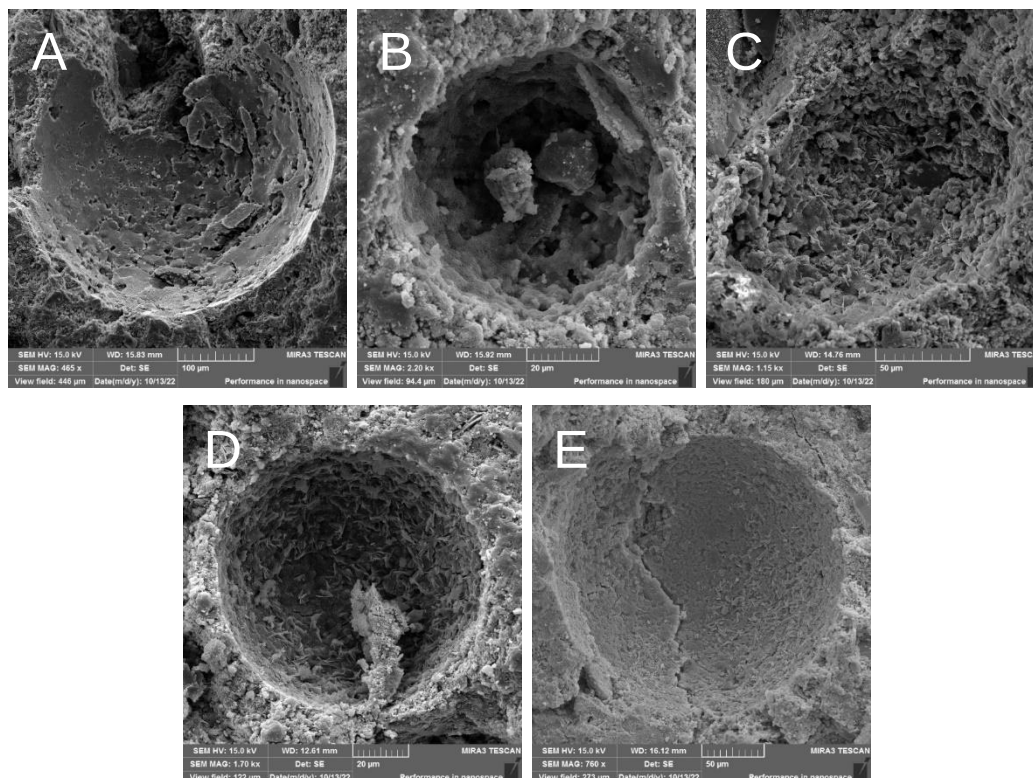
Figura 160 – Análise de EDS das cristalizações observadas nas argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol com substituição de cimento de 20%.



Fonte: O autor.

Na Figura 161 apresenta-se a comparação entre os poros das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 15 mol.

Figura 161 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D com solução alcalina de 10 mol e curadas em água nas proporções de: sem substituição (A), 5% (B), 10% (C), 15% (D) e 20% (E).



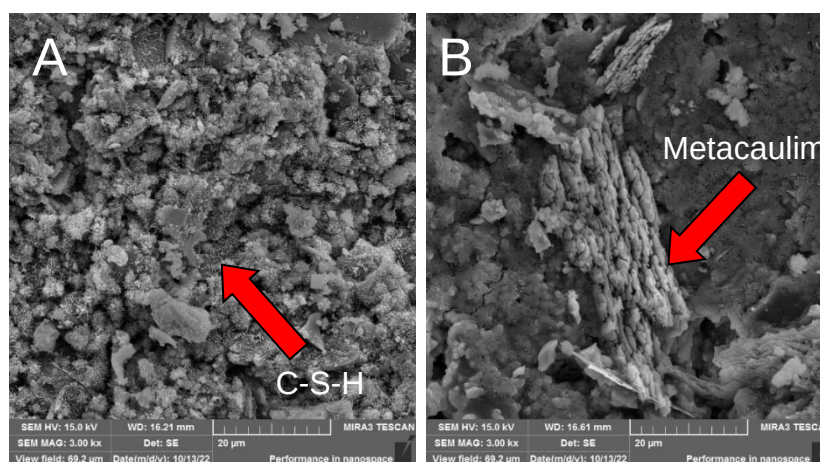
Fonte: O autor.

As imagens das argamassas estão com magnificações próximas, para deixar em destaque as porosidades de maior magnitude observadas nas amostras. O poro da argamassa sem substituição de cimento não apresentou cristalizações, mas evidencia a formação de uma fina camada de gel gretado característico da RAA em seu interior. Com o aumento das proporções de substituição de cimento, foi possível identificar também um aumento na existência de produtos e fases cristalinas formadas nos poros das argamassas, denotando a ocorrência de reações entre cimento Portland, metacaulim e alcalinidade do sistema.

Na Figura 162 apresenta-se a microestrutura das argamassas com 5% de substituição de cimento. Na Figura 162 (A) observa-se que nas argamassas com 5% de substituição de cimento, sendo que a matriz foi formada principalmente por C-S-H. Não foi identificada, neste caso, a grande formação de cristais de etringita e

portlandita, assim como geopolimerizações e zeólitas. A Figura 162 (B) evidencia partículas de metacaulim que não reagiram totalmente na matriz das argamassas. Este traço apresentou uma perda significativa de resistência mecânica, possivelmente relacionada à redução da quantidade de cimento e à incapacidade do metacaulim em suprir esta redução. Este fato fica evidenciado pela grande quantidade de partículas de metacaulim que não foram dissolvidas pela alcalinidade do sistema ou reagiram com o cimento Portland.

Figura 162 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução alcalina de 15 mol com 5% de substituição de cimento. A) Matriz formada por C-S-H. B) Partículas de metacaulim que não reagiram integralmente.

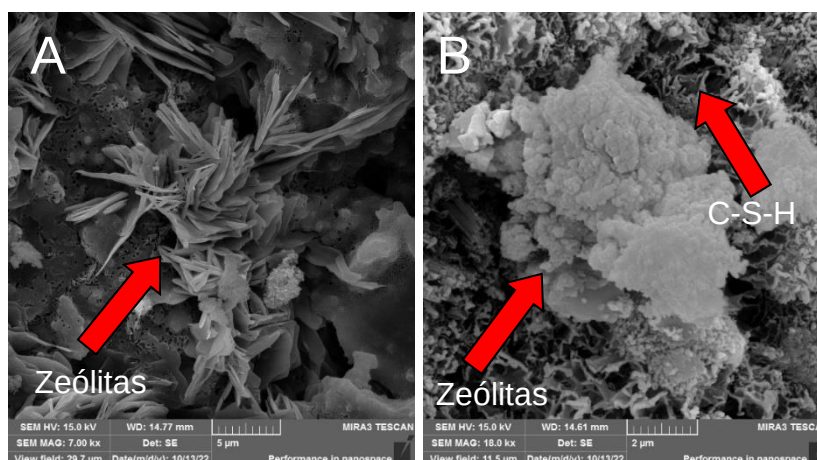


Fonte: O autor.

As argamassas compostas pelo traço com 5% de substituição de cimento também apresentaram um aumento significativo das absorções, evidenciando que a matriz formada pela menor quantidade de cimento e maior proporção de partículas de metacaulim tornou a argamassa mais porosa. Esta argamassa foi a que apresentou as menores expansões, provavelmente devido à ocorrência de geopolimerização na face dos agregados, não sendo visível nas ampliações possíveis por meio do MEV.

A Figura 163 apresenta a microestrutura das argamassas com 10% de substituição de cimento. Este traço apresentou as menores resistências mecânicas absolutas para as argamassas compostas com o agregado D e solução ativadora de 15 mol, podendo-se atribuir isso às formações zeolíticas lamelares e esféricas alveolares observadas por MEV. A Etapa II deste trabalho evidenciou que geopolímeros cristalinos, como as zeólitas, tornam as matrizes menos resistentes e mais porosas, corroborando com as análises da presente argamassa.

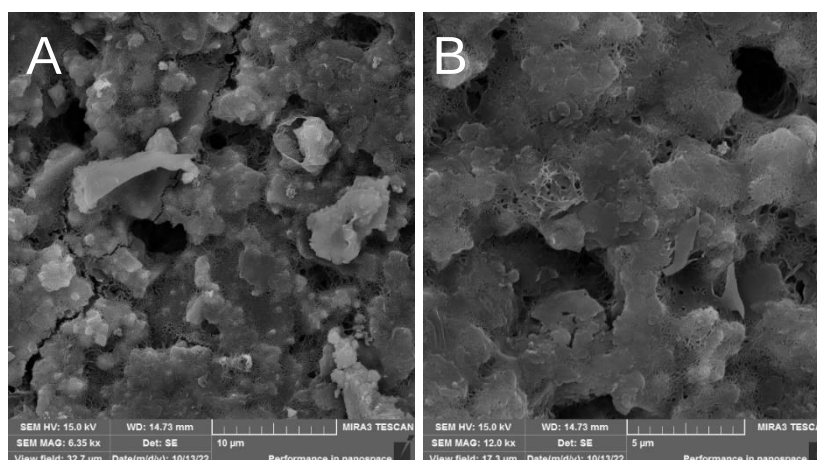
Figura 163 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução alcalina de 15 mol com 10% de substituição de cimento. A) Formação de zeólitas lamelares. B) Formação de zeólitas esféricas e matriz de C-S-H.



Fonte: O autor.

Na Figura 164 observa-se a microestrutura das argamassas com 15% de substituição de cimento por geopolímeros, onde foi possível observar a formação de uma matriz típica da geopolimerização, assim como observado nas argamassas compostas pelo agregado C e substituição de cimento por geopolímeros. Esta figura é uma das mais importantes deste trabalho, uma vez que confirma uma das hipóteses iniciais, que os geopolímeros amorfos podem ser formados na matriz de argamassas de cimento Portland, tornando estas mais resistentes e menos suscetíveis à RAA.

Figura 164 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução alcalina de 15 mol com 15% de substituição de cimento. A) Mariz geopolimérica. B) Matriz geopolimérica.



Fonte: O autor.

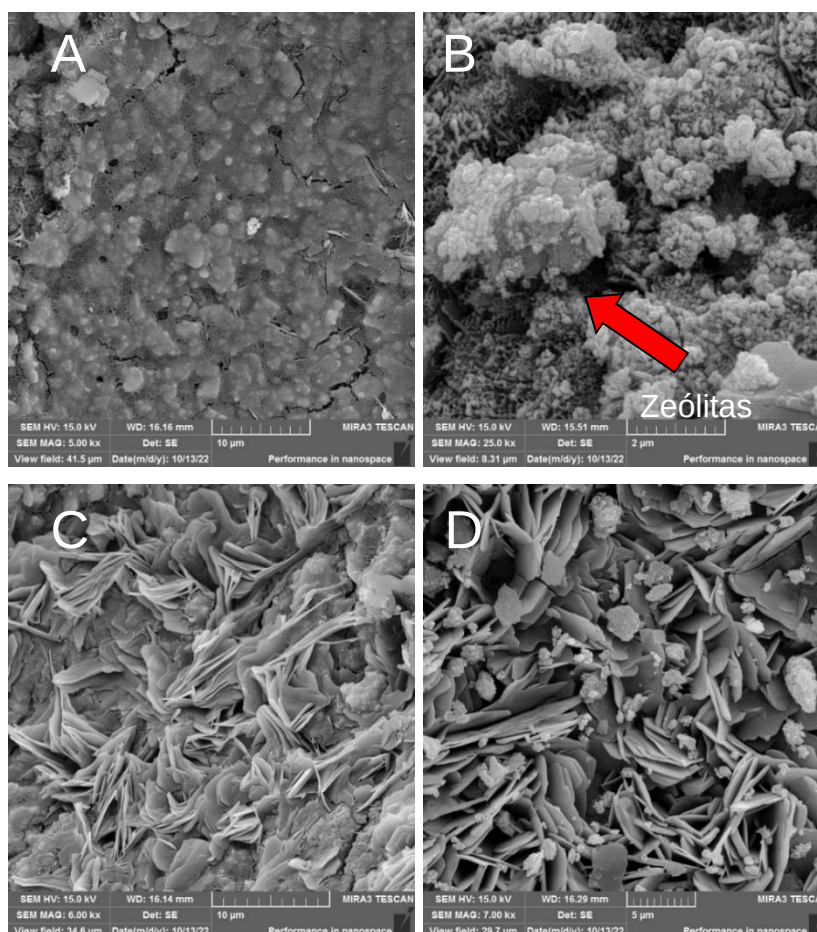
Este traço apresentou um grande aumento das resistências mecânicas, sendo estas maiores do que o próprio traço inicial sem substituição de cimento. As absorções também apresentaram uma redução significativa, demonstrando que a matriz ficou menos porosa e mais densa, características típicas da geopolimerização com estruturas amorfas. Destaca-se ainda que este traço apresentou uma redução das expansões de forma significativa, evidenciando que a formação de geopolímeros pode controlar os efeitos nocivos da RAA.

Na Figura 165 apresenta-se a microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D com solução ativadora de 15 mol e 20% de substituição de cimento. Na Figura 165 (A) observa-se a formação de uma matriz geopolimérica amorfa, assim como ocorreu no traço com 15% de substituição de cimento. Destaca-se que o traço com 20% de substituição de cimento também apresentou um aumento significativo nas resistências mecânicas, equiparando estatisticamente os valores com o traço sem substituição. Este fato evidencia que matrizes geopoliméricas tem capacidade de aumentar as resistências mecânicas significativamente, assim como reduzir as absorções e, conseqüentemente, porosidades.

De forma absoluta, as resistências mecânicas do traço com 20% de cimento apresentaram uma queda de aproximadamente 4 Mpa em comparação ao traço de 15% de substituição de cimento por geopolímero. A Figura 165 (B) apresentou a formação de zeólitas esféricas em forma alveolar, e a Figura 165 (C) e Figura 165 (D) evidenciam a formação de zeólitas lamelares. A formação em maior quantidade de zeólitas corrobora com a redução nas resistências mecânicas, sendo que estas fases cristalinas, em detrimento de matrizes amorfas, causam este efeito em geopolímeros. Mesmo com o aumento de fases zeolíticas ocorreu uma redução da absorção, evidenciando que a formação de geopolímeros amorfos pode ter ocorrido em grande quantidade na matriz, mas a maior formação de cristais reduziu as resistências devido a sua fragilidade.

O traço com 20% de substituição de cimento foi o que apresentou as maiores expansões dentre os traços com adição de geopolímeros, fato este que deve ter ocorrido devido ao aumento da carga alcalina das argamassas. As reduções nas resistências mecânicas também podem estar ligadas a esta intensificação da RAA devido ao aumento da alcalinidade oriunda dos geopolímeros.

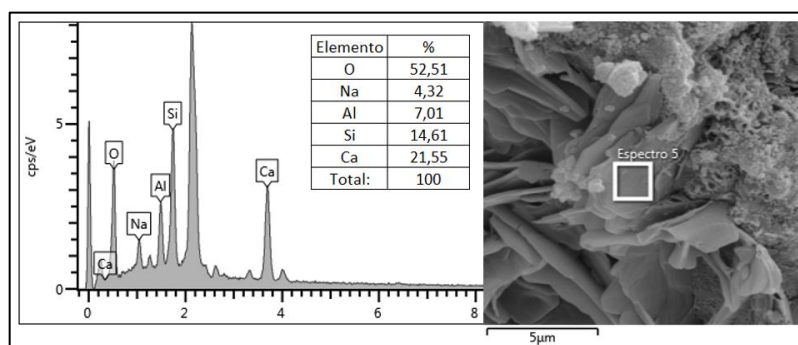
Figura 165 – Microestrutura das argamassas compostas pelo agregado D e solução alcalina de 15 mol com 20% de substituição de cimento. A) Matriz geopolimérica amorfa. B) Formação de zeólitas esféricas alveolares. C) Formação de zeólitas lamelares. D) Formação de zeólitas lamelares.



Fonte: O autor.

A Figura 166 apresenta a análise de EDS dos cristais observados na argamassa com 20% de substituição de cimento, evidenciando que estes são formados principalmente por cálcio, silício, alumínio e sódio.

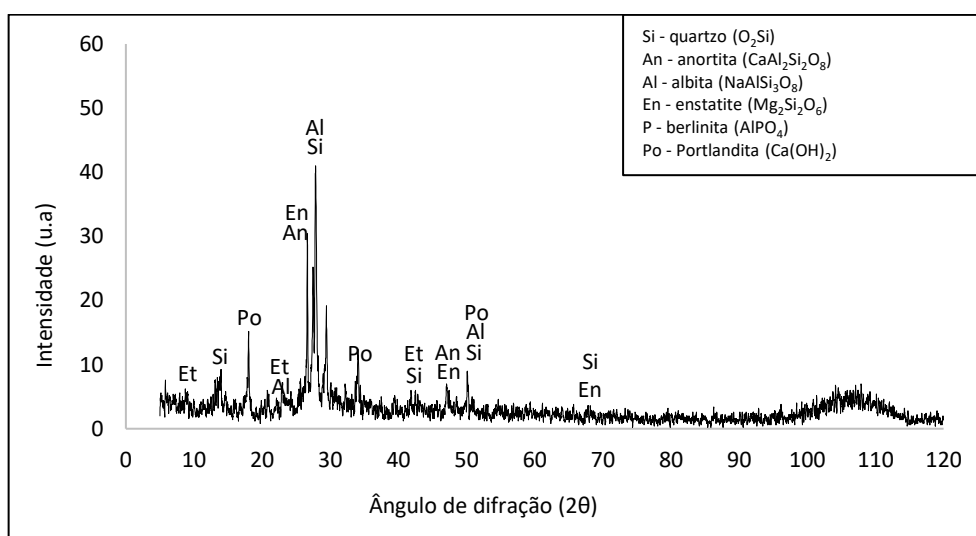
Figura 166 – Análise de EDS das cristalizações observadas nas argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 15 mol com substituição de cimento de 20%.



Fonte: O autor.

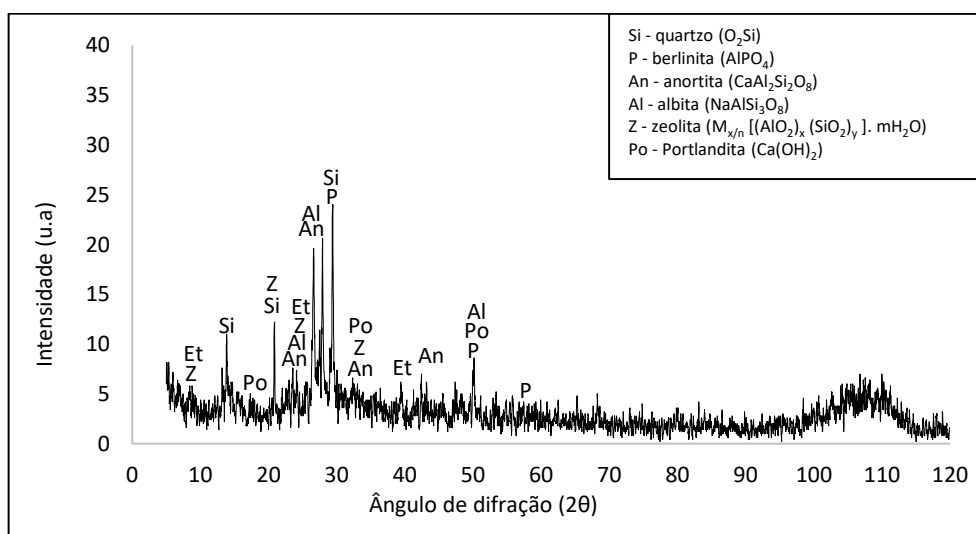
Na sequência serão apresentadas as análises de DRX das argamassas estudadas nesta etapa. As fases observadas e suas descrições estão dispostas no APÊNDICE G e APÊNDICE H, respectivamente. Na Figura 167 estão apresentados os resultados de DRX para as argamassas compostas pelo agrego C e sem substituição de cimento. A Figura 168 e Figura 169 apresentam os resultados de DRX para as argamassas compostas pelo agregado C com substituições de cimento por geopolímero, respectivamente, com soluções ativadoras de 10 e 15 mol.

Figura 167 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado C sem substituição de cimento e cura em água à 60 °C.



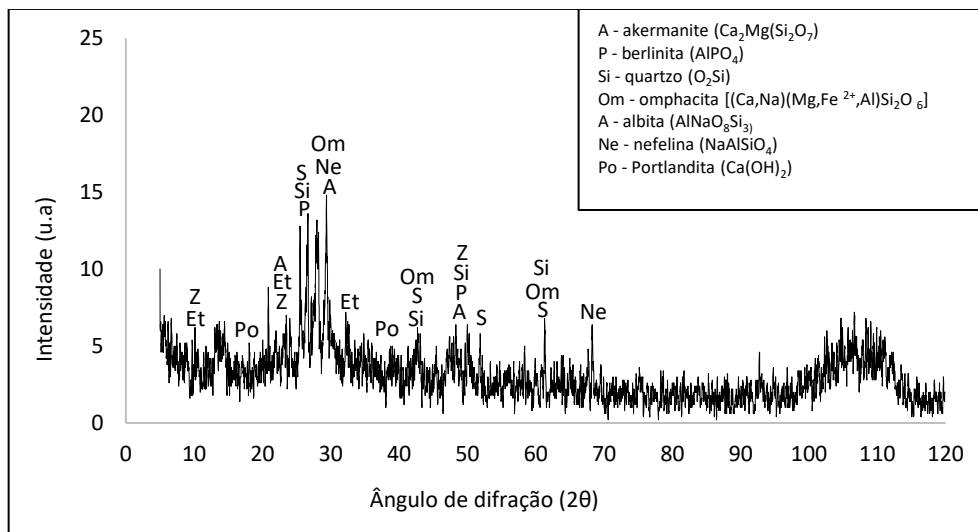
Fonte: O autor.

Figura 168 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado C e solução alcalina de 10 mol com substituição de cimento de 20% e cura em água à 60 °C.



Fonte: O autor.

Figura 169 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado C e solução alcalina de 15 mol com substituição de cimento de 20% e cura em água à 60 °C.



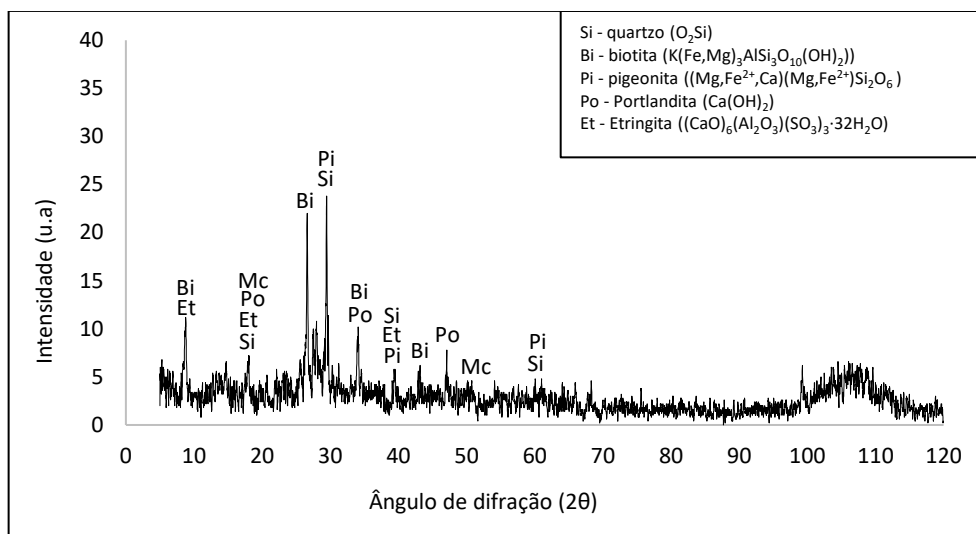
Fonte: O autor.

Inicialmente, comparando os resultados de DRX para as três argamassas, é possível afirmar que com o aumento da alcalinidade os picos das fases cristalinas são reduzidos. Tal fato pode ter ocorrido pela dissolução destas fases cristalinas e formação da geopolímeros. De forma geral, foi possível observar nos traços compostos pelo agregado C e com soluções ativadoras de 10 e 15 mol, a formação de fases típicas da geopolimerização, como zeólitas, onfacita e nefelina.

A nefelina é um silicato de alumínio e sódio do grupo dos feldspatóides²⁰², sendo uma estrutura cristalina comumente observada em geopolímeros^{295,297,298}. A nefelina já havia sido observada nas argamassas curadas em solução de NaOH na Etapa III deste trabalho, para ambos os agregados. Tal fato evidencia que a alta alcalinidade é um fator preponderante para a formação de nefelina nas argamassas estudadas. A onfacita é relatada na bibliografia também como um cristal observado recorrentemente em geopolímeros^{326,327}.

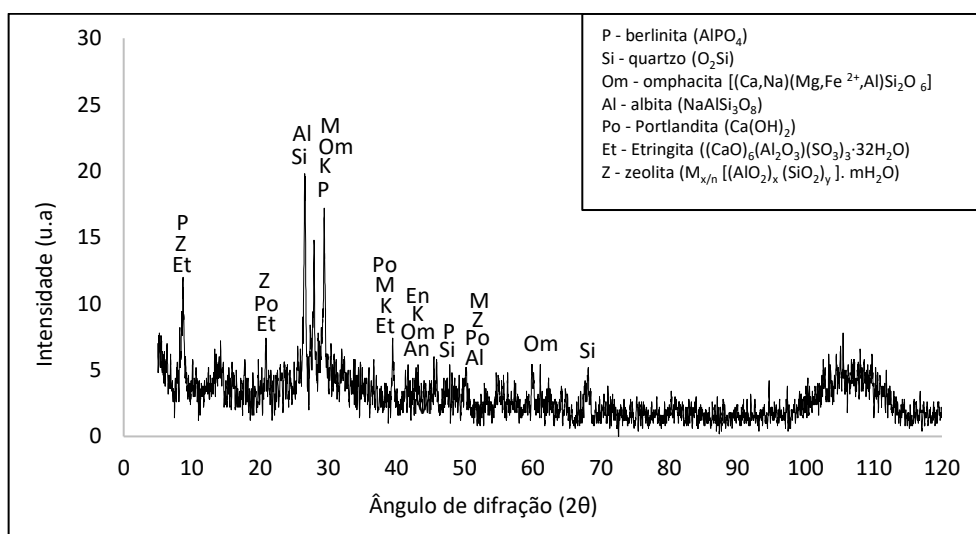
Na Figura 170 estão os resultados de DRX para as argamassas compostas pelo agrego D sem substituição de cimento. Na Figura 171 e Figura 172 estão os resultados das análises de DRX para as argamassas compostas pelo agregado D com substituições de cimento por geopolímero, respectivamente, com soluções ativadoras de 10 e 15 mol.

Figura 170 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado D sem substituição de cimento e cura em água à 60 °C.



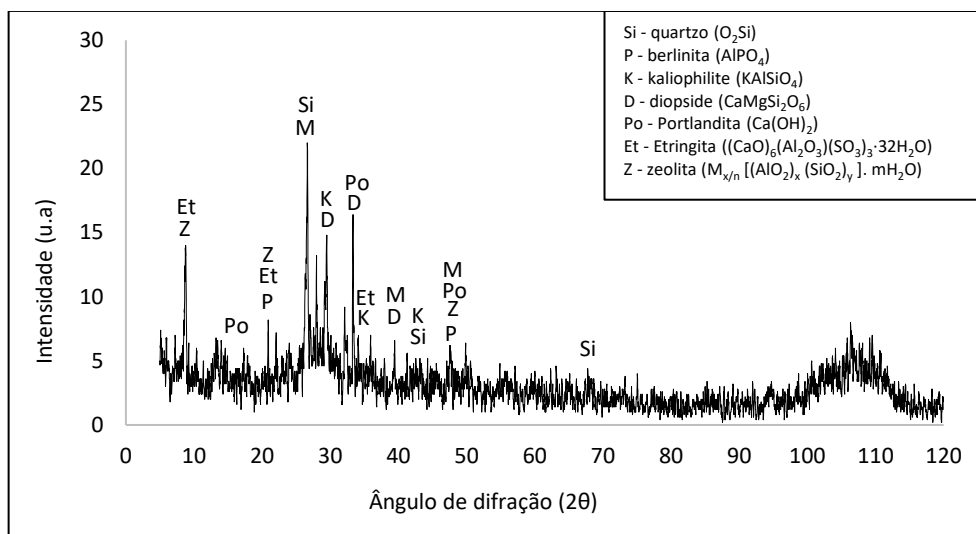
Fonte: O autor.

Figura 171 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado D e solução alcalina de 10 mol com substituição de cimento de 20% e cura em água à 60 °C.



Fonte: O autor.

Figura 172 – Difração de raio X da argamassa composta pelo agregado D e solução alcalina de 15 mol com substituição de cimento de 20% e cura em água à 60 °C.



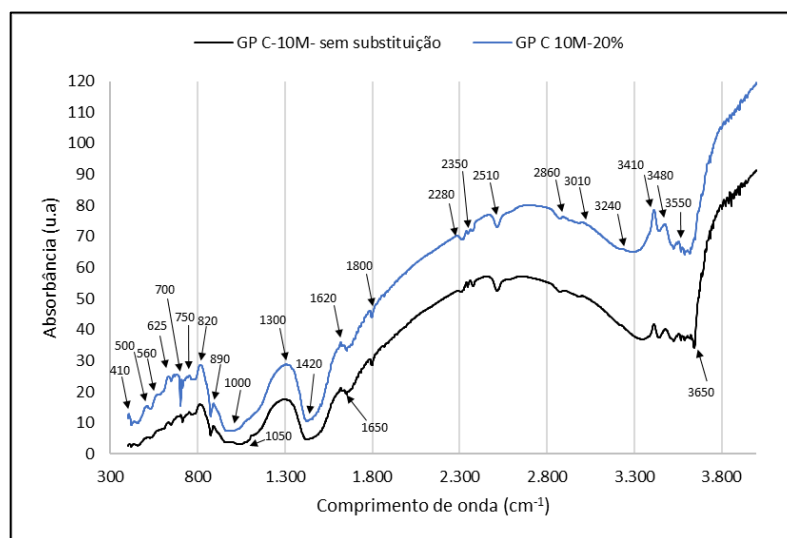
Fonte: O autor.

Assim como ocorreu com as argamassas compostas pelo agregado C desta etapa, foi possível observar a redução da intensidade dos picos cristalinos quando se aumenta a alcalinidade das argamassas. Tal fato pode ter ocorrido pela dissolução destas fases cristalinas e formação de produtos amorfos, como os geopolímeros. De forma geral, a formação de novas fases características da geopolimerização deve estar atrelada ao aumento da alcalinidade devido a substituição de cimento pelas pastas geopoliméricas. Esta alcalinidade adicional das soluções ativadoras à base de NaOH, pode ter favorecido as reações geopoliméricas entre o metacaulim, agregado e o próprio cimento Portland, favorecendo a formação de cristais diferentes daqueles observados na Etapa II deste trabalho.

A presença de onfacita, pigeonita, zeólitas, kaliofilita e melilita indicam a ocorrência de vários processos distintos de geopolimerização, sendo que estas fases foram amplamente abordadas neste trabalho assim como na bibliografia ^{223,231–244,249–251,320–322,326–330}.

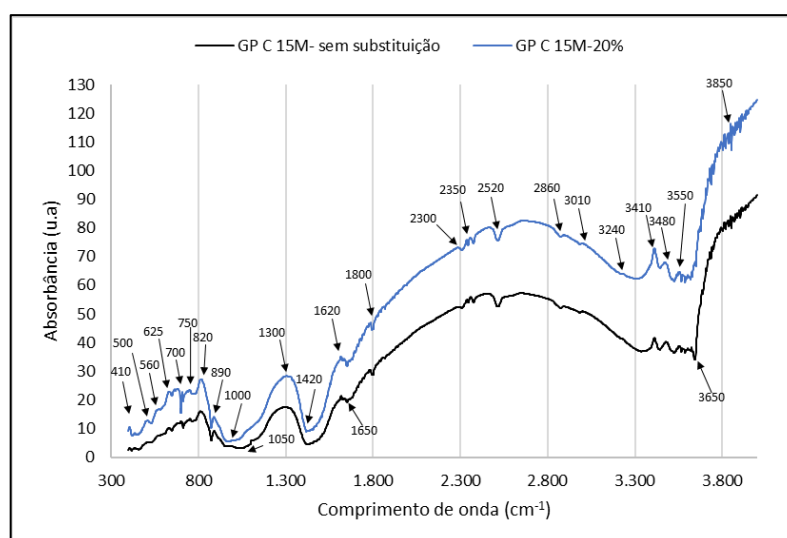
Foram realizadas as análises de FTIR como um complemento aos ensaios de DRX realizados anteriormente. Na Figura 173 e Figura 174 estão os resultados de FTIR das argamassas compostas pelo agregado C sem substituição de cimento por geopolímero e com 20% de substituição. As figuras apresentam, respectivamente, os resultados para as argamassas com soluções ativadoras de 10 e 15 mol.

Figura 173 – Análise de FTIR das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol sem substituição de cimento por geopolímero e com 20% de substituição, em cura em água à 60 °C.



Fonte: O autor.

Figura 174 – Análise de FTIR das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 15 mol sem substituição de cimento por geopolímero e com 20% de substituição e em cura em água à 60 °C



Fonte: O autor.

Analisando ambos os gráficos, fica evidente que não ocorreram grandes alterações entre os traços compostos pelas soluções de 10 e 15 mol e, desta forma, as análises serão feitas em conjunto.

A flexão próxima a 430 cm^{-1} ocorre tanto no metacaulim quanto no agregado, e permanece nas argamassas, sendo característica das ligações Si-O-Si^{256,257}. A

inflexão em 500 cm^{-1} denota também a ocorrência de ligações Si-O-Si de materiais cristalinos ²⁵⁵.

Os modos vibracionais presentes entre 400 cm^{-1} e 600 cm^{-1} podem estar ligadas a deformação da ligação Si-O-Si e Al-O-Si, sendo que aqueles entre 600 cm^{-1} e 800 cm^{-1} estão relacionados às vibrações de tensão da ligação Al-O ^{258–260}. Destaca-se que estas variações não eram visíveis no agregado C, mas sim no metacaulim, sendo que nas argamassas passam a ocorrer nesta faixa de comprimento de onda.

No agregado C foi identificada uma flexão característica em 800 cm^{-1} e no metacaulim ocorre uma inflexão em 790 cm^{-1} , sendo que tais modos vibracionais são característicos das ligações T-O-T (T pode ser Si ou Al) ^{258,262,263}. A alteração deste pico sugere a dissolução dos aluminossilicatos e incorporação de silicatos solúveis, sendo que este efeito deve estar ligado diretamente às reações do cimento Portland.

No agregado C ocorre uma inflexão em 870 cm^{-1} a qual pode ser caracterizada como estiramento simétrico de Si-O ou estiramento simétrico de T-OH (T = Si, Al) ²⁶⁵. Esta inflexão é visualizada em ambas as argamassas na mesma localização, demonstrando que não ocorreram alterações pela interação com o cimento ou alcalinidade do sistema.

É possível identificar no metacaulim e no agregado C, um pico de vibração em 1050 cm^{-1} , sendo que nas argamassas sem substituição de cimento esta inflexão é também observada em 1050 cm^{-1} . Como demonstrado na Etapa II, Etapa III e Etapa IV desta tese, a alteração destas vibrações para valores próximos a 1000 cm^{-1} denota a ocorrência de geopolimerização ^{15,254,268,269}. Neste caso, as argamassas compostas pelo agregado C e sem substituição de cimento não apresentaram reações geopoliméricas comprovadas, já que não houve alteração do comprimento de onda característico da geopolimerização. As vibrações próximas a 1000 cm^{-1} também podem estar associadas a formação de C-S-H ^{303–305}.

Já os traços com substituição de cimento pelos geopolímeros com uso de ambas as soluções alcalinas de 10 e 15 mol, apresentaram variações nestas inflexões, com valores próximos a 1000 cm^{-1} , evidenciando a ocorrência de reações alcalinas e geopolimerização. Estes resultados corroboram com os resultados das análises de DRX, em que foram identificadas várias fases cristalinas típicas da geopolimerização.

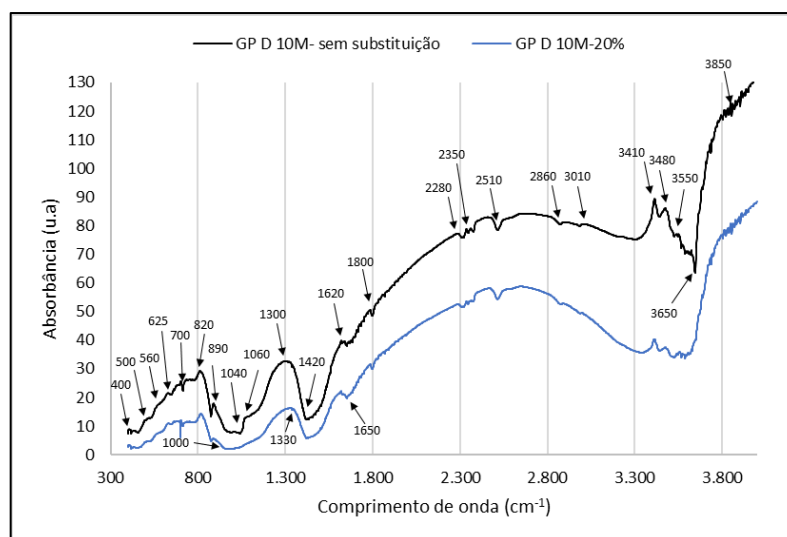
As flexões 1300 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} observadas nas argamassas são características do próprio agregado C. Os estiramentos e flexões observados em 1650

cm^{-1} 3480 cm^{-1} estão relacionadas a água adsorvida na estrutura, assim como a os estiramentos de O-H ^{258,261–265,323}.

As bandas em 2350 cm^{-1} são atribuídas ao dióxido de carbono atmosférico ^{306–309}. As bandas próximas a 2520 cm^{-1} são típicas do estiramento simétrico do grupamento C-O, também característico do carbono atmosférico ²⁶⁵. As bandas observadas em 2860 cm^{-1} foram também encontradas no agregado C, mas nos comprimentos de onda de 2840 cm^{-1} , sendo que a sua redução pode estar ligada a interação com o cimento. A partir das bandas de 3000 cm^{-1} , as vibrações são atribuídas à presença de água atmosférica ou estrutural, assim como hidroxilas O-H e H-O-H, ligadas ou não a outros compostos como silício, cálcio, alumínio etc ^{218,255–257,259–265,310,311}.

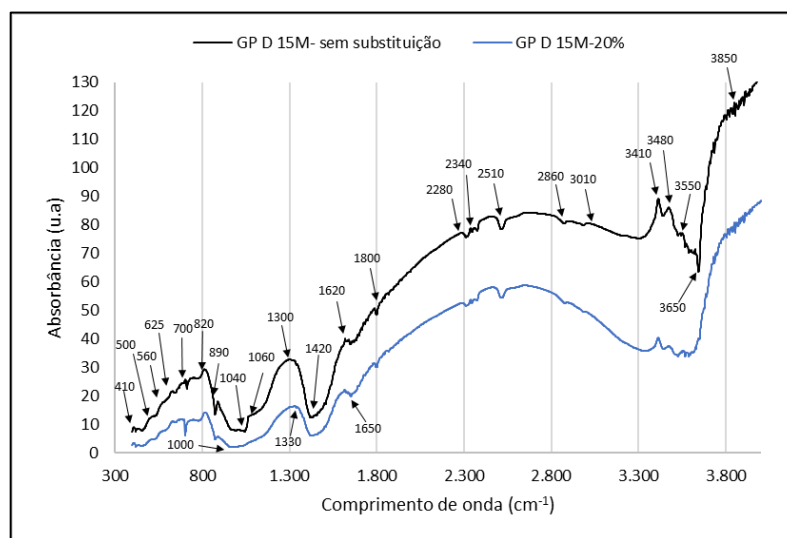
Na Figura 175 e Figura 176 estão os resultados de FTIR das argamassas compostas pelo agregado D, com substituição de cimento por metacaulim nas proporções de 0 e 20%. As figuras apresentam, respectivamente, os resultados para as argamassas com soluções ativadoras de 10 e 15 mol.

Figura 175 – Análise de FTIR das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 10 mol sem substituição de cimento por geopolímero e com 20% de substituição, em cura em água à 60 °C.



Fonte: O autor.

Figura 176 – Análise de FTIR das argamassas compostas pelo agregado D e solução ativadora de 15 mol sem substituição de cimento por geopolímero e com 20% de substituição, em cura em água à 60 °C.



Fonte: O autor.

Nas argamassas compostas pelo agregado D, foi possível identificar o mesmo comportamento das argamassas com o uso do agregado C, evidenciando que as reações passíveis de observação do FTIR são mais sensíveis ao cimento Portland e interações entre metacaulim e soluções alcalinas do que com os próprios agregados.

Foi possível observar na argamassa composta pelo agregado D e sem substituição de cimento que ocorre uma inflexão característica em 1040 cm⁻¹, sendo que no agregado D esta ocorre em 1070 cm⁻¹. Esta variação pode estar relacionada à interação do agregado com o cimento Portland, visto que por meio do DRX não foi observada a formação de fases características da geopolimerização neste traço.

Nas argamassas com substituição de cimento e em ambas as molaridades, foi possível observar uma redução no comprimento de onda desta inflexão para um valor próximo a 1000 cm⁻¹. Esta alteração no comprimento de onda é característica da ocorrência de geopolimerização e corrobora com as fases cristalinas observadas nos ensaios de DRX.

4.5.1 Conclusões parciais da Etapa V

Esta etapa foi idealizada para observar a interação dos agregados C (menos reativo) e D (reativo) em argamassas de cimento Portland com substituições parciais por geopolímeros feitos com soluções ativadoras de 10 e 15 mol. A forma de cura em

água mantida à 60 °C proporcionou a formação de produtos típicos da hidratação do cimento Portland, reações pozolânicas e formações geopoliméricas.

As argamassas foram ensaiadas ainda no estado fresco quanto ao índice de consistência médio, e os resultados demonstraram que com o aumento da proporção de metacaulim ocorrem reduções no índice de consistência médio nos compósitos feitos com ambos os agregados. Tal situação ocorre pela finura do metacaulim adicionado, o qual conseqüentemente também apresenta maior área superficial, o que faz com que a consistência das argamassas seja alterada pela maior necessidade de água de amassamento.

É importante pontuar que a molaridade da solução ativadora também influenciou na consistência das argamassas, ficando evidente que nas molaridades de 15 mol ocorreu uma redução ainda maior na consistência, se comparado com as argamassas feitas com a solução de 10 mol. Provavelmente, a maior molaridade intensificou as reações de geopolimerização e do próprio cimento Portland, tornando as argamassas mais consistentes durante as suas misturas.

Os ensaios de expansões das barras de argamassa comprovam que, para ambos os agregados e molaridades das soluções ativadoras, existe a redução das variações dimensionais das barras de argamassa com a substituição de cimento por geopolímeros.

Quanto aos ensaios de expansões das barras de argamassa compostas pelo agregado C e com uso da solução de 10 mol, é possível observar que as proporções de substituição de cimento de 5 a 15% apresentaram as menores expansões, inclusive retrações ao longo do ensaio. Já a proporção de substituição de cimento de 20% apresentou expansões superiores às demais substituições, evidenciando que a maior alcalinidade das argamassas neste caso pode ter gerado produtos expansivos, mas em proporções inferiores ao traço sem substituição de cimento.

Quanto às argamassas compostas pelo agregado C solução ativadora de 15 mol, observa-se que o traço com as menores expansões foi o de 20% de substituição de cimento, diferentemente das análises com as argamassas com solução de 10 mol. Destaca-se que os geopolímeros não seguem um padrão quanto à alteração dos traços tão assertivo como os compósitos de cimento Portland, sendo que variações de molaridade podem estar ligadas diretamente a formações de fases distintas na microestrutura dos materiais, interferindo assim nas expansões. Analisando apenas as proporções de substituição de cimento por geopolímeros de 5 a 15%, é possível

observar que as argamassas com o uso da solução ativadora de 10 mol foram capazes de reduzir as expansões de forma mais significativa nas últimas idades analisadas, ficando com valores menores que 0,02% de expansão. Tal fato pode ter ocorrido pela menor carga de álcalis presentes na matriz dos materiais estudados, gerando assim menores proporções de produtos expansivos.

Quanto às expansões das barras de argamassa compostas pelo agregado D, em ambas as análises com as soluções distintas de 10 e 15 mol, foi possível identificar que a substituição de cimento por metacaulim de 5% foi a que apresentou as menores expansões, inclusive com a presença de retrações e valores próximos a 0% de expansão. Tal fato denota que, para este agregado nos traços específicos e condições de cura estudadas, a ocorrência de RAA foi totalmente controlada no período estudado. Na Etapa IV em que foi procedida a substituição de cimento por metacaulim e cura em água à 60 °C, as argamassas com 5% de substituição de cimento apresentaram expansões entre 0,08 e 0,06%, denotando que ocorreu a alteração da microestrutura destas argamassas e que influenciaram nas variações dimensionais das argamassas.

De forma geral, as análises das expansões das barras compostas pelo agregado D denotam que a própria reatividade do agregado deve ter atuado nas reações de geopolimerização ou com o próprio cimento Portland, visto que a redução das expansões foi mais acentuada do que nas argamassas compostas pelo agregado C. Além disso, a geopolimerização pode ter atuado como agente de controle da RAA, o que é uma conclusão importante deste trabalho e uma das hipóteses abordadas nos objetivos.

As resistências mecânicas para as argamassas compostas por ambos os agregados evidenciam a ocorrência de reações pozolânicas pela interação do cimento Portland com o metacaulim, assim como a formação de geopolímeros na matriz das argamassas. As absorções evidenciaram que os aumentos de resistências podem estar ligados a matrizes mais densas e menos porosas.

Em todos os traços feitos com o agregado D, foi possível identificar uma queda inicial das resistências com a substituição do cimento por geopolímeros. Estas quedas puderam ser atribuídas à menor proporção de cimento e à incapacidade das reações pozolânicas e geopoliméricas agregarem resistências significativas nas matrizes. Além disso, as quedas das resistências evidenciaram que a formação de etringita,

portlandita e fases geopoliméricas cristalinas podem afetar negativamente as resistências, assim como aumentar as absorções.

Com o aumento da proporção de substituição de cimento, foram identificados aumentos significativos nas resistências mecânicas, com exceção do traço composto pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol. Estes aumentos se mostraram intimamente ligados à formação de geopolímeros amorfos, os quais apresentam estrutura mais densa. As mesmas formações geopoliméricas foram identificadas na Etapa II deste trabalho, melhorando sobremaneira as resistências observadas.

Os ensaios de DRX das argamassas com ambos os agregados e com soluções de 10 e 15 mol demonstraram a formação de fases típicas do cimento Portland, como portlandita e etringita, assim como fases características de materiais geopoliméricos como as zeólitas nos traços com 20% de substituição de cimento por geopolímeros. A ocorrência de fases geopoliméricas foi observada em todos os traços com substituição de cimento por geopolímeros, mas se intensificaram nas argamassas compostas pelo agregado D. Tal fato evidencia que a reatividade do agregado e sua capacidade maior de solubilização e formação de géis típicos da RAA podem contribuir para a formação de geopolímeros e cristais zeolíticos.

Foi possível identificar ainda pelas análises de DRX que, nas argamassas da presente Etapa V, ocorreram muito mais fases típicas da geopolimerização, comparando-se com as etapas III e IV onde foram feitas substituições de cimento por metacaulim. Este fato denota que o aumento da alcalinidade no momento da mistura das argamassas intensifica a capacidade das reações geopoliméricas ocorrerem.

Quanto às análises de FTIR, foi possível identificar que ocorreu geopolimerização das apenas nas argamassas com substituição de cimento por geopolímeros na proporção de 20%. Tal fato foi comprovado pela redução das inflexões características do metacaulim e agregados em 1050 cm^{-1} para valores próximos a 1000 cm^{-1} .

Quanto às análises de MEV e EDS das argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 10 mol, foi possível identificar a formação de uma matriz formada principalmente por C-S-H e etringita. Com o aumento das proporções de substituição de cimento, foi possível observar a intensificação de fases como etringita e portlandita, assim como cristais zeolíticos cúbicos, lamelares e esféricos. Tais formações podem estar diretamente ligadas à redução das resistências.

Nas argamassas compostas pelo agregado C e solução ativadora de 15 mol, assim como nas argamassas compostas pelo agregado D e soluções ativadoras de 10 e 15 mol, foi possível correlacionar as quedas de resistências com formações mais intensas de cristais de etringita, portlandita ou zeólitas cristalinas. Já os aumentos de resistências ocorreram pela formação de uma matriz densa de geopolímeros amorfos. Essas formações geopoliméricas foram observadas também nos geopolímeros confeccionados na Etapa II desta tese.

A hipótese fundamental desta tese foi comprovada, mostrando que a geopolimerização em matrizes de argamassas de cimento Portland pode reduzir os efeitos da RAA, conforme observado nos ensaios de expansões. Além disso, a geopolimerização agregou resistências mecânicas e diminuiu as absorções. Esse efeito foi ainda mais evidenciado no agregado reativo, indicando que os produtos solubilizados destes podem contribuir para a formação de geopolímeros.

5 CONCLUSÃO FINAL

Como já apontado nas conclusões parciais das diferentes etapas deste trabalho, destacamos como conclusão final da pesquisa o seguinte:

- Pelas análises químicas, físicas e microestruturais dos agregados dos Campos Gerais, foi possível concluir que existem materiais reativos na região de estudo. O agregado D foi o mais reativo e o agregado C o menos reativo, sendo estes usados no decorrer da pesquisa.
- A temperatura de cura influencia significativamente nas resistências mecânicas dos geopolímeros. A presença de silicatos livres insuficientes influencia negativamente a geopolimerização, mesmo em argamassas compostas por agregados reativos, resultando em baixas resistências. O excesso de alcalinidade em geopolímeros pode promover a exsudação de álcalis nas superfícies das pastas ou argamassas.
- Pastas e argamassas geopoliméricas formadas apenas com metacaulim e hidróxido de sódio apresentaram baixas resistências mecânicas pelas metodologias empregadas na presente pesquisa. A adição de silicato de sódio em pastas geopoliméricas pode contribuir de forma expressiva no ganho de resistências mecânicas.
- Nas argamassas geopoliméricas, a análise por difração de raios-X (DRX) confirmou a geopolimerização, identificando fases zeólitas, berlinita, kaliophilita, antigorita, anortita, boggsita, estilbita, tobermorita e melilita. As análises por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) também demonstraram a ocorrência da geopolimerização, com transições dos picos característicos do metacaulim para os geopolímeros de 620 cm^{-1} para 650 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} para 1010 cm^{-1} e 790 cm^{-1} para 820 cm^{-1} .
- Ficou comprovado que com o aumento das substituições de cimento ocorre gradativamente a redução do índice de consistência médio das argamassas. Tal situação ocorre devido a finura do metacaulim, o qual consequentemente também apresenta maior área superficial, fazendo com que a consistência das argamassas seja alterada pela maior necessidade de água de amassamento. Na etapa IV, foi possível observar ainda que com o aumento da alcalinidade dos geopolímeros ocorreu

uma intensificação nas reduções no índice de consistência médio das argamassas, devido a intensificação das reações de geopolimerização.

- Quanto à variação dimensional das barras de argamassa, nas etapas III e IV constatou-se que com o aumento da substituição de cimento por metacaulim ocorreu uma redução gradual das expansões. Este efeito ocorre pela redução da carga alcalina devido à quantidade menor de cimento, reações pozolânicas, assim como à geração de fases características da geopolimerização.
- Quanto aos ensaios acelerados de barras de argamassa da Etapa V, eles confirmam que, de forma geral, a substituição de cimento por geopolímeros reduz as variações dimensionais, independentemente dos agregados e molaridades das soluções ativadoras. As análises das variações dimensionais das barras compostas pelo agregado D denotam que a própria reatividade do agregado deve ter atuado nas reações de geopolimerização, visto que a redução das expansões foi mais acentuada do que nas argamassas compostas pelo agregado C.
- De forma geral, nas etapas III a V, foi possível observar que quedas de resistência estão diretamente ligadas a aumentos de absorção e vice-versa. As variações de resistência e absorção estão diretamente ligadas aos efeitos da pozolanidade do metacaulim, assim como à formação de produtos geopoliméricos, como as zeólitas ou matrizes amorfas de geopolímeros. A formação de hidróxido de cálcio e etringita também contribuíram para estes efeitos de reduções e aumento de absorção e resistências, sendo que sua formação está provavelmente ligada à redução do pH devido à RAA ou geopolimerização.
- As análises de MEV evidenciaram a ocorrência de fases típicas da geopolimerização nas argamassas curadas em solução de NaOH, mesmo sem substituição de cimento. Desta forma, fica evidente que a alcalinidade do sistema é fator preponderante para a ocorrência de fases geopoliméricas. Os agregados e suas fases reativas podem contribuir para estas formações.
- A geopolimerização em argamassas de cimento Portland pode ser confirmada pela identificação por meio de DRX de cristais de zeólitas, nefelina, anortita, kaliophilita, boggsita, entre outros. Os resultados das análises de FTIR das argamassas também podem indicar a geopolimerização quando ocorre a alteração de estiramento vibracional associado aos picos característicos próximos a 1000 cm^{-1} .

- A ocorrência de fases geopoliméricas foi observada em todos os traços com substituição de cimento por geopolímeros, mas se intensificaram nas argamassas compostas pelo agregado D. Tal fato evidencia a reatividade do agregado e sua capacidade maior de solubilização e formação de géis típicos da RAA, podendo estes também contribuir para a formação de geopolímeros e cristais zeolíticos. Quanto às análises de FTIR, constatou-se que as argamassas com substituição de cimento por geopolímeros de 10 e 15 mol e com ambos os agregados, apresentaram geopolymerização pela redução das inflexões características do metacaulim e agregados em 1050 cm^{-1} para valores próximos a 1000 cm^{-1} .
- De forma geral, fica evidente que a cura em solução de hidróxido de sódio foi capaz de formar produtos geopoliméricos nas argamassas. Como as reações pozolânicas levam certo tempo para se desenvolver, o metacaulim disposto na matriz pode ficar disponível para reagir com o ambiente altamente alcalino, disponibilizando silicatos e aluminatos solubilizados nas argamassas. A disponibilidade de silicatos e aluminatos solubilizados é a premissa para a formação de materiais geopoliméricos.
- A inserção de produtos altamente alcalinos como o silicato de sódio e hidróxido de sódio em argamassas com agregados com potencial reatividade, em uma análise preliminar, poderia concluir que eles intensificariam as reações alcalinas junto aos agregados. No entanto, o aumento da alcalinidade proporcionou um efeito contrário, inclusive com reduções nas expansões das argamassas. Este fato evidencia que as reações de geopolymerização na matriz de produtos à base de cimento Portland podem ocorrer de forma satisfatória, contribuindo sobremaneira inclusive nas resistências mecânicas.
- A cristalinidade dos geopolímeros pode influenciar negativamente as resistências mecânicas, sendo que estruturas geopoliméricas amorfas geraram maiores resistências nos produtos formados, conforme observado na Etapa II. Na Etapa V, a formação em grande escala de zeólitas contribuiu para as reduções de resistências mecânicas também em argamassas de cimento Portland, gerando o efeito contrário ao esperado das reações pozolânicas. Pode-se comparar o efeito da cristalinidade dos geopolímeros à formação dos cristais de portlandita e etringita nas matrizes de cimento Portland, em detrimento da formação de C-S-H, por exemplo.
- A formação de geopolímeros amorfos em argamassas de cimento Portland é possível, conforme evidenciado na Etapa V pelas análises de MEV, DRX e FTIR. A

formação de geopolímeros gera a redução das expansões dos compósitos assim como aumentos significativos de resistências mecânicas. Quanto a isso, destaca-se que os geopolímeros não seguem um padrão definido para formulação de traços, como a Lei de Abrams para materiais à base de cimento Portland, sendo que os geopolímeros são fracionados de forma empírica, mesmo utilizando-se metodologias de proporções entre ativadores e precursores.

- Por fim, destaca-se que esta pesquisa apresenta um importante avanço quanto à análise da reatividade de agregados e a redução dos efeitos deletérios da RAA pelo uso de adições pozolânicas, respondendo as hipóteses apresentadas nos objetivos iniciais. Ficou comprovado que o metacaulim formou geopolímeros amorfos e cristalinos por álcali-ativação, como as zeólitas, na matriz de argamassas de cimento Portland. Tais conclusões possibilitam o estudo de outros materiais pozolânicos, assim como outras formulações de geopolímeros, visando à elaboração de uma metodologia definida para a formação de geopolímeros em produtos à base de cimento Portland.

6 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Pelos resultados obtidos e análises apresentadas na presente tese, acredita-se que outras linhas de pesquisa podem ser seguidas, visando o aprofundamento do conhecimento acerca do uso da geopolimerização no tratamento da RAA em compósitos baseados em cimento Portland.

Como trabalhos futuros, sugere-se que outras formulações de cimentos álcali-ativados sejam estudadas, inclusive com alta porcentagem de cálcio. Como os traços geopoliméricos são obtidos geralmente de forma empírica, estes estudos podem trazer um melhor entendimento quanto a interação do cimento Portland e cimentos álcali-ativados.

Embora o metacaulim tenha mostrado um impacto significativo na formação de geopolímeros e no controle da reação álcali-agregado (RAA), outros materiais pozolânicos podem ter efeitos diferentes. Estudos futuros poderiam investigar o uso de diferentes tipos de pozolanas, como cinzas volantes, escória de alto-forno ou cinzas de biomassa, e suas interações com os agregados reativos. A comparação desses materiais poderia fornecer insights adicionais sobre como otimizar a formulação de argamassas para minimizar a expansão e melhorar a resistência mecânica.

A pesquisa revelou que a adição de silicato de sódio pode melhorar as resistências mecânicas das pastas e argamassas geopoliméricas. Trabalhos futuros podem explorar diferentes proporções de silicato de sódio e outros ativadores, como carbonatos ou hidróxidos de diferentes metais alcalinos, para entender melhor como essas variáveis influenciam a formação e as propriedades dos geopolímeros.

A temperatura de cura foi identificada como um fator crítico para a resistência dos geopolímeros. Estudos futuros poderiam investigar como diferentes condições ambientais, como umidade relativa, temperatura e exposição a ciclos de congelamento-descongelamento, afetam a geopolimerização e a durabilidade das argamassas. Isso poderia fornecer dados mais robustos para a aplicação prática dos geopolímeros em diversas regiões e climas.

A realização de testes de longo prazo em ambientes reais é crucial para validar os resultados laboratoriais. Trabalhos futuros podem incluir estudos de campo para avaliar a durabilidade das argamassas geopoliméricas sob condições reais de exposição, incluindo resistência a agentes agressivos como sulfatos e cloretos.

Foi observado que a cristalinidade dos geopolímeros pode influenciar negativamente as resistências mecânicas. Investigações adicionais podem focar na otimização da estrutura e cristalinidade dos geopolímeros para encontrar um equilíbrio que maximize as propriedades desejáveis, como resistência mecânica e estabilidade dimensional.

Além da ativação com NaOH, outros métodos de ativação, como a utilização de soluções de ativadores líquidos de baixo custo ou a combinação de diferentes tipos de ativadores, poderiam ser estudados para potencializar a formação de geopolímeros e otimizar suas propriedades.

Para entender melhor o comportamento dos geopolímeros em relação a diferentes tipos de agregados, seria interessante realizar estudos similares com agregados reativos provenientes de outras regiões além dos Campos Gerais. Isso poderia ajudar a identificar padrões e variáveis universais que afetam a interação entre agregados e geopolímeros.

Considerando os potenciais benefícios ambientais dos geopolímeros, estudos futuros poderiam avaliar os impactos ambientais e econômicos da substituição de cimento Portland por geopolímeros, incluindo a redução das emissões de CO₂ e os custos associados à produção e aplicação dessas argamassas.

REFERÊNCIAS

1. MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto - Estrutura, Propriedades e Materiais**. 2. Ed. São Paulo: Editora PINI, 2008.
2. RAJABIPOUR, F. *et al.* Alkali-silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps. **Cement and Concrete Research**, v. 76, p. 130–146, 9 jul. 2015.
3. SALIM, M. U.; MOSABERPANAH, M. A. The mechanism of alkali-aggregate reaction in concrete/mortar and its mitigation by using geopolymer materials and mineral admixtures: a comprehensive review. **European Journal of Environmental and Civil Engineering**, v. 26, n. 14, p. 6766–6806. 2022.
4. ABID, S.; DESMETTRE, C.; CHARRON, J. P. Containment of internal expansion caused by alkali-aggregate reaction with ultra-high performance fiber reinforced concrete. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 56, n. 2, p. 1–16, 1 mar. 2023.
5. YANG, S.; POON, C. S.; CUI, H. Alkali-silica reactivity of lightweight aggregates in alkali-activated slag cement and ordinary Portland cement systems. **Journal of Cleaner Production**, v. 390, p. 136187, 1 mar. 2023b.
6. FTIMA, M. BEN; YILDIZ, E. Failure Mechanisms and Rehabilitation Scenarios for Concrete Hydroelectric Facilities Affected by Alkali–Aggregate Reaction. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 17, n. 1, p. 1–17, 1 dez. 2023.
7. RAJABIPOUR, F. *et al.* Alkali-silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps. **Cement and Concrete Research**, v. 76, p. 130–146, 9 jul. 2015.
8. FURNAS, E. DE. **Concretos: Massa, Estrutural, Projetado e Compactado Com Rolo**. 1. Ed. São Paulo: PINI, 1997.
9. HASPARYK, N. P. **Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.
10. SNYDER, K. A.; LEW, H. S. Alkali-silica reaction degradation of nuclear power plant concrete structures: A Scoping Stud. **National Institute of Standards and Technology (NIST)**. 2013.
11. PAN, J. *et al.* Influence of coarse aggregate size on deterioration of concrete affected by alkali-aggregate reaction. **Construction and Building Materials**, v. 329, p. 127228, 25 abr. 2022.
12. LACOMBE, C. *et al.* Creep of concrete during Alkali-Aggregates Reaction. **Construction and Building Materials**, v. 336, p. 127355, 20 jun. 2022.
13. CHENG, H. *et al.* Study on Analysis Method and Control Index for Deformation of Super-High Arch Dam Suffering Alkali-Aggregate Reaction. **Water**, Vol. 15, Pag. 1399, v. 15, n. 7. 2023.

14. FORADADA, J. S. **Envejecimiento de presas por reacciones expansivas en hormigón**. 2025. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universitat Politècnica de Catalunya, Catalunya, 2005.
15. DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry and Applications**, 5. Ed. França: Geopolymer Institute, 2008.
16. DAVIDOVITS, J. Properties of Geopolymer Cements. **First International Conference on Alkaline Cements and Concretes**, p. 131–149, 1994.
17. DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Ceramic-like inorganic polymers. **Journal of Ceramic Science and Technology**, p. 8–11, 2017.
18. DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry and Applications**, 2. Ed. França: Geopolymer Institute, 2008.
19. MAHMOOD, A. H.; FOSTER, S. J.; CASTEL, A. Development of high-density geopolymer concrete with steel furnace slag aggregate for coastal protection structures. **Construction and Building Materials**, v. 248, p. 118681, 10 jul. 2020a.
20. HUTAGI, A.; KHADIRANAIKAR, R. B.; ZENDE, A. A. Behavior of geopolymer concrete under cyclic loading. **Construction and Building Materials**, v. 246, p. 118430, 20 jun. 2020.
21. SUMANTH KUMAR, B.; SEN, A.; RAMA SESHU, D. Shear Strength of Fly Ash and GGBS Based Geopolymer Concrete. **Springer**, p. 105 –117. 2020.
22. XU, Z.; HANŽIČ, L.; KARLOVŠEK, J. Toughness of Polypropylene Fibre-Reinforced Sprayed Geopolymer Concrete. **Springer**, 2020. v. 37p. 477– 485. 2020.
23. MAHMOOD, A. H.; FOSTER, S. J.; CASTEL, A. Development of high-density geopolymer concrete with steel furnace slag aggregate for coastal protection structures. **Construction and Building Materials**, v. 248, p. 118681, 10 jul. 2020b.
24. MESGARI, S.; AKBARNEZHAD, A.; XIAO, J. Z. Recycled geopolymer aggregates as coarse aggregates for Portland cement concrete and geopolymer concrete: Effects on mechanical properties. **Construction and Building Materials**, v. 236, p. 117571, 10 mar. 2020.
25. DAVIDOVITS, J. Geopolymers - Inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, n. 8, p. 1633–1656, ago. 1991.
26. SHI, C.; JIMÉNEZ, A. F.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41.7, p. 750-763. 2011.
27. AKHTAR, N. *et al.* Ecological footprint and economic assessment of conventional and geopolymer concrete for sustainable construction. **Journal of Cleaner Production**, v. 380, p. 134910, 20 dez. 2022.
28. ILCAN, H. *et al.* Rheological property and extrudability performance assessment of construction and demolition waste-based geopolymer mortars with varied testing protocols. **Cement and Concrete Composites**, v. 136, p. 104891, 1 fev. 2023.
29. KHAN, S. A. *et al.* Energy-environmental performance assessment and cleaner energy solutions for a novel Construction and Demolition Waste-based geopolymer binder production process. **Energy Reports**, v. 8, p. 14464–14475, 1 nov. 2022.

30. SHEN, J. *et al.* Prediction of compressive strength of alkali-activated construction demolition waste geopolymers using ensemble machine learning. **Construction and Building Materials**, v. 360, p. 129600, 19 dez. 2022.
31. ALMUTAIRI, A. L. *et al.* Potential applications of geopolymer concrete in construction: A review. **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, p. e00733, 1 dez. 2021.
32. SYNERGETIC, M. *et al.* Synergetic Mechanism of Multiple Industrial Solid Waste-Based Geopolymer Binder for Soil Stabilization: Optimization Using D-Optimal Mixture Design. **Processes**, v. 12, n. 3, p. 436, 21 fev. 2024.
33. GAURAV, G. *et al.* A comprehensive review on fly ash-based geopolymer: a pathway for sustainable future. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, v. 13, n. 1, p. 100–144, 2024.
34. KAYA-ÖZKIPER, K.; UZUN, A.; SOYER-UZUN, S. Boosting methylene blue adsorption capacity of an industrial waste-based geopolymer by depositing graphitic carbon nitride onto its surface: Towards sustainable materials for wastewater treatment. **Chemical Engineering Science**, v. 284, p. 119398, 5 fev. 2024.
35. RAZA, M. H.; KHAN, M.; ZHONG, R. Y. Strength, porosity and life cycle analysis of geopolymer and hybrid cement mortars for sustainable construction. **Science of The Total Environment**, v. 907, p. 167839, 10 jan. 2024.
36. SINGH, B. K.; KUMAR, R.; SENGUPTA, S. Industrial Production of Fly Ash and Sand-Based Geopolymer Bricks Using Different Molarity of NaOH Solution, and Assessment of their Mechanical and Durability Properties. **Iranian Journal of Science and Technology - Transactions of Civil Engineering**, v. 48, n. 1, p. 61–79, 1 fev. 2024.
37. GOMIDES, M. DE J. **Investigação de agregados contendo sulfetos e seus efeitos sobre a durabilidade do concreto**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
38. CHATTERJI, S. Chemistry of alkali-silica reaction and testing of aggregates. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 7–8, p. 788–795, 1 ago. 2005.
39. DENT GLASSER, L. S.; KATAOKA, N. Some observations on the rapid chemical test for potentially reactive aggregate. **Cement and Concrete Research**, v. 11, n. 2, p. 191–196, 1 mar. 1981b.
40. DŽIDIĆ, S.; BIDŽEVIĆ, I. Spalling of concrete caused by ASR-a review. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 1298, 2023.
41. GARCIA-DIAZ, E. *et al.* Mechanism of damage for the alkali-silica reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 2, p. 395–400, 1 fev. 2006.
42. GLASSER, L. S. D. Osmotic pressure and the swelling of gels. **Cement and Concrete Research**, v. 9, n. 4, p. 515–517, 1 jul. 1979.
43. HOBBS, D. W. Structural effects and implications and repair. Alkali-Silica Reaction in Concrete. **Thomas Telford Publishing**. Londres, p. 73–87. 1998.

44. KURTIS, K. E.; MONTEIRO, P. J. M. Chemical additives to control expansion of alkali-silica reaction gel: Proposed mechanisms of control. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 9, p. 2027–2036, 1 maio 2003.
45. OLAJIDE, O. D.; NOKKEN, M. R.; SANCHEZ, L. F. M. Alkali–Silica Reactions: Literature Review on the Influence of Moisture and Temperature and the Knowledge Gap. **Materials**, v. 17, n. 1, p. 10, 19 dez. 2023.
46. ROMA, R. F. ; *et al.* Chemical and Creep Models Applied to Concrete Damaged by Alkali–Silica Reactions. **Buildings**, v. 13, n. 10, p. 2575, 12 out. 2023.
47. VALDUGA, L.; PAULON, V. A. Reação álcali-agregado: mapeamento de agregados reativos do estado de São Paulo. **46º Congresso Brasileiro do Concreto**, v. 1, p. 143- 152., 2004.
48. WANG, Y. *et al.* Failure criteria and microstructure evolution mechanism of the alkali-silica reaction of concrete. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 62, n. 1, 1 jan. 2023.
49. SINHA, A.; WEI, J. Phase evolution and mechanical-hydroscopic properties of alkali-silica reaction gels modified by magnesium nitrate. **Cement and Concrete Composites**, v. 144, p. 105283, 1 nov. 2023.
50. MIZUMOTO, C. **Investigação da Reação Álcali-Agregado (RAA) em Testemunhos de Concreto e Agregados Constituintes**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual Paulista, 2009.
51. CHEN, Y. *et al.* Research on alkali-carbonate reaction (ACR) and damage of freeze-thaw for pure dolomite as concrete coarse aggregate. **Research Square**. 14 fev. 2024.
52. PATHIRAGE, M. *et al.* Confinement and alkali-silica reaction in concrete: Review and numerical investigation. **International Journal of Solids and Structures**, v. 277–278, p. 112341, 15 ago. 2023.
53. THOMAS, M. D. A.; FOURNIER, B.; FOLLIARD, K. J. **Alkali-aggregate reactivity (AAR) facts book**. Washington: Federal Highway Administration, 2013.
54. FARIAS, M. M. **Caracterização da reatividade de agregados dos Campos Gerais do estado do Paraná**. 2019. Monografia (Graduação em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2019.
55. BALACHANDRAN, C. *et al.* Alkali -silica reaction and its dynamic relationship with cement pore solution in highly reactive systems. **Construction and Building Materials**, v. 362, p. 129702, 2 jan. 2023.
56. HASPARYK, N. P. **Investigação dos Mecanismos da Reação Álcali-Agregado – Efeito da Cinza de Casca de Arroz e da Sílica Ativa**. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 1999.
57. JOO, H. E.; TAKAHASHI, Y. Analytical and experimental studies on alkali-silica reaction mechanism: Aggregate cracking and chemical composition change of gel. **Cement and Concrete Composites**, v. 139, p. 105003, 1 maio 2023.

58. KAEFER, L. *et al.* Evaluation of the Alkali-Aggregate Reaction Mitigation Potential of Alkali-Activated Fly Ash-Based Matrices Containing Different Reactive Aggregates. **Key Engineering Materials**, v. 948, p. 117–128, 2023.
59. LEEMANN, A.; SANCHEZ, L. Internal alkali transport in recycling concrete and its impact on alkali-silica reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 174, p. 107334, 1 dez. 2023.
60. MA, P. *et al.* Effect of type and quantity of inherent alkali cations on alkali-silica reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 173, p. 107293, 1 nov. 2023.
61. PRISZKULNIK, S. **Inspeção e diagnóstico de estruturas de concreto afetadas pelas reações cimento-agregado. 2.ed.** São Paulo: IBRACON, 2005.
62. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C150/C150M. Especificação padrão para Cimento Portland.** West Conshohocken: ASTM, 2018a.
63. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697 - Cimento Portland - Requisitos.** São Paulo: ABNT, 2018.
64. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7389-2: Agregados - Análise petrográfica de agregado para concreto.** São Paulo: ABNT, 2009a.
65. PEREIRA, E. **Investigação e monitoramento do ataque por sulfatos de origem interna em concretos nas primeiras idades.** 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Paraná, 2015.
66. PAN, J. W. *et al.* Modeling of alkali-silica reaction in concrete: A review *Frontiers of Structural and Civil Engineering*. **Springer**, v. 6, p. 1-18, 2012.
67. POOLE, A. B. **Introduction to alkali-aggregate reaction in concrete. The alkali-silica reaction in concrete. 1. Ed.** Glasgow: CRC Press, 1992.
68. POYET, S. *et al.* Influence of Water on Alkali-Silica Reaction: Experimental Study and Numerical Simulations. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 18, n. 4, p. 588–596, ago. 2006.
69. STEFFENS, A.; LI, K.; COUSSY, O. Aging Approach to Water Effect on Alkali–Silica Reaction Degradation of Structures. **Journal of Engineering Mechanics**, v. 129, n. 1, p. 50–59, jan. 2003.
70. GAO, X. *et al.* Alkali-silica reaction of high-magnesium nickel slag fine aggregate in alkali-activated ground granulated blast-furnace slag mortar. **Construction and Building Materials**, v. 406, p. 133374, 24 nov. 2023.
71. NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto.** 5. ed. Rio de Janeiro: Bookman Editora, 2016.
72. MARAGHECHI, H. **Development and assessment of alkali activated recycled glass-based concretes for civil infrastructure. 1. Ed.** Pennsylvania: The Pennsylvania State University, 2014.
73. ASLANI, F. *et al.* Development of prediction models for evaluation of alkali-silica reaction in concrete. **Case Studies in Construction Materials**, v. 19, p. e02465, 1 dez. 2023.

74. CHATTERJI, S. The role of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the breakdown of Portland cement concrete due to alkali-silica reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 9, n. 2, p. 185–188, 1979.
75. KIM, T.; OLEK, J.; JEONG, H. G. Alkali-silica reaction: Kinetics of chemistry of pore solution and calcium hydroxide content in cementitious system. **Cement and Concrete Research**, v. 71, p. 36–45, 1 maio 2015.
76. LIU, M. *et al.* Effect of silicate modulus and alkali content on the microstructure and macroscopic properties of alkali-activated recycled powder mortar. **Construction and Building Materials**, v. 397, p. 132365, 15 set. 2023.
77. SUN, L. *et al.* Chemo-Mechanical Model for the Expansion of Concrete Due to Alkali Silica Reaction. **Applied Sciences**, v. 10, n. 11, p. 3807, 30 maio 2020.
78. BÉRUBÉ, M. A. *et al.* Laboratory assessment of alkali contribution by aggregates to concrete and application to concrete structures affected by alkali-silica reactivity. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 8, p. 1215–1227, 1 ago. 2002.
79. DUCHESNE, J.; FOURNIER, B. Deterioration of Concrete by the Oxidation of Sulphide Minerals in the Aggregate. **Cement and Concrete Research**, v. 18, p. 723–730, 1988.
80. ULM, F.-J. *et al.* Thermo-Chemo-Mechanics of ASR Expansion in Concrete Structures. **Journal of Engineering Mechanics**, v. 126, n. 3, p. 233–242, 1 mar. 2000.
81. JAWED, I.; SKALNY, J. Alkalies in cement: A review I. Forms of Alkalies and their effect on clinker formation. **Cement and Concrete Research**, 1 nov. 1977.
82. MACENA, D. M. DE; ARANTES, E.; ALBUQUERQUE, A. C. DE. Estudo de agregados graúdos empregados em concreto nas cidades de Cuiabá e Rondonópolis-MT. 1. ed. Cuiabá: Científica Digital, 2023.
83. MACIOSKI, G. *et al.* Reações expansivas em barragens de concreto causadas por questões relacionadas com os agregados. **Concreto & Construções**, v. 109, n. 109, p. 56–62, 30 mar. 2023.
84. FANIJO, E. O.; KOLAWOLE, J. T.; ALMAKRAB, A. Alkali-silica reaction (ASR) in concrete structures: Mechanisms, effects and evaluation test methods adopted in the United States. **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, p. e00563, 1 dez. 2021.
85. PONCE, J. M.; BATIC, O. R. Different manifestations of the alkali-silica reaction in concrete according to the reaction kinetics of the reactive aggregate. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 6, p. 1148–1156, 1 jun. 2006.
86. CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais : Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
87. GARCÍA DEL AMO, D.; CALVO PÉREZ, B. Diagnosis of the alkali-silica reactivity potential by means of digital image analysis of aggregate thin sections. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 10, p. 1449–1454, 1 out. 2001.
88. GOGTE, B. S. An evaluation of some common Indian rocks with special reference to alkali-aggregate reactions. **Engineering Geology**, v. 7, n. 2, p. 135–153, 1 out. 1973.

89. ŠŤASTNÁ, A. *et al.* Factors affecting alkali-reactivity of quartz-rich metamorphic rocks: Qualitative vs. quantitative microscopy. **Engineering Geology**, v. 187, p. 1–9, 7 mar. 2015.
90. VACHER, M. **Lithium mitigation for Alkali-Silica Reaction into Concrete Structures**. Paris: Université Paris-Saclay, 2021.
91. HOU, X.; STRUBLE, L. J.; KIRKPATRICK, R. J. Formation of ASR gel and the roles of C-S-H and portlandite. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1683–1696, 1 set. 2004.
92. KOBAYASHI, M.; TAKAHASHI, K.; KAWABATA, Y. Deterioration of Cement-Based Materials in Low-Temperature Seawater. **Materials**, v. 16, n. 15, p. 5278, 27 jul. 2023.
93. TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2. ed. ed. London: Thomas Telford, 1997.
94. COUTO, T. A. **Reação álcali-agregado: estudo do fenômeno em rochas silicosas**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2008.
95. SZYDLOSKI, E. C. **Estudo do potencial do cimento supersulfatado na mitigação da reação álcali agregado pelo método acelerado das barras de argamassa**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2021.
96. WANG, H.; GILLOTT, J. E. Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxide. **Cement and Concrete Research**, v. 21, n. 4, p. 647–654, 1 jul. 1991.
97. POWERS, T. C.; STEINOUR, H. H. An Interpretation of Some Published Researches on the Alkali-Aggregate Reaction Part 1-The Chemical Reactions and Mechanism of Expansion. **ACI Journal Proceedings**, v. 51, n. 2, p. 497–516, 1 fev. 1955.
98. DRON, R.; BRIVOT, F. Thermodynamic and kinetic approach to the alkali-silica reaction. Part 1: Concepts. **Cement and Concrete Research**, v. 22, n. 5, p. 941–948, 1 set. 1992.
99. JOOSS, M. Leaching of concrete under thermal influence temperaturabhängigkeit der auslaugung von beton la relation entre la temperature et la lixivation. **Otto-Graf-Journal**. 2001.
100. LOPES, L. E. **Modelagem Mecânica e Numérica da Reação Álcali Agregado com Aplicação a Barragens de Concreto**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
101. GLASSER, F. P. **Chemistry of the alkali-aggregate reaction. The alkali-silica reaction in concrete**. 1. Ed. Glasgow: CRC Press, 1992.
102. NETO, G. B. Uma discussão sobre a reação álcali-agregado (RAA), seu mecanismo e os fatores que a influenciam. **Anais do IX Congresso Internacional sobre Patologia e Recuperação de Estruturas**, 2013.

- 103 . AARDT, J. H. P. VAN; VISSER, S. Calcium hydroxide attack on feldspars and clays: Possible relevance to Cement-aggregate reactions. **Cement and Concrete Research**, v. 7, n. 6, p. 643–648, 1 nov. 1977.
104. DROLET, CÉDRIC; DUCHESNE, J.; FOURNIER, B. Validation of the alkali contribution by aggregates to the concrete pore solution. **Cement and Concrete Research**, v. 98, p. 10–23, 1 ago. 2017.
- 105 . DROLET, C.; DUCHESNE, J.; FOURNIER, B. Effect of alkali release by aggregates on alkali-silica reaction. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 263–276, 30 dez. 2017.
- 106 . DAVIDOVITS, P. J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications . Market Trends and Potential Breakthroughs . **Geopolymer 2002 Conference**, p. 1–16, 2002.
107. DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Cement**. 1. ed. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2013.
- 108 . DUXSON, P. *et al.* Geopolymer technology: The current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2917–2933, maio 2007.
- 109 . LIMA JUNIOR, L. C. M. DE. **O uso do vidro reciclado como precursor de sistemas cimentantes geopoliméricos**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.
- 110 . WANG, Z. *et al.* Dynamic mechanical properties of carbon fiber reinforced geopolymer concrete at different ages. **Ceramics International**, v. 49, n. 1, p. 834–846, jan. 2023.
- 111 . MORADIKHOU, A. B.; SAFEHIAN, M.; GOLAFSHANI, E. M. High-strength geopolymer concrete based on coal washing waste. **Construction and Building Materials**, v. 362, p. 129675, 2 jan. 2023.
- 112 . FALAHATKAR GASHTI, M.; HOSEIN GHASEMZADEH MOUSAVINEJAD, S.; JALAL KHALEGHI, S. Evaluation of gamma and neutron radiation shielding properties of the GGBFS based geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 367, p. 130308, 27 fev. 2023.
- 113 . LIU, X. *et al.* Development of new material for geopolymer lightweight cellular concrete and its cementing mechanism. **Construction and Building Materials**, v. 367, p. 130253, 27 fev. 2023.
- 114 . AL-NOAIMAT, Y. A. *et al.* A review of 3D printing low-carbon concrete with one-part geopolymer: Engineering, environmental and economic feasibility. **Case Studies in Construction Materials**, v. 18, p. e01818, 1 jul. 2023.
- 115 . NOOR ABBAS, A.-G. *et al.* Experimental evaluation and statistical modeling of kenaf fiber-reinforced geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 367, p. 130228, 27 fev. 2023.
- 116 . GOPALAKRISHNA, B.; DINAKAR, P. Mix design development of fly ash-GGBS based recycled aggregate geopolymer concrete. **Journal of Building Engineering**, v. 63, p. 105551, 1 jan. 2023.

117. DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVICS, M.; DAVIDOVITS, N. **Process for obtaining a geopolymeric alumino-silicate and products obtained.** Depositantes: Joseph Davidovits, Michel Davidovics, Nicolas Davidovits. WO/1991/013830. Depósito: 05 março 1991. Concessão: 19 set. 1991.
118. JAARSVELD, J. G. S. VAN; DEVENTER, J. S. J. VAN; LORENZEN, L. Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized flyash. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 29, n. 1, p. 283–291, 1998.
119. HE, J. *et al.* Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, n. 1, p. 108–118, mar. 2013.
120. PROVIS, J. L.; DEVENTER, J. S. J. VAN. **Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications.** 1. ed. Nova York: CRC, 2009.
121. DEVENTER, J. S. J. VAN *et al.* Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 1, p. 145–155, mar. 2010.
122. PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Alkali Activated Materials: State of the Art Report.** 1. ed. Nova York: CRC, 2014.
123. MCLELLAN, B. C. *et al.* Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 9–10, p. 1080–1090, jun. 2011.
124. WORRELL, E. *et al.* Carbon dioxide emissions from the global cement industry. **Annual Review of Energy and the Environment**, v. 26, n. 1, p. 303–329, nov. 2001.
125. TOGNONVI, M. *et al.* Waste glass powder-based alkali-activated mortar Roller-compacted and dry concrete View project Development of nano-engineered strain-hardening cement composites View project. **IJRET: International Journal of Research in Engineering and Technology**, p. 2321–7308, 2014.
126. SILVA, W. J. DA *et al.* Mineral Trioxide Aggregate as root canal filling material: comparative study of physical properties. **Revista Odonto Ciência**, v. 25, n. 4, p. 386–390, 2010.
127. SAHU, R. C.; PATEL, R. K.; RAY, B. C. Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 28–34, jul. 2010.
128. SABITHA, D. *et al.* Reactivity, workability and strength of potassium versus sodium-activated high volume fly ash-based geopolymers. **Current Science**. v. 103, No. 11, p. 1320-1327, 2012.
129. ROBAYO-SALAZAR, R.; MEJIA DE GUTIERREZ, R. Alternative Cement Material Based on Natural Pozzolan Suitable for the Production of Concrete. **57º Congresso Brasileiro do Concreto**, p. 1–11, 2015.
130. MOSESON, A. J.; MOSESON, D. E.; BARSOUM, M. W. High volume limestone alkali-activated cement developed by design of experiment. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 3, p. 328–336, mar. 2012.

131. MAHANAMA, D. *et al.* Evaluating Effect of GGBFS in Alkali-Silica Reaction in Geopolymer Mortar with Accelerated Mortar Bar Test. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, n. 8, p. 04019167, ago. 2019.
132. HAWA, A.; TONNAYOPAS, D.; PRACHASAREE, W. Performance evaluation and microstructure characterization of metakaolin-based geopolymer containing oil palm ash. **The Scientific World Journal**, v. 2013, 2013.
133. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. *et al.* The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, n. 1–3, p. 111–119, 15 abr. 2006a.
134. FENG, J. *et al.* Development of porous fly ash-based geopolymer with low thermal conductivity. **Materials and Design**, v. 65, p. 529–533, 1 jan. 2015.
135. DAVIDOVITS, J. **The European Research Project GEOASH: Geopolymer Cement Based On European Coal Fly Ashes**. 1.ed. Saint-Quentin: Semantic Scholar, 2014.
136. BOTELHO, M., M. **Concreto armado eu te amo – Seleção de Materiais e Técnicas**. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2011.
137. MILLER, S. A. *et al.* Diatomaceous Earth as a Pozzolan in the Fabrication of an Alkali-Activated Fine-Aggregate Limestone Concrete. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 9, p. 2828–2836, 14 abr. 2010.
138. NOVAIS, R. M. *et al.* Waste glass from end-of-life fluorescent lamps as raw material in geopolymers. **Waste Management**, v. 52, p. 245–255, 1 jun. 2016.
139. MITCHELL, J. K.; KENICHI, S. **Fundamentals of Soil Behavior**. 3. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2005.
140. SCHECKELFORD, J. F.; DOREMUS, R. H. **Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing**. 2. ed. Nova York: Editorial Springer, 2008.
141. FINKELNBURG, D. Clay Minerals. **Ceramics Monthly**. 2017.
142. RAMEZANIANPOUR, A. A. **Cement Replacement Materials: Properties, Durability, Sustainability**. 1. Ed. Nova York: Springer, 2014.
143. AQUINO, W.; LANGE, D. A.; OLEK, J. The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 6, p. 485–493, dez. 2001.
144. TEMUJJIN, J.; WILLIAMS, R. P.; RIESSEN, A. VAN. Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 12–13, p. 5276–5280, 1 jul. 2009.
145. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. *et al.* The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, n. 1–3, p. 111–119, 15 abr. 2006b.
146. DUXSON, P. *et al.* ²⁹Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels. **Langmuir**, v. 21, n. 7, p. 3028–3036, mar. 2005.

147. PHAIR, J. W.; DEVENTER, J. S. J. VAN. Characterization of Fly-Ash-Based Geopolymeric Binders Activated with Sodium Aluminate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 17, p. 4242–4251, ago. 2002.
148. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 86, n. 1–3, p. 207–214, 28 nov. 2005.
149. WEERDT, K. D. W. Geopolymers – State of the art. **SINTEF Building and Infrastructure**, 2011.
150. PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, n. 1, p. 299–327, jul. 2014.
151. CRIADO, M. et al. An XRD study of the effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash. **Cement and concrete research**, v. 37(5), p. 671–679, maio 2007.
152. CHUNGSANGUNSIT, T. et al. Environmental Profile of Power Generation from Rice Husk in Thailand. **The Joint International Conference on “Sustainable Energy and Environment (SEE)”**, v. 024, n. December, p. 739–742, 2004.
153. SWADDLE, T. W.; SALERNO, J.; TREGLOAN, P. A. Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates. **Chemical Society Reviews**, 1994.
154. PALOMO, Á. et al. Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 6, p. 1141–1145, jun. 2004.
155. PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; DEVENTER, J. S. J. VAN. Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 12, p. 3075–3085, jun. 2005.
156. CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. **Fuel**, v. 84, n. 16, p. 2048–2054, nov. 2005.
157. REDDEN, R.; NEITHALATH, N. Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders. **Cement and Concrete Composites**, v. 45, p. 46–56, 2014.
158. LONGHI, M. A. et al. Metakaolin-based geopolymers: Relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation. **Composites Part B: Engineering**, v. 182, 1 fev. 2020.
159. LONGHI, M. A.; ZHANG, Z.; et al. Efflorescence of Alkali-Activated Cements (Geopolymers) and the Impacts on Material Structures: A Critical Analysis. **Frontiers in Materials**, v. 6, 30 abr. 2019.
160. ZHANG, Z. et al. Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence. **Cement and Concrete Research**, v. 64, p. 30–41, 2014.
161. LONGHI, M. A.; WALKLEY, B.; et al. New selective dissolution process to quantify reaction extent and product stability in metakaolin-based geopolymers. **Composites Part B: Engineering**, v. 176, 1 nov. 2019.

162. ŠKVÁRA, F. *et al.* Aluminosilicate polymers-influence of elevated temperatures efflorescence. **Ceramics-Silikáty**, v. 53.4, p. 276-282, 2009.
163. MEHTA, P. K. Studies on blended Portland cements containing Santorin earth. **Cement and Concrete Research**, v. 11, n. 4, p. 507–518, 1981.
164. SERSALE, R.; PRIGIONE, G. Portland-zeolite-cement for minimizing alkali-aggregate expansion. **Cement and Concrete Research**, v. 17, n. 3, p. 404–410, 1987.
165. PORTELLA, K. F. *et al.* Pulsed DC plasma as a tool for the generation of nanomaterials that mitigate the alkali-aggregate reaction in Portland cement concretes. **Construction and Building Materials**, v. 151, p. 889–896, 1 out. 2017.
166. TALLING, B.; BRANDSTETR, J. Present state and future of alkali-activated slag concretes. **Proceedings of the Third International Conference**, p. 1519–1545, 1989.
167. METSO, J. The Alkali Reaction of Alkali-activated Finnish Blast Furnace Slag. **Silicates Industriels**, n. 4–5, p. 123–127, 1982.
168. MENÉNDEZ, E. *et al.* Sustainable and durable performance of pozzolanic additions to prevent alkali-silica reaction (ASR) promoted by aggregates with different reaction rates. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 10, n. 24, p. 1–24, 2 dez. 2020.
169. SCHAFER, M. L. *et al.* Use of Coal Fly Ash or Glass Pozzolan Addition as a Mitigation Tool for Alkali-Silica Reactivity in Cement Mortars Amended with Recycled Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 9, p. 2733–2744, 1 set. 2019.
170. MAHYAR, M.; ERDOĞAN, S. T.; TOKYAY, M. Extension of the chemical index model for estimating Alkali-Silica reaction mitigation efficiency to slags and natural pozzolans. **Construction and Building Materials**, v. 179, p. 587–597, 10 ago. 2018.
171. GUILLANTE, P. *et al.* Synergistic effect of RHA and FCW in alkali-aggregate reaction mitigation. **Ambiente Construído**, v. 19, n. 2, p. 7–20, abr. 2019.
172. ZAPAŁA-SŁAWETA, J. The effect of meta-halloysite on alkali-aggregate reaction in concrete. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 50, n. 5, p. 1–12, 1 out. 2017.
173. KAZMI, S. M. S. *et al.* Pozzolanic reaction of sugarcane bagasse ash and its role in controlling alkali silica reaction. **Construction and Building Materials**, v. 148, p. 231–240, 1 set. 2017.
174. TAPAS, M. J. *et al.* Efficacy of SCMs to mitigate ASR in systems with higher alkali contents assessed by pore solution method. **Cement and Concrete Research**, v. 142, p. 106353, 1 abr. 2021.
175. TAPAS, M. J. *et al.* Comparative study of the efficacy of fly ash and reactive aggregate powders in mitigating alkali-silica reaction. **Journal of Building Engineering**, v. 63, p. 105571, 1 jan. 2023.
176. YANG, S.; POON, C. S.; CUI, H. Alkali-silica reactivity of lightweight aggregates in alkali-activated slag cement and ordinary Portland cement systems. **Journal of Cleaner Production**, v. 390, p. 136187, 1 mar. 2023a.

177. CHIHAOUI, R. *et al.* Efficiency of natural pozzolan and natural perlite in controlling the alkali-silica reaction of cementitious materials. **Case Studies in Construction Materials**, v. 17, p. e01246, 1 dez. 2022.
178. SOUZA, D. J. DE; ANTUNES, L. R.; SANCHEZ, L. F. M. The evaluation of Wood Ash as a potential preventive measure against alkali-silica reaction induced expansion and deterioration. **Journal of Cleaner Production**, v. 358, p. 131984, 15 jul. 2022.
179. LUO, D. *et al.* Mitigating alkali-silica reaction through metakaolin-based internal conditioning: New insights into property evolution and mitigation mechanism. **Cement and Concrete Research**, v. 159, p. 106888, 1 set. 2022.
180. CHOPPERLA, K. S. T.; SMITH, J. A.; IDEKER, J. H. The efficacy of portland-limestone cements with supplementary cementitious materials to prevent alkali-silica reaction. **Cement**, v. 8, p. 100031, 1 jun. 2022.
181. DAVIDOVITS, J. Geopolymer Science and Global Warming. **First Internacional Geopolymeric Composites Congres**, 2021.
182. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C227: Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement-Aggregate Combinations (Mortar-Bar Method)**. West Conshohocken: ASTM, 2018b.
183. ANNAPURNA, D.; KISHORE, R.; ANIL, K. Effect of Different Aggregates on Alkali Silica Reaction of Geopolymer Concrete. **Journal of materials in Civil Engineering**, v. 25, p. 131-139, 2020.
184. KHAN, M. N. N.; SAHA, A. K.; SARKER, P. K. Evaluation of the ASR of waste glass fine aggregate in alkali activated concrete by concrete prism tests. **Construction and Building Materials**, v. 266, p. 121121, 10 jan. 2021.
185. PAUDEL, S. R.; YANG, M.; GAO, Z. pH Level of Pore Solution in Alkali-Activated Fly-Ash Geopolymer Concrete and Its Effect on ASR of Aggregates with Different Silicate Contents. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 32, n. 9, p. 04020257, 29 set. 2020.
186. YANG, M.; PAUDEL, S. R.; ASA, E. Comparison of pore structure in alkali activated fly ash geopolymer and ordinary concrete due to alkali-silica reaction using micro-computed tomography. **Construction and Building Materials**, v. 236, p. 117524, 10 mar. 2020.
187. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1260: Método de teste padrão para reatividade alcalina potencial de agregados (método de barra de argamassa)**. West Conshohocken: ASTM, 2023.
188. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15577-4 Agregados — Reatividade álcali-agregado Parte 4: Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado**. São Paulo: ABNT, 2018a.
189. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7211 - Versão Corrigida:2019 - Agregados para concreto - Especificação**. São Paulo: ABNT, 2022.
190. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16916 - Agregado miúdo - Determinação da densidade e da absorção de água**. São Paulo: ABNT, 2021.

191. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16973 - Agregados - Determinação do material fino que passa pela peneira de 75 µm por lavagem**. São Paulo: ABNT, 2021a.
192. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16972 - Agregados - Determinação da massa unitária e do índice de vazios**. São Paulo: ABNT, 2021b.
193. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 17054 - Agregados - Determinação da composição granulométrica - Método de ensaio**. São Paulo: ABNT, 2022.
194. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1260: Método de teste padrão para reatividade alcalina potencial de agregados (método de barra de argamassa)**. West Conshohocken: ASTM, 2022.
195. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15577 - Agregados - Reatividade álcali-agregado Parte 5: Determinação da mitigação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado**. São Paulo: ABNT, 2018b.
196. DAVIDOVITS, JOSEPH. Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. V. 37. p. 1633–1656, 1991.
197. DAVIDOVITS, J. Geopolymers based on natural and synthetic metakaolin a critical review. **Proceedings of the 41st International Conference on Advanced Ceramics and Composites: Ceramic Engineering and Science Proceedings**, v. 38, p. 201-214, 2018.
198. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215 - Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**. São Paulo: ABNT, 2021.
199. HÖHLIG, B. *et al.* Heat treatment of fresh concrete by radio waves – Avoiding delayed ettringite formation. **Construction and Building Materials**, v. 143, p. 580–588, 15 jul. 2017.
200. LEE, W. K. W.; DEVENTER, J. S. J. VAN. The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 4, p. 577–584, 1 abr. 2002.
201. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778 - Versão Corrigida - Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica**. São Paulo: ABNT, 2009.
202. MUSEU DE MINERAIS, M. E R. H. E. **Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert**. Disponível em: <<https://museuhe.com.br/>>. Acesso em: 14 jan. 2024.
203. STARK, D.; MORGAN, B.; OKAMOTO, P. **Eliminating or Minimizing Alkali-Silica Reactivity**. Washington: Purdue University, 1993.
204. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1260 Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method)**. West Conshohocken: ASTM, 2023.

205. ANTUNES, E. **Efeitos estruturais das reações químicas expansivas no betão**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2010.
206. AGUADO, A. **Diagnóstico de daños y reparación de obras hidráulicas de hormigón**. 1. Ed. Madrid: Colegio Nacional Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, 1998.
207. SARKAR, M.; DANA, K.; DAS, S. Microstructural and phase evolution in metakaolin geopolymers with different activators and added aluminosilicate fillers. **Journal of Molecular Structure**, v. 1098, p. 110–118, 15 out. 2015.
208. POUHET, R.; CYR, M. Alkali–silica reaction in metakaolin-based geopolymer mortar. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 48, n. 3, p. 571–583, 16 out. 2014.
209. ZHANG, G.; HE, J.; GAMBRELL, R. P. Synthesis, characterization, and mechanical properties of red mud-based geopolymers. **Transportation Research Record**, n. 2167, p. 1–9, 12 jan. 2010.
210. DUXSON, P. **The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia) - The University of Melbourne, Melbourne, 2006.
211. GUO, X.; SHI, H.; DICK, W. A. Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 2, p. 142–147, 2010.
212. SEVERO, C. G. S. *et al.* Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, n. 2, p. 55–67, 2013.
213. LIVI, C. N. Desenvolvimento de pasta de geopolímeros a base de cinza volante e hidróxido de sódio. **Ambiente Construído**, v. 13, 2013.
214. MAIA, A. A. B. *et al.* Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**, v. 53, n. 327, p. 319–324, 2007.
215. ROŽEK, P.; KRÓL, M.; MOZGAWA, W. Geopolymer-zeolite composites: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 557–579, 1 set. 2019a.
216. AZIZ, I. H. A. *et al.* Mechanical Performance, Microstructure, and Porosity Evolution of Fly Ash Geopolymer after Ten Years of Curing Age. **Materials**, v. 16, n. 3, p. 1096, 27 jan. 2023.
217. OUAMARA, L. *et al.* Thermally resistant geopolymer to 1300 °C: Scale-up and structural evolution. **Open Ceramics**, v. 16, p. 100462, 9 set. 2023.
218. ABDUL KARIM, M. R. *et al.* Experimental evaluation of sustainable geopolymer mortars developed from loam natural soil. **Journal of Asian Architecture and Building Engineering**, v. 19, n. 6, p. 637–646, 1 nov. 2020a.
219. TCHAKOUTÉ, H. K.; RÜSCHER, C. H.; KAMSEU, ELIE; *et al.* Influence of the molar concentration of phosphoric acid solution on the properties of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements. **ApCS**, v. 147, p. 184–194, 1 out. 2017.

220. TCHAKOUTÉ, H. K.; RÜSCHER, C. H. Mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements from sodium waterglass and phosphoric acid solution as hardeners: A comparative study. **Applied Clay Science**, v. 140, p. 81–87, 1 maio 2017.
221. NOBOUASSIA BEWA, C. *et al.* Water resistance and thermal behavior of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 6, n. 3, p. 271–283, 3 jul. 2018.
222. ZAIDI, F. H. A. *et al.* Assessment of Geopolymer Concrete for Underwater Concreting Properties. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 67, n. 2, p. 677–684, 2022.
223. KAZE, C. R. *et al.* Thermal behaviour, microstructural changes and mechanical properties of alkali-activated volcanic scoria-fired waste clay brick blends. **Developments in the Built Environment**, v. 14, p. 100153, 1 abr. 2023.
224. WAN-EN, O. *et al.* Towards greener one-part geopolymers through solid sodium activators modification. **Journal of Cleaner Production**, v. 378, p. 134370, 10 dez. 2022.
225. BABU, T.; THANGARAJ, S. A Novel Approach for the Synthesis of Eco-friendly Geopolymer Ternary Blended Mortar with GGBS, Sugarcane Bagasse Ash, and Sewage Sludge Ash under Ambient Curing Conditions. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 27, n. 8, p. 3441–3454, 1 ago. 2023.
226. TOME, S. *et al.* Synthesis, characterization and application of acid and alkaline activated volcanic ash-based geopolymers for adsorptive remotion of cationic and anionic dyes from water. **Ceramics International**, v. 47, n. 15, p. 20965–20973, 1 ago. 2021.
227. WAN-EN, O. *et al.* Comparative mechanical and microstructural properties of high calcium fly ash one-part geopolymers activated with Na₂SiO₃-anhydrous and NaAlO₂. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 15, p. 3850–3866, 1 nov. 2021.
228. YANG, Z. *et al.* Hydration Mechanisms of Alkali-Activated Cementitious Materials with Ternary Solid Waste Composition. **Materials**, v. 15, n. 10, p. 3616, 18 maio 2022.
229. SALUDUNG, A. *et al.* Mechanical and microstructural evolutions of fly ash/slag-based geopolymer at high temperatures: Effect of curing conditions. **Ceramics International**, v. 49, n. 2, p. 2091–2101, 15 jan. 2023.
230. YE, K.; DASARI, A.; HOOPER, T. J. N. Structural characterization and fire performance of geopolymer-glass fiber composite panels. **Construction and Building Materials**, v. 400, p. 132633, 12 out. 2023.
231. REN, B. *et al.* Regulation of the composition of metakaolin-based geopolymer: Effect of zeolite crystal seeds. **Case Studies in Construction Materials**, v. 19, 1 dez. 2023.
232. KLIMA, K. M. *et al.* Thermal and fire resistance of Class F fly ash based geopolymers – A review. **Construction and Building Materials**, v. 323, p. 126529, 14 mar. 2022.
233. NIKOLOV, A.; *et al.* Thermal Properties of Geopolymer Based on Fayalite Waste from Copper Production and Metakaolin. **Materials**, v. 15, n. 7, p. 2666, 5 abr. 2022.

234. ONUTAI, S. *et al.* Possible pathway of zeolite formation through alkali activation chemistry of metakaolin for geopolymer-zeolite composite materials: ATR-FTIR study. **JSSCh**, v. 319, p. 123808, 1 mar. 2023.
235. ROŽEK, P.; KRÓL, M.; MOZGAWA, W. Geopolymer-zeolite composites: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 557–579, 1 set. 2019b.
236. SHILAR, F. A. *et al.* Preparation and validation of sustainable metakaolin based geopolymer concrete for structural application. **Construction and Building Materials**, v. 371, p. 130688, 31 mar. 2023.
237. SWATHI, B.; VIDJEAPRIYA, R. Influence of precursor materials and molar ratios on normal, high, and ultra-high performance geopolymer concrete – A state of art review. **Construction and Building Materials**, v. 392, p. 132006, 15 ago. 2023.
238. WAN, Q. *et al.* Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios. **Cement and Concrete Composites**, v. 79, p. 45–52, 1 maio 2017.
239. ZIBOUCHE, F. *et al.* Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 3–4, p. 453–458, 1 mar. 2009.
240. LI, W. *et al.* Effect of vacuum dehydration on gel structure and properties of metakaolin-based geopolymers. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 14340–14346, 1 nov. 2017.
241. PANAGIOTOPOULOU, C.; TSIVILIS, S.; KAKALI, G. Application of the Taguchi approach for the composition optimization of alkali activated fly ash binders. **Construction and Building Materials**, v. 91, p. 17–22, 30 ago. 2015.
242. GRANIZO, N.; PALOMO, A.; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, A. Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 8975–8985, 1 ago. 2014.
243. SORE, S. O. *et al.* Synthesis and characterization of geopolymer binders based on local materials from Burkina Faso – Metakaolin and rice husk ash. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 301–311, 15 out. 2016.
244. LI, M. *et al.* High temperature properties of graphene oxide modified metakaolin based geopolymer paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 125, p. 104318, 1 jan. 2022.
245. JENA, S.; PANIGRAHI, R. Evaluation of Durability and Microstructural Properties of Geopolymer Concrete with Ferrochrome Slag as Coarse Aggregate. **Iranian Journal of Science and Technology - Transactions of Civil Engineering**, v. 46, n. 2, p. 1201–1210, 1 abr. 2022.
246. SINGH, A. *et al.* Durability assessment of mechanochemically activated geopolymer concrete with a low molarity alkali solution. **Case Studies in Construction Materials**, v. 20, p. e02715, 1 jul. 2024.
247. BHADAURIA, S. Ground granulated blast furnace slag based Geopolymer Mortar activated with low concentration alkali. **Indian Journal of Engineering and Materials Sciences**, v. 28, n. 04, 1 ago. 2021.

248. MERABTENE, M.; KACIMI, L.; CLASTRES, P. Elaboration of geopolymer binders from poor kaolin and dam sludge waste. **Heliyon**, v. 5, n. 6, p. e01938, 1 jun. 2019.
249. MARPLE, M. A. T. *et al.* Accelerated carbonation and structural transformation of blast furnace slag by mechanochemical alkali-activation. **Cement and Concrete Research**, v. 156, p. 106760, 1 jun. 2022.
250. AGHABEYK, F.; AZADMEHR, A.; HEZARKHANI, A. Fabrication of feldspar-based geopolymers from perlite toward decontamination of heavy metals from aqueous solution: Hydrolysis process, characterizations, kinetic and isotherm studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 4, p. 108087, 1 ago. 2022.
251. ZHOU, X. *et al.* Geopolymerization kinetics of steel slag activated gasification coal fly ash: A case study for amorphous-rich slags. **Journal of Cleaner Production**, v. 379, p. 134671, 15 dez. 2022.
252. AMARI, S. *et al.* Engineering and Life Cycle Assessment (LCA) of Sustainable Zeolite-Based Geopolymer Incorporating Blast Furnace Slag. **Sustainability (Switzerland)**, v. 16, n. 1, p. 440, 1 jan. 2024.
253. SOUISSI, F. Z. *et al.* Synthesis, Thermal Properties and Electrical Conductivity of Na-Sialate Geopolymer. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 32, n. 8, p. 3083–3092, 1 ago. 2022.
254. CATAURO, M. *et al.* Geopolymer/PEG hybrid materials synthesis and investigation of the polymer influence on microstructure and mechanical behavior. **Materials Research**, v. 18, n. 4, p. 698–705, 1 jul. 2015.
255. APOLONIO, P. H. *et al.* Produção de geopolímeros utilizando cinza da casca de arroz como fonte complementar de sílica. **Cerâmica**, v. 66, n. 378, p. 172–178, 8 maio 2020.
256. RUELA, A. B. A.; LEÓN, E. A. R. **Extracción de nanocristales de celulosa a partir de bagazo de caña y fibras de coco para el refuerzo de geopolímeros basados en zeolita natural ecuatoriana**. 2023. Monografía (Engenharia química) - Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción, Guayaquil, 2023.
257. LA ROSA MONTIEL, J. S. DE *et al.* Uso de residuos industriales y metacaolinita para la síntesis de geopolímeros. **Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química**, v. 5, p. 57–79, 2019.
258. RODRÍGUEZ, E.; GUTIÉRREZ, R. M. DE; *et al.* Effect of the SiO₂/Al₂O₃ and Na₂O/SiO₂ ratios on the properties of geopolymers based on MK. **Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia**, p. 30–40, 2009.
259. SILVA, M. C. DA *et al.* Estudo do desempenho mecânico de geopolímero produzido com auto teor de ferro. **Matéria**, v. 28, n. 1, p. e20220309, 27 fev. 2023.
260. LERMEN, R. T.; REMONTTI, T. L.; SILVA, R. DE A. Influência da quantidade de água na formação de eflorescência em geopolímeros a base de metacaulim. **Matéria**, v. 27, n. 4, p. e20220120, 17 out. 2022.
261. ALVES BATISTA, M.; DA, S.; GODINHO, S. **Avaliação da resistência residual de concretos submetidos a elevadas temperaturas por meio de análise macro e**

microestrutural. 2018. Monografia (Engenharia Civil) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2018.

262. 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. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

263. BOCA SANTA, R. A. A. **Síntese de geopolímeros a partir de cinzas pesadas e metacaulim para avaliação das propriedades de solidificação/imobilização de resíduos tóxicos**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

264. MESSAOUD, I. BEN; HAMDI, N.; SRASRA, E. Physicochemical Characterization of Geopolymer Binders and Foams Made from Tunisian Clay. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2018, 2018.

265. PEREIRA, A. P. DOS S.; RAMOS, F. J. H. T. V.; SILVA, M. H. P. Caracterização estrutural de geopolímeros sustentáveis de escória de aciaria LD e escória de aciaria LF com KOH. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 3, p. e-12827, 16 set. 2020.

266. ANTUNES, É. *et al.* Caracterização Microestrutural do Geopolímero Obtido de Metacaulim Rico em Ferro. **21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2014.

267. BURCIAGA-DÍAZ, O. *et al.* Resistencia a la compresión y evolución microestructural de geopolímeros base metacaolín expuestos a alta temperatura. **Revista ALCONPAT**, v. 5, n. 1, p. 58–73, 2015.

268. SILVA, J. V. E. **Síntese e caracterização de geopolímeros macroporosos com uso de peróxido de hidrogênio**. 2019. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

269. VALCKE, S. L. A. *et al.* FT-IR and ²⁹Si-NMR for evaluating aluminium–silicate precursors for geopolymers. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 48, n. 3, p. 557–569, 30 out. 2014.

270. SARTOR, R. P. *et al.* Estudo da influência da aplicação de pó residual do processo de retífica à seco de placas cerâmicas em argamassas colantes industrializadas. **MIX Sustentável**, v. 7, n. 3, p. 29–40, 1 ago. 2021.

271. GUILLANTE, P. **Avaliação de parâmetros químicos e mineralógicos de materiais cimentícios suplementares na mitigação da reação álcali agregado**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2018.

272. CHAPPEX, T.; SCRIVENER, K. Alkali fixation of C–S–H in blended cement pastes and its relation to alkali silica reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 8, p. 1049–1054, 1 ago. 2012a.

273. CHAPPEX, T.; SCRIVENER, K. The influence of aluminium on the dissolution of amorphous silica and its relation to alkali silica reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, p. 1645–1649, 1 dez. 2012b.

274. STONE, W. E. E. *et al.* Association of soluble aluminum ionic species with a silica-gel surface. A solid-state NMR study. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 39, p. 10127–10132, 1993.
275. KONING, E. *et al.* Rapid post-mortem incorporation of aluminum in diatom frustules: Evidence from chemical and structural analyses. **Marine Chemistry**, v. 106, n. 1–2, p. 208–222, 1 jul. 2007.
276. CHAPPEX, T.; SCRIVENER, K. L. The Effect of Aluminum in Solution on the Dissolution of Amorphous Silica and its Relation to Cementitious Systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 2, p. 592–597, 1 fev. 2013.
277. PABALAN, R. T.; BERTETTI, F. P. Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 45, n. 1, p. 453–518, 1 jan. 2001.
278. DIAS, K.; RIBEIRO, F.; RODRIGUES, S. Uso de Zeólitas na Redução do Teor do Cátion Níquel de Efluentes Galvânicos. **Cerâmica Industrial**, 2010.
279. DENT GLASSER, L. S.; KATAOKA, N. Some observations on the rapid chemical test for potentially reactive aggregate. **Cement and Concrete Research**, v. 11, n. 2, p. 191–196, 1 mar. 1981a.
280. YAO, G. *et al.* One-step hydrothermal synthesis of zeolite X powder from natural low-grade diatomite. **Materials**, v. 11, n. 6, 28 maio 2018.
281. JARAMILLO-FIERRO, X. *et al.* Structuring of zntio3 /tio2 adsorbents for the removal of methylene blue, using zeolite precursor clays as natural additives. **Nanomaterials**, v. 11, n. 4, 1 abr. 2021.
282. LEI, J. *et al.* Fabrication of a novel antibacterial TPU nanofiber membrane containing Cu-loaded zeolite and its antibacterial activity toward Escherichia coli. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 17, p. 11682–11693, 15 set. 2019.
283. ZHANG, X. *et al.* A review of the synthesis and application of zeolites from coal-based solid wastes. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 29, n. 1, 1 jan. 2022.
284. PRADO, A.; FARIAS, R. F. DE. Introdução à Química de Materiais dos Compostos Inorgânicos. **Química dos Materiais**, vl. 5, n. 1 e 2, p. 89-10, 2015.
285. KANG, Y. *et al.* Synthesis of zeolite using aluminum dross and waste LCD glass powder: A waste to waste integration valorization process. **Metals**, v. 9, n. 12, 1 dez. 2019.
286. FEUCHARD, L. M. *et al.* Microstructure and physical and mechanical properties of alkali-activated type II Portland cement. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 11, p. 84929–84951, 2020.
287. ZIJUN, Z. *et al.* Synthesis and cation exchange capacity of zeolite W from ultra-fine natural zeolite waste. **Environmental Technology & Innovation**, v. 23, p. 101595, 1 ago. 2021.
288. ZHOU, S.; YANG, Z.; *et al.* Preparation, characterization and rheological analysis of eco-friendly road geopolymer grouting materials based on volcanic ash and metakaolin. **Journal of Cleaner Production**, v. 312, p. 127822, 20 ago. 2021.

289. ZHOU, S.; LU, C.; *et al.* Upcycling of natural volcanic resources for geopolymer: Comparative study on synthesis, reaction mechanism and rheological behavior. **Construction and Building Materials**, v. 268, p. 121184, 25 jan. 2021.
290. MUSTAKIM, S. M. *et al.* Improvement in Fresh, Mechanical and Microstructural Properties of Fly Ash- Blast Furnace Slag Based Geopolymer Concrete By Addition of Nano and Micro Silica. **Silicon**, v. 13, n. 8, p. 2415–2428, 1 ago. 2021.
291. ALNAHHAL, A. M. *et al.* Engineering performance of sustainable geopolymer foamed and non-foamed concretes. **Construction and Building Materials**, v. 316, p. 125601, 17 jan. 2022.
292. MAHAMAT AHMAT, A. *et al.* Assessment of sustainable eco-processed pozzolan (EPP) from palm oil industry as a fly ash replacement in geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 387, p. 131424, 17 jul. 2023.
293. ÖZSOY, A.; ÖRKLEMEZ, E.; İLKENTAPAR, S. Effect of addition diatomite powder on mechanical strength, elevated temperature resistance and microstructural properties of industrial waste fly ash-based geopolymer. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 25, n. 4, p. 2338–2349, 1 jul. 2023.
294. TEBOGO, M.; MIKA, S. The Durability and Leaching Behavior of Granulated Blast Furnace Slag, Fly Ash, and Waste Foundry Sand Geopolymers. **Key Engineering Materials**, v. 922, p. 153–161, 2022.
295. LUO, Y.; BROUWERS, H. J. H.; YU, Q. Understanding the gel compatibility and thermal behavior of alkali activated Class F fly ash/ladle slag: The underlying role of Ca availability. **Cement and Concrete Research**, v. 170, p. 107198, 1 ago. 2023a.
296. LUO, Y.; BROUWERS, H. J. H.; YU, Q. Understanding the gel compatibility and thermal behavior of alkali activated Class F fly ash/ladle slag: The underlying role of Ca availability. **Cement and Concrete Research**, v. 170, p. 107198, 1 ago. 2023b.
297. TIAN, Q. *et al.* Immobilization mechanism of cesium in geopolymer: Effects of alkaline activators and calcination temperature. **Environmental Research**, v. 215, p. 114333, 1 dez. 2022.
298. KLJAJEVIĆ, L. *et al.* Heat Treatment of Geopolymer Samples Obtained by Varying Concentration of Sodium Hydroxide as Constituent of Alkali Activator. **Gels**, v. 8, n. 6, p. 333, 26 maio 2022.
299. PU, S. *et al.* Mechanical and microscopic properties of fly ash phosphoric acid-based geopolymer paste: A comprehensive study. **Construction and Building Materials**, v. 299, p. 123947, 13 set. 2021.
300. FIRDOUS, R.; STEPHAN, D. Influence of heat treatment and mechanical activation on reactivity of natural pozzolan for geopolymer synthesis. **International Conference of Sustainable Building Materials**, v. Volume 2, 2019.
301. HAJIABADI, S. H.; KHALIFEH, M.; NOORT, R. VAN. Multiscale insights into mechanical performance of a granite-based geopolymer: Unveiling the micro to macro behavior. **Geoenergy Science and Engineering**, v. 231, 1 dez. 2023.
302. RODRÍGUEZ, E.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; *et al.* Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratios on the properties of geopolymers based on MK. **Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia**, v. 49, p. 30–40, 2009.

303. BELTRAME, N. A. M. *et al.* Thaumasite formation in Portland-limestone cement mortars: Effect of wetting/drying cycles and continuous immersion in different sulfate sources. **Wear**, v. 538–539, p. 205223, 15 fev. 2024.
304. LU, B. *et al.* Characteristics of CSH under carbonation and its effects on the hydration and microstructure of cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 364, p. 129952, 18 jan. 2023.
305. AGUILERA, J.; VARELA, M. T. B.; VÁZQUEZ, T. Procedure of synthesis of thaumasite. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 8, p. 1163–1168, 1 ago. 2001.
306. SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy**. 2. ed. Nova York: CRC, 2011.
307. DIAS DE ANDRADE ORIENTADOR, B. **Estudo da obtenção de geopolímero a partir de aluminossilicato sintetizado via SOL-GEL**. 2019. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais, BeloHorizonte, 2019.
308. YUSUF, M. O. Bond Characterization in Cementitious Material Binders Using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. **Applied Sciences**, v. 13, n. 5, p. 3353, 6 mar. 2023.
309. PELOSI, C. *et al.* Thermal and morphological investigations of alkali activated materials based on Sicilian volcanic precursors (Italy). **Materials Letters**, v. 335, p. 133773, 15 mar. 2023.
310. WANDERLEY, G. V. **Produção de material para enchimento leve de elementos das edificações a partir da mistura de geopolímero com argila**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2018.
311. COUTO, N. L. D. DO *et al.* Reaproveitamento de rejeitos de lavagem de bauxita da amazonia para produção de geopolímero. **5º CONRESOL - Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade**, 2022.
312. BARBOSA, F. L. **Hidratação e retração autógena de sistemas cimentícios com diferentes cinzas do bagaço de cana-de-açúcar**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2018.
313. AMARAL, M.; MACIOSKI, G.; MEDEIROS, M. H. F. DE. Atividade pozolânica da sílica ativa: análise em pastas cimentícias com diferentes teores de substituição. **Matéria**, v. 26, n. 3, p. e13023, 11 out. 2021.
314. RANJBAR, N. *et al.* Effects of heat and pressure on hot-pressed geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 231, p. 117106, 20 jan. 2020.
315. NEMALEU DEUTOU, J. G. *et al.* Controlling the Thermal Stability of Kyanite-Based Refractory Geopolymers. **Materials**, v. 14, n. 11, 1 jun. 2021.
316. FURLANI, E. *et al.* Preparation and Properties of Geopolymer Matrix Composites Containing Waste Olivine Sands from a Metallurgical Process. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 8, n. 3, p. 1154–1166, 1 set. 2022.

317. YU, H. *et al.* Performance of fly ash-based geopolymer incorporated with high magnesium nickel slag: Effects of different cooling conditions. **Materials Express**, v. 13, n. 2, p. 377–386, 7 abr. 2023.
318. FAZA, Y. *et al.* Synthesis of Porous Metakaolin Geopolymer as Bone Substitute Materials. **Key Engineering Materials**, v. 829, p. 182–187, 2020.
319. GEOPOLYMER INSTITUTE. Why Alkali-Activated Materials are NOT Geopolymers ? – Geopolymer Institute. **Geopolymer Camp**, nov. 2017.
320. HAKEM AZIZ, I.; BAKRI ABDULLAH, M. AL. The Investigation of Ground Granulated Blast Furnace Slag Geopolymer at High Temperature by Using Electron Backscatter Diffraction Analysis. **Arch. Metall. Mater**, v. 67, p. 227–231, 2022.
321. KAYA, M. *et al.* The Effect of Sodium and Magnesium Sulfate on Physico-Mechanical and Microstructural Properties of Kaolin and Ceramic Powder-Based Geopolymer Mortar. **Sustainability**, v. 14, n. 20, p. 13496, 19 out. 2022.
322. BAYER OZTURK, Z.; CIRIK, R.; ATABEY, I. I. Sustainable environment approach by the usage of ceramic pottery waste in geopolymer mortar. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 20, n. 7, p. 7577–7588, 1 jul. 2023.
323. ABDUL KARIM, M. R. Experimental evaluation of sustainable geopolymer mortars developed from loam natural soil. **Journal of Asian Architecture and Building Engineering**, v. 19, n. 6, p. 637–646, 1 nov. 2020b.
324. TAYLOR, H. F. W.; FAMY, C.; SCRIVENER, K. L. Delayed ettringite formation. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 5, p. 683–693, 1 maio 2001.
325. BROWN, P. W.; BOTHE, J. V. The stability of ettringite. **ICE Virtual Library**, v. 5, n. 18, p. 47–63, 14 maio 2015.
326. JIAO, Z. *et al.* Effect of Dosage of Alkaline Activator on the Properties of Alkali-Activated Slag Pastes. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2018, 2018.
327. KURI, J. C. *et al.* Microstructural and non-destructive investigation of the effect of high temperature exposure on ground ferronickel slag blended fly ash geopolymer mortars. **Journal of Building Engineering**, v. 43, p. 103099, 1 nov. 2021.
328. ZHANG, L. *et al.* Insight into the degradation of sulfamethoxazole in novel persulfate activation system based on steel slag-based geopolymer. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, p. 110095, 1 jun. 2023.
329. KOGBARA, R. B. *et al.* Lime-activated one-part geopolymer mortars from construction, demolition and industrial wastes. **Results in Engineering**, v. 21, p. 101739, 1 mar. 2024.
330. HASSAN, A. *et al.* Fire resistance characteristics of geopolymer concrete for environmental sustainability: a review of thermal, mechanical and microstructure properties. **Environment, Development and Sustainability**, v. 25, n. 9, p. 8975–9010, 21 jul. 2022.
331. TAHWIA, A. M. *et al.* Influence of high temperature exposure on compressive strength and microstructure of ultra-high performance geopolymer concrete with waste

glass and ceramic. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 23, p. 5681–5697, 1 mar. 2023.

332. KLIMA, K. M. *et al.* Effects of mineral wool waste in alkali activated-artificial aggregates for high-temperature applications. **Construction and Building Materials**, v. 401, p. 132937, 19 out. 2023.

333. NANA, A. *et al.* Mechanical Performance, Phase Evolution and Microstructure of Natural Feldspathic Solid Solutions Consolidated Via Alkali Activation: Effect of NaOH Concentration. **Silicon**, v. 14, n. 8, p. 4107–4120, 1 jun. 2022.

334. LABAIED, I. *et al.* Synthesis of alkali-activated materials blended with fly ash: Optimization of curing conditions and precursor dosage. **Journal of Building Engineering**, v. 79, p. 107863, 15 nov. 2023.

335. JIANG, X. *et al.* Stabilization of iron ore tailing with low-carbon lime/carbide slag-activated ground granulated blast-furnace slag and coal fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 413, p. 134946, 26 jan. 2024.

336. RADENOVIĆ, D. *et al.* The beneficial reuse of contaminated sediment: Long-term assessment of fly ash and lime-based mixtures. **Case Studies in Construction Materials**, v. 20, p. e02711, 1 jul. 2024.

337. ZHANG, B. *et al.* Ion-adsorption type rare earth tailings for preparation of alkali-based geopolymer with capacity for heavy metals immobilization. **Cement and Concrete Composites**, v. 134, p. 104768, 1 nov. 2022.

338. TCHAKOUTE, H. K. *et al.* Influence of gibbsite and quartz in kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymer cements. **Applied Clay Science**, v. 107, p. 188–194, 1 abr. 2015.

339. GUO, L. *et al.* Synergistic utilization of industrial waste red mud and rice husk ash for eco-friendly geopolymer preparation: enhancing strength and mitigating hazardous leaching. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 31, n. 2, p. 2745–2758, 8 dez. 2023.

340. ELNAGAR, M. M. *et al.* Thermodynamic Simulation of Alkali-activated Processes of Tuff-Based Geopolymer You may also like Structural Evolution of Au Electrodes during Cathodic Corrosion: Initial Stages of Octahedral-Nanocrystal Growth Thermodynamic Simulation of Alkali-activated Processes of Tuff-Based Geopolymer. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 2679, p. 12014, 2024.

341. DEB, P. S. *et al.* Nanomechanical characterization of ambient-cured fly ash geopolymers containing nanosilica. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, v. 11, n. 3, p. 164–174, 2022.

342. ZHANG, D. *et al.* Effects of nano-SiO₂ additives on carbon fiberreinforced fly ash-slag geopolymer composites performance: Workability, mechanical properties, and microstructure. **Nanotechnology Reviews**, v. 12, n. 1, 1 jan. 2023.

343. YAN, S. *et al.* Microstructure evolution and properties of red mud/slag-based cenosphere/geopolymer foam exposed to high temperatures. **Ceramics International**, v. 49, n. 22, p. 34362–34374, 15 nov. 2023.

344. KOHOUT, J. *et al.* Effect of Different Types of Aluminosilicates on the Thermo-Mechanical Properties of Metakaolinite-Based Geopolymer Composites. **Polymers** **2022**, v. 14, n. 22, p. 4838, 10 nov. 2022.
345. DAI, W.; WANG, Y. Silica Fume Enhances the Mechanical Strength of Alkali-Activated Slag/Fly Ash Pastes Subjected to Elevated Temperatures. **Fire**, v. 6, n. 7, p. 252, 27 jun. 2023.
346. VENYTE, P. *et al.* Effect of Combined Metakaolin and Basalt Powder Additions to Laterite-Based Geopolymers Activated by Rice Husk Ash (RHA)/NaOH Solution. **Silicon**, v. 14, n. 4, p. 1643–1662, 1 fev. 2022.
347. DIŞÇI, E.; POLAT, R. The influence of nano-CaO and nano-Al₂O₃ and curing conditions on perlite based geopolymer concrete produced by the one-part mixing method. **Construction and Building Materials**, v. 346, p. 128484, 5 set. 2022.
348. KHATER, H. M.; GHAREEB, M. Influence of Nano-glass Powder on the Characteristics Properties as Well as Stability Against Firing for Geopolymer Composites. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 48, n. 7, p. 8769–8783, 1 jul. 2023.
349. BELTRAME, N. A. M. *et al.* Effect of carbonation curing on the physical, mechanical, and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 406, p. 133403, 24 nov. 2023.
350. WANG, Y. S. *et al.* Phosphate-based geopolymer: Formation mechanism and thermal stability. **Materials Letters**, v. 190, p. 209–212, 1 mar. 2017.
351. TCHAKOUTÉ, H. K.; RÜSCHER, C. H.; KAMSEU, E.; *et al.* The influence of gibbsite in kaolin and the formation of berlinite on the properties of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements. **Materials Chemistry and Physics**, v. 199, p. 280–288, 15 set. 2017.

APÊNDICE A – ANÁLISE PETROGRÁFICA DO AGREGADO C

 UFPR	UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA	 LAMIR
LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS		
Caixa Postal 19062 • 81.531-980 • Curitiba – PR • Tel. (41) 3361-3281 • Fax (41) 3361-3671 • www.lamir.ufpr.br • lamir@ufpr.br		
<u>CERTIFICADO DE ANÁLISE</u> Nº. 2023 211 Petro NBR 01		
Análise solicitada: Análise petrográfica de agregado para concreto – Parte 2: Agregado graúdo – norma ABNT NBR 7389-2 Análise petrográfica para verificação da potencialidade reativa de agregados em presença de álcalis do concreto – norma ABNT NBR 15577-3 Caracterização petrográfica mesoscópica complementada por análise microscópica de seção delgada por luz transmitida. Porcentagem mineralógica obtida por estimativa visual.		
Equipamento: Microscópio petrográfico Carl Zeiss, modelo AXIO Imager.A2m. Sistema de captura e tratamento de imagem <i>AxiVision</i> .		
Solicitante: FAUEPG - Fundação de Apoio ao Desenvolvimento Institucional, Científico e Tecnológico da UEPG	Data de entrada: 05/12/2023	Data de emissão: 27/02/2024
Identificação da amostra pelo solicitante: Amostra A		Nº LAMIR: 211/23-01

Descrição Petrográfica
TIPO: ☐ Cascalho ☐ Pedrisco ☒ Fragmento de rocha ☐ Testemunho de sondagem ☐ Pedra brita
FORMA DOS FRAGMENTOS/ÍNDICE DE FORMA (para pedra britada e pedrisco): ☐ Lamelar ☐ Equidimensional ☐ Alongada ☒ Não se aplica
PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS: ☒ Rocha muito coerente ☐ Rocha coerente ☐ Rocha pouco coerente ☐ Rocha friável
COR: Vermelha acinzentada
ESTRUTURA: ☒ Maciça ☐ Foliada ☐ Bandada ☐ Outra:
DESCRIÇÃO: Sienogranito com estrutura maciça e textura fanerítica equigranular média. A rocha é composta por cristais de quartzo, feldspato alcalino (microclínio), plagioclásio (oligoclásio) e opacos. Monazita e fluorita ocorrem como minerais acessórios. Observa-se alteração hidrotermal pervasiva, mas não intensa, a qual gerou minerais secundários, como sericita, argilominerais e carbonato, que, por sua vez, configuram aspecto turvo aos cristais de feldspato. O carbonato ocorre restrito aos cristais de plagioclásio, muitas vezes formando agregados com fluorita e argilominerais. Os cristais de feldspato alcalino apresentam textura perítica. Menos de 1% dos cristais de quartzo apresenta granulometria menor que 0,15 mm (quartzo microgranular).

PÁGINA 1 de 6	
OS RESULTADOS ANALÍTICOS REFEREM-SE APENAS ÀS AMOSTRAS ANALISADAS PELO LAMIR. REPRODUÇÕES DEVEM SER TOTAIS, REFERENCIANDO O NÚMERO DO CERTIFICADO. ESTA VIA ORIGINAL SÓ TEM VALIDADE QUANDO ACOMPANHADA DA CHANCELA DO LAMIR E RUBRICAS DO RESPONSÁVEL TÉCNICO E DO COORDENADOR DO LABORATÓRIO.	
Responsável Técnico:	Diretora:
Guilherme Fedalto – Geólogo, Msc. – CREA PR-161049/D	Profª. Drª. Anelize M. B. Rumbelsperger



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS

Caixa Postal 19062 • 81.531-980 • Curitiba - PR • Tel. (41) 3361-3281 • Fax (41) 3361-3671 • www.lamir.ufpr.br • lamir@ufpr.br

CERTIFICADO DE ANÁLISE

Nº. 2023 211 Petro NBR 01

Composição mineralógica		%
Primários	Quartzo	40%
	Feldspato alcalino (Microclínio)	40%
	Plagioclásio (Oligoclásio)	20%
	Minerais opacos	Traços
	Monazita	Traços
	Fluorita	Traços
Secundários	Argilominerais	Traços
	Sericita	Traços
	Carbonato	Traços

DELETÉRIOS:	ESTIMATIVA PARA CADA FASE:
☐ Opala	☐ <1% ☐ 1% a 5% ☐ >5%
☐ Calcedônia	☐ <1% ☐ 1% a 5% ☐ >5%
☐ Vidro Vulcânico	☐ <1% ☐ 1% a 5% ☐ >5%
☐ Vidro devitrificado	☐ <1% ☐ 1% a 5% ☐ >5%
☐ Clorofeita	☐ <1% ☐ 1% a 5% ☐ >5%
☐ Zeólita	☐ <1% ☐ 1% a 5% ☐ >5%
☐ Quartzo deformado	☐ <1% ☐ 1% a 5% ☐ >5%
☒ Quartzo microgranular	☒ <1% ☐ 1% a 5% ☐ >5%
☐ Outros:	☐ <1% ☐ 1% a 5% ☐ >5%

TEXTURA: Fanerítica equigranular média

GRANULAÇÃO:

☐ Grossa (3 µm e 5 cm) ☒ Média (5 mm e 1 mm) ☐ Fina (<1 mm)

ESTADO DE ALTERAÇÃO:

☐ Rocha sã ☒ Rocha pouco alterada ☐ Rocha alterada

QUARTZO: ÂNGULO DE EXTINÇÃO ONDULANTE:

☐ <15° ☐ 15° a 30° ☐ >30° ☒ Não se aplica

PORCENTAGEM DE QUARTZO MICROGRANULAR:

☒ <5% ☐ 5% a 15% ☐ >15% ☐ Não se aplica

FELDSPATOS – Texturas potencialmente reativas:

☐ Mirmequita (quartzo vermiforme) ☒ Perita em chamas ☐ Não se aplica

PÁGINA 2 de 6

OS RESULTADOS ANALÍTICOS REFEREM-SE APENAS ÀS AMOSTRAS ANALISADAS PELO LAMIR. REPRODUÇÕES DEVEM SER TOTAIS, REFERENCIANDO O NÚMERO DO CERTIFICADO. ESTA VIA ORIGINAL SÓ TEM VALIDADE QUANDO ACOMPANHADA DA CHANCELA DO LAMIR E RUBRICAS DO RESPONSÁVEL TÉCNICO E DO COORDENADOR DO LABORATÓRIO.

Responsável Técnico:

Diretora:

Guilherme Fedalto – Geólogo, Msc. – CREA PR-161049/D

Profª. Drª. Anelize M. B. Rumbelsperger



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS

Caixa Postal 19062 • 81.531-980 • Curitiba – PR • Tel. (41) 3361-3281 • Fax (41) 3361-3671 • www.lamir.ufpr.br • lamir@ufpr.br

CERTIFICADO DE ANÁLISE

Nº. 2023 211 Petro NBR 01

GRANULAÇÃO DA MATRIZ/CIMENTO (para rochas sedimentares):

☐ <1 mm ☐ 1 mm a 0,2 mm ☐ <0,2 mm ☒ Não se aplica

MICROFISSURACÃO:

☒ Ausente ou frago ☐ Moderado ☐ Forte ☐ Não se aplica

TIPO DE ROCHA:

☒ Ígnea ☐ Sedimentar ☐ Metamórfica

CLASSIFICAÇÃO PETROGRÁFICA: Sienogranito⁴.

REATIVIDADE PONTECIAL ÁLCALI-AGREGADO:

☒ Potencialmente reativa ☐ Potencialmente inócua

Fotomicrografias



A

A – Amostra macro descrita.
B – Lâmina delgada descrita.



B

PÁGINA 3 de 6

OS RESULTADOS ANALÍTICOS REFEREM-SE APENAS ÀS AMOSTRAS ANALISADAS PELO LAMIR. REPRODUÇÕES DEVEM SER TOTAIS, REFERENCIANDO O NÚMERO DO CERTIFICADO. ESTA VIA ORIGINAL SÓ TEM VALIDADE QUANDO ACOMPANHADA DA CHANCELA DO LAMIR E RUBRICAS DO RESPONSÁVEL TÉCNICO E DO COORDENADOR DO LABORATÓRIO.

Responsável Técnico:

Diretora:

Guilherme Fedalto – Geólogo, Msc. – CREA PR-161049/D

Profª. Drª. Anelize M. B. Rumbelsperger



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

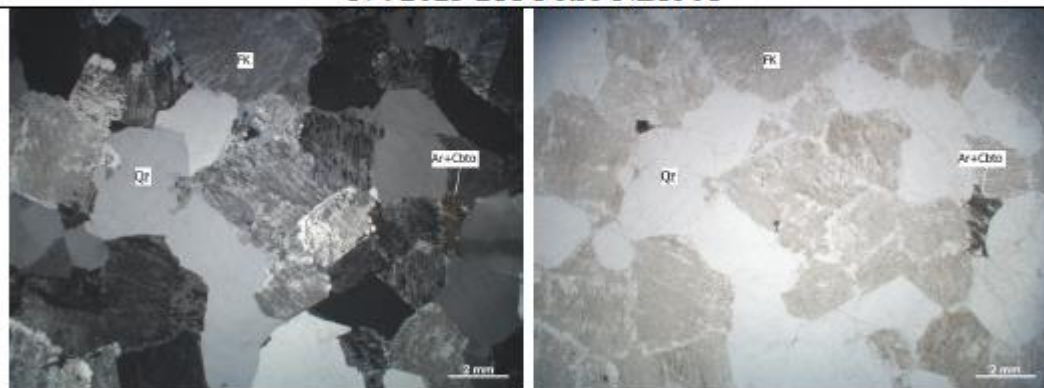


LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS

Caixa Postal 19062 • 81.531-980 • Curitiba - PR • Tel. (41) 3361-3281 • Fax (41) 3361-3671 • www.lamir.ufpr.br • lamir@ufpr.br

CERTIFICADO DE ANÁLISE

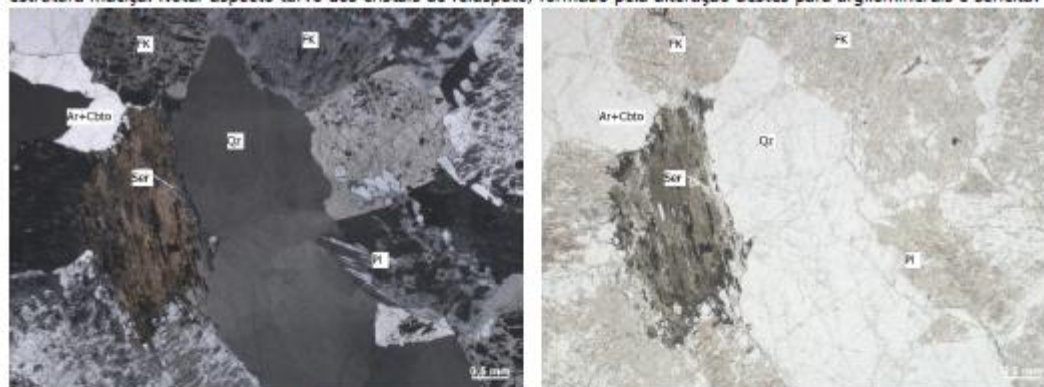
Nº. 2023 211 Petro NBR 01



C

D

C e D (aumento 1,0X/ luz polarizada) – Trama geral da rocha, onde se observa textura fanerítica equigranular média e estrutura maciça. Notar aspecto turvo dos cristais de feldspato, formado pela alteração destes para argilominerais e sericita.



E

F

E e F (aumento 2,5x, luz polarizada e natural, respectivamente) – Observam-se cristais de quartzo (Qtz), feldspato alcalino (FK) e plagioclásio (Pl). Observam-se, também, prováveis cristais de plagioclásio alterados totalmente para carbonato (Cbto), argilominerais (Ar) e sericita (Ser).

PÁGINA 4 de 6

OS RESULTADOS ANALÍTICOS REFEREM-SE APENAS AS AMOSTRAS ANALISADAS PELO LAMIR. REPRODUÇÕES DEVEM SER TOTAIS, REFERENCIANDO O NÚMERO DO CERTIFICADO. ESTA VIA ORIGINAL SÓ TEM VALIDADE QUANDO ACOMPANHADA DA CHANCELA DO LAMIR E RUBRICAS DO RESPONSÁVEL TÉCNICO E DO COORDENADOR DO LABORATÓRIO.

Responsável Técnico:

Diretora:

Guilherme Fedalto – Geólogo, Msc. – CREA PR-161049/D

Profª. Drª. Anelize M. B. Rumbelsperger



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

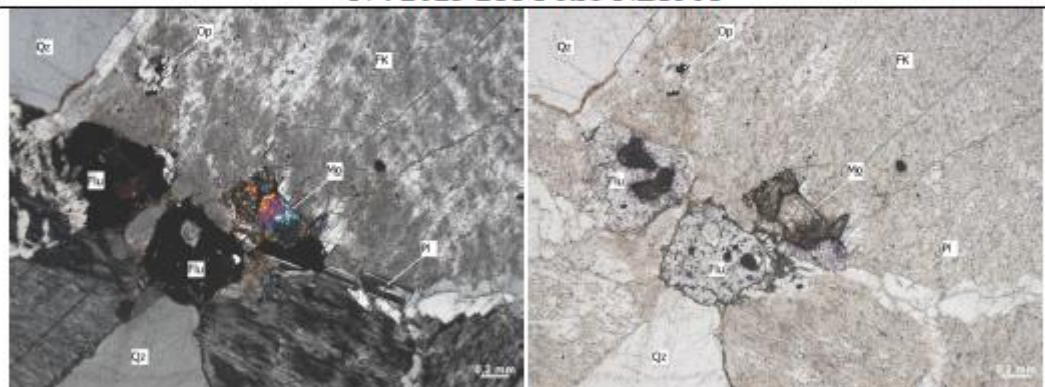


LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS

Caixa Postal 19062 • 81.531-980 • Curitiba - PR • Tel. (41) 3361-3281 • Fax (41) 3361-3671 • www.lamir.ufpr.br • lamir@ufpr.br

CERTIFICADO DE ANÁLISE

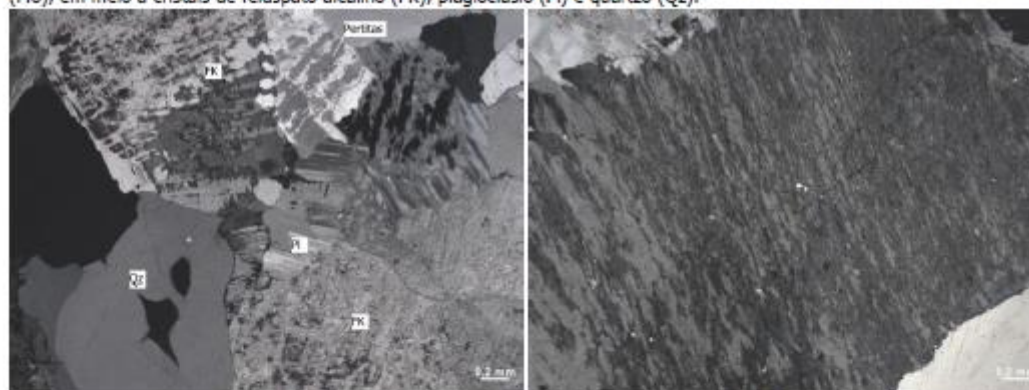
Nº. 2023 211 Petro NBR 01



G

H

G e H (aumento 5,0X/ luz polarizada e natural, respectivamente) – Detalhe de cristais de fluorita (Flu) e monazita (Mo), em meio a cristais de feldspato alcalino (FK), plagioclásio (Pl) e quartzo (Qz).



I

J

I (aumento 5,0X/ luz polarizada e natural, respectivamente) – Observam-se cristais de quartzo (Qz), feldspato alcalino (FK) e plagioclásio (Pl). Notar textura perítica em cristais de feldspato alcalino.

J (aumento 5,0X/ luz polarizada e natural, respectivamente) – Detalhe de cristal de feldspato alcalino com textura perítica (FK).

PÁGINA 5 de 6

OS RESULTADOS ANALÍTICOS REFEREM-SE APENAS ÀS AMOSTRAS ANALISADAS PELO LAMIR. REPRODUÇÕES DEVEM SER TOTAIS, REFERENCIANDO O NÚMERO DO CERTIFICADO. ESTA VIA ORIGINAL SÓ TEM VALIDADE QUANDO ACOMPANHADA DA CHANCELA DO LAMIR E RUBRICAS DO RESPONSÁVEL TÉCNICO E DO COORDENADOR DO LABORATÓRIO.

Responsável Técnico:

Diretora:

Guilherme Fedalto – Geólogo, Msc. – CREA PR-161049/D

Profª. Drª. Anelize M. B. Rumbelsperger



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS

Caixa Postal 19062 • 81.531-980 • Curitiba – PR • Tel. (41) 3361-3281 • Fax (41) 3361-3671 • www.lamir.ufpr.br • lamir@ufpr.br

CERTIFICADO DE ANÁLISE

Nº. 2023 211 Petro NBR 01

Conclusões

A rocha descrita pode ser classificada como potencialmente reativa por apresentar cristais de feldspato alcalino com textura perítica (perita em chamas).

A norma não sugere um limite máximo aceitável de quartzo microgranular para classificação do agregado como potencialmente inócuo.

OBSERVAÇÃO: A descrição petrográfica possui certo caráter subjetivo e interpretativo quanto à cor e à quantificação mineralógica. O resultado petrográfico apresentado restringe-se à amostra analisada.

¹ Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., Zanettin, B., Le Bas, M.J., Bonin, B., Bateman, P., Belloni, G., Dudek, A., Effremova, S., Keller, J., Lameyre, J., Sabine, P.A., Schmid, R., Sorensen, H. Wooley, A.R. *Igneous Rocks: A classification and glossary of terms* Cambridge University Press, 2002. p.236.

- FINAL DO CERTIFICADO -

Documento assinado digitalmente
gov.br GUILHERME FEDAUTO
Data: 28/02/2024 16:43:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Documento assinado digitalmente
gov.br ANELIZE MANUELA BAHNIK RUMBELSPERGER
Data: 01/03/2024 12:24:13-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

PÁGINA 6 de 6

OS RESULTADOS ANALÍTICOS REFEREM-SE APENAS ÀS AMOSTRAS ANALISADAS PELO LAMIR. REPRODUÇÕES DEVEM SER TOTAIS, REFERENCIANDO O NÚMERO DO CERTIFICADO. ESTA VIA ORIGINAL SÓ TEM VALIDADE QUANDO ACOMPANHADA DA CHANCELA DO LAMIR E RUBRICAS DO RESPONSÁVEL TÉCNICO E DO COORDENADOR DO LABORATÓRIO.

Responsável Técnico:

Diretora:

Guilherme Fedalto – Geólogo, Msc. – CREA PR-161049/D

Profª. Drª. Anelize M. B. Rumbelsperger

APÊNDICE B – ANÁLISE PETROGRÁFICA DO AGREGADO D

	UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA	
LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS		
Caixa Postal 19062 • 81.531-980 • Curitiba – PR • Tel. (41) 3361-3281 • Fax (41) 3361-3671 • www.lamir.ufpr.br • lamir@ufpr.br		
<u>CERTIFICADO DE ANÁLISE</u> Nº. 2023 211 Petro NBR 02		
Análise solicitada: Análise petrográfica de agregado para concreto – Parte 2: Agregado graúdo – norma ABNT NBR 7389-2 Análise petrográfica para verificação da potencialidade reativa de agregados em presença de álcalis do concreto – norma ABNT NBR 15577-3 Caracterização petrográfica mesoscópica complementada por análise microscópica de seção delgada por luz transmitida. Porcentagem mineralógica obtida por estimativa visual.		
Equipamento: Microscópio petrográfico Carl Zeiss, modelo AXIO Imager.A2m. Sistema de captura e tratamento de imagem <i>AxioVision</i> .		
Solicitante: FAUEPG - Fundação de Apoio ao Desenvolvimento Institucional, Científico e Tecnológico da UEPG	Data de entrada: 05/12/2023	Data de emissão: 28/02/2024
Identificação da amostra pelo solicitante: Amostra B		Nº LAMIR: 211/23-02
Descrição Petrográfica		
TIPO: ☐ Cascalho ☐ Pedrisco ☒ Fragmento de rocha ☐ Testemunho de sondagem ☐ Pedra brita		
FORMA DOS FRAGMENTOS/ÍNDICE DE FORMA (para pedra britada e pedrisco): ☐ Lamelar ☐ Equidimensional ☐ Alongada ☒ Não se aplica		
PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS: ☒ Rocha muito coerente ☐ Rocha coerente ☐ Rocha pouco coerente ☐ Rocha friável		
COR: Cinza escura		
ESTRUTURA: ☐ Maciça ☒ Foliada ☐ Bandada ☐ Outra:		
DESCRIÇÃO: Epidoto-muscovita-plagioclásio-feldspato alcalino-biotita-quartzoxisto com estrutura foliada e textura lepidoblástica muito fina a fina. A rocha é composta por cristais de quartzo, biotita, feldspato alcalino, plagioclásio, muscovita, epidoto, carbonato e minerais opacos. Os cristais de biotita e muscovita estão orientados preferencialmente, desenvolvendo uma foliação/xistosidade espaçada. Os cristais de feldspato estão incipientemente argilizados e sericitizados, configurando aos cristais aspecto turvo. De forma localizada observa-se textura mirmequítica em cristais de feldspato. Os cristais de quartzo estão recrystalizados, com contatos lobados e irregulares, localmente formando novos grãos de granulação muito fina. Mais de 5% dos cristais de quartzo apresentam granulometria menor que 0,15 mm (quartzo microgranular).		
PÁGINA 1 de 6		
<i>OS RESULTADOS ANALÍTICOS REFEREM-SE APENAS ÀS AMOSTRAS ANALISADAS PELO LAMIR. REPRODUÇÕES DEVEM SER TOTAIS, REFERENCIANDO O NÚMERO DO CERTIFICADO. ESTA VIA ORIGINAL SÓ TEM VALIDADE QUANDO ACOMPANHADA DA CHANCELA DO LAMIR E RUBRICAS DO RESPONSÁVEL TÉCNICO E DO COORDENADOR DO LABORATÓRIO.</i>		
Responsável Técnico:		Diretora:
Guilherme Fedalto – Geólogo, Msc. – CREA PR-161049/D		Profª. Drª. Anelize M. B. Rumbelsperger



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS

Caixa Postal 19062 • 81.531-980 • Curitiba – PR • Tel. (41) 3361-3281 • Fax (41) 3361-3671 • www.lamir.ufpr.br • lamir@ufpr.br

CERTIFICADO DE ANÁLISE

Nº. 2023 211 Petro NBR 02

Composição mineralógica		%
Primários	Quartzo	40%
	Biotita	30%
	Feldspato alcalino	10%
	Plagioclásio	10%
	Muscovita	5%
	Epidoto	5%
	Minerais opacos	Traços
	Carbonato	Traços
Secundários	Argilominerais	Traços
	Sericita	Traços

DELETÉRIOS:	ESTIMATIVA PARA CADA FASE:		
☐ Opala	☐ <1%	☐ 1% a 5%	☐ >5%
☐ Calcedônia	☐ <1%	☐ 1% a 5%	☐ >5%
☐ Vidro Vulcânico	☐ <1%	☐ 1% a 5%	☐ >5%
☐ Vidro devitrificado	☐ <1%	☐ 1% a 5%	☐ >5%
☐ Clorofeita	☐ <1%	☐ 1% a 5%	☐ >5%
☐ Zeólita	☐ <1%	☐ 1% a 5%	☐ >5%
☒ Quartzo deformado	☐ <1%	☐ 1% a 5%	☒ >5%
☒ Quartzo microgranular	☐ <1%	☐ 1% a 5%	☒ >5%
☐ Outros:	☐ <1%	☐ 1% a 5%	☐ >5%

TEXTURA: Lepidoblástica fina a muito fina

GRANULAÇÃO:
☐ Grossa (3 µm e 5 cm) ☐ Média (5 mm e 1 mm) ☒ Fina (<1 mm)

ESTADO DE ALTERAÇÃO:
☒ Rocha sã ☐ Rocha pouco alterada ☐ Rocha alterada

QUARTZO: ÂNGULO DE EXTINÇÃO ONDULANTE:

PÁGINA 2 de 6

OS RESULTADOS ANALÍTICOS REFEREM-SE APENAS AS AMOSTRAS ANALISADAS PELO LAMIR. REPRODUÇÕES DEVEM SER TOTAIS, REFERENCIANDO O NÚMERO DO CERTIFICADO. ESTA VIA ORIGINAL SÓ TEM VALIDADE QUANDO ACOMPANHADA DA CHANCELA DO LAMIR E RUBRICAS DO RESPONSÁVEL TÉCNICO E DO COORDENADOR DO LABORATÓRIO.

Responsável Técnico:

Diretora:

Guilherme Fedalto – Geólogo, Msc. – CREA PR-161049/D

Profª. Drª. Anelize M. B. Rumbelsperger



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS

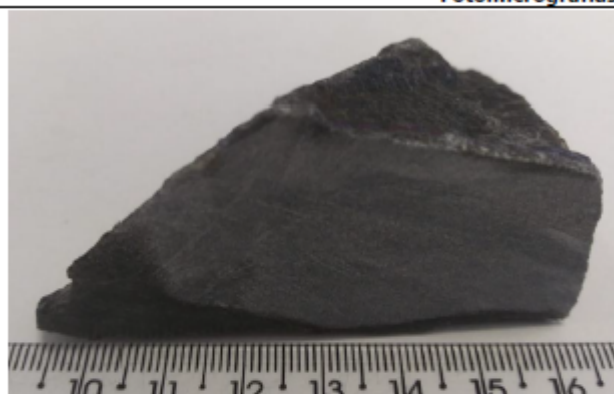
Caixa Postal 19062 • 81.531-980 • Curitiba – PR • Tel. (41) 3361-3281 • Fax (41) 3361-3671 • www.lamir.ufpr.br • lamir@ufpr.br

CERTIFICADO DE ANÁLISE

Nº. 2023 211 Petro NBR 02

☐ <15°	☐ 15° a 30°	☐ >30%	☒ Não se aplica
PORCENTAGEM DE QUARTZO MICROGRANULAR:			
☐ <5%	☐ 5% a 15%	☒ >15%	☐ Não se aplica
FELDSPATOS – Texturas potencialmente reativas:			
☒ Mirmequita (quartzo vermiforme)	☐ Pertita em chamas	☐ Não se aplica	
GRANULAÇÃO DA MATRIZ/CIMENTO (para rochas sedimentares):			
☐ <1 mm	☐ 1 mm a 0,2 mm	☐ <0,2 mm	☒ Não se aplica
MICROFISSURAÇÃO:			
☒ Ausente ou fraco	☐ Moderado	☐ Forte	☐ Não se aplica
TIPO DE ROCHA:			
☐ Ígnea	☐ Sedimentar	☒ Metamórfica	
CLASSIFICAÇÃO PETROGRÁFICA: Epidoto-muscovita-plagioclásio-feldspato alcalino-biotita-quartzoxisto'.			
REATIVIDADE PONTECIAL ÁLCALI-AGREGADO:			
☒ Potencialmente reativa		☐ Potencialmente inócua	

Fotomicrografias



A

A – Amostra macro descrita.
B – Lâmina delgada descrita.



B

PÁGINA 3 de 6

OS RESULTADOS ANALÍTICOS REFEREM-SE APENAS ÀS AMOSTRAS ANALISADAS PELO LAMIR. REPRODUÇÕES DEVEM SER TOTAIS, REFERENCIANDO O NÚMERO DO CERTIFICADO. ESTA VIA ORIGINAL SÓ TEM VALIDADE QUANDO ACOMPANHADA DA CHANCELA DO LAMIR E RUBRICAS DO RESPONSÁVEL TÉCNICO E DO COORDENADOR DO LABORATÓRIO.

Responsável Técnico:

Diretora:

Guilherme Fedalto – Geólogo, Msc. – CREA PR-161049/D

Profª. Drª. Anelize M. B. Rumbelsperger



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

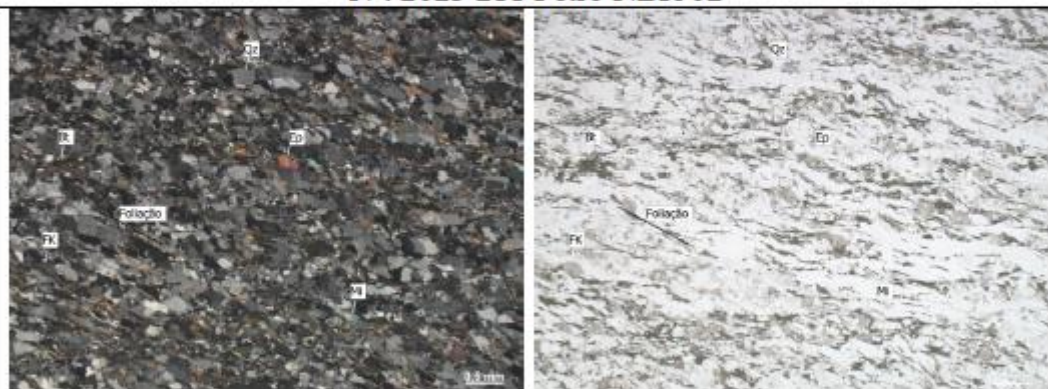


LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS

Caixa Postal 19062 • 81.531-980 • Curitiba – PR • Tel. (41) 3361-3281 • Fax (41) 3361-3671 • www.lamir.ufpr.br • lamir@ufpr.br

CERTIFICADO DE ANÁLISE

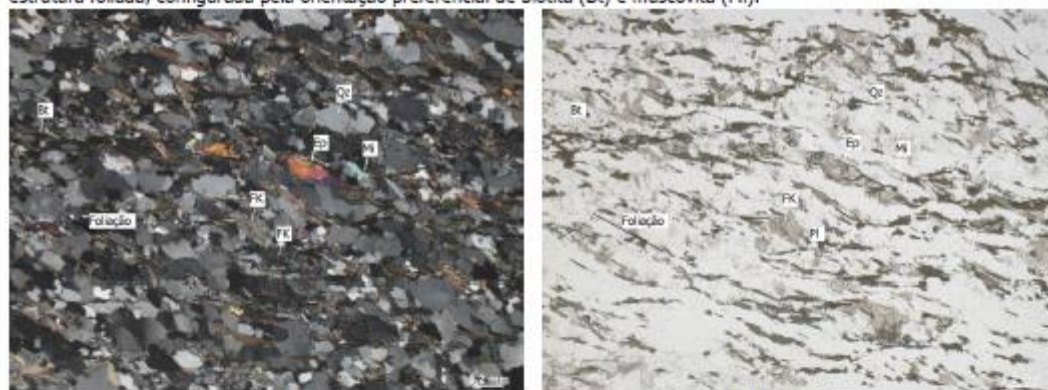
Nº. 2023 211 Petro NBR 02



C

D

C e D (aumento 10X/ luz polarizada) – Trama geral da rocha, onde se observa textura lepidoblástica fina a muito fina e estrutura foliada, configurada pela orientação preferencial de biotita (Bt) e muscovita (Mi).



E

F

E e F (aumento 50x, luz polarizada e natural, respectivamente) – Composto a rocha, observam-se cristais de quartzo (Qtz), biotita (Bt), feldspato alcalino (FK), plagioclásio (Pl), muscovita (Mi) e epidoto (Ep). Os cristais de biotita e muscovita estão orientados preferencialmente, desenvolvendo uma foliação/xistosidade. Notar que os cristais de feldspato estão argilizados e sericitizados, com aspecto turvo.

PÁGINA 4 de 6

OS RESULTADOS ANALÍTICOS REFEREM-SE APENAS ÀS AMOSTRAS ANALISADAS PELO LAMIR. REPRODUÇÕES DEVEM SER TOTAIS, REFERENCIANDO O NÚMERO DO CERTIFICADO. ESTA VIA ORIGINAL SÓ TEM VALIDADE QUANDO ACOMPANHADA DA CHANCELA DO LAMIR E RUBRICAS DO RESPONSÁVEL TÉCNICO E DO COORDENADOR DO LABORATÓRIO.

Responsável Técnico:

Diretora:

Guilherme Fedalto – Geólogo, Msc. – CREA PR-161049/D

Profª. Drª. Anelize M. B. Rumbelsperger



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

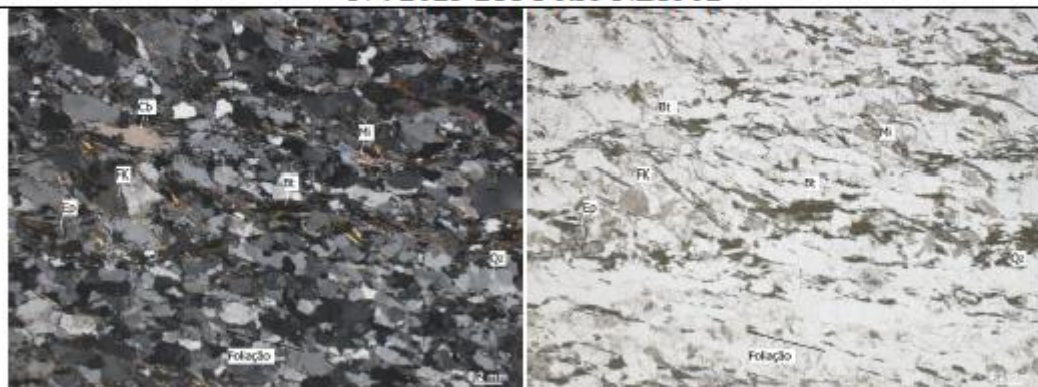


LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS

Caixa Postal 19062 • 81.531-980 • Curitiba – PR • Tel. (41) 3361-3281 • Fax (41) 3361-3671 • www.lamir.ufpr.br • lamir@ufpr.br

CERTIFICADO DE ANÁLISE

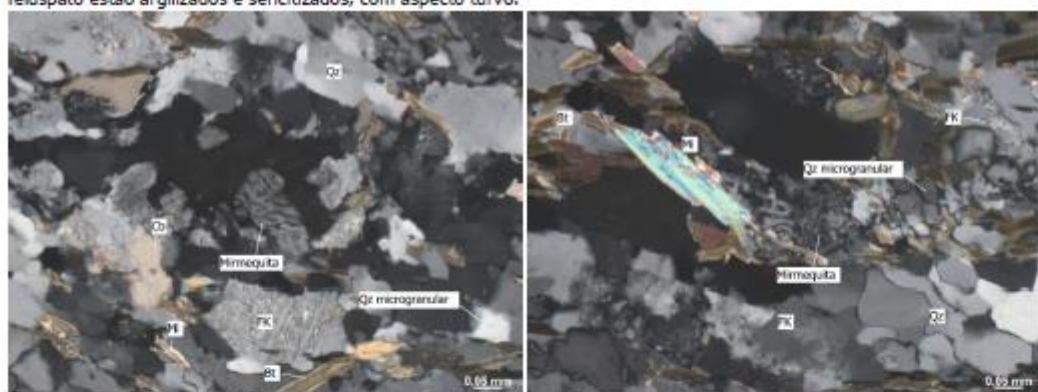
Nº. 2023 211 Petro NBR 02



G

H

G e H (aumento 5,0X/ luz polarizada e natural, respectivamente) – Composto a rocha, observam-se cristais de quartzo (Qz), biotita (Bt), feldspato alcalino (FK), plagioclásio (Pl), muscovita (Mi), epidoto (Ep) e carbonato (Cb). Os cristais de biotita e muscovita estão orientados preferencialmente, desenvolvendo uma foliação/xistosidade. Notar que os cristais de feldspato estão argilizados e sericitizados, com aspecto turvo.



I

J

I e J (aumento 20,0X/ luz polarizada) – Observam-se cristais com contatos lobados e irregulares, sugerindo feições de recrystalização. Observam-se cristais de quartzo (Qz), plagioclásio, feldspato alcalino (FK), biotita (Bt), muscovita (Mi) e carbonato (Cb). Notar cristais de quartzo microgranular e textura mirmequítica.

PÁGINA 5 de 6

OS RESULTADOS ANALÍTICOS REFEREM-SE APENAS ÀS AMOSTRAS ANALISADAS PELO LAMIR. REPRODUÇÕES DEVEM SER TOTAIS, REFERENCIANDO O NÚMERO DO CERTIFICADO. ESTA VIA ORIGINAL SÓ TEM VALIDADE QUANDO ACOMPANHADA DA CHANCELA DO LAMIR E RUBRICAS DO RESPONSÁVEL TÉCNICO E DO COORDENADOR DO LABORATÓRIO.

Responsável Técnico:

Diretora:

Guilherme Fedalto – Geólogo, Msc. – CREA PR-161049/D

Profª. Drª. Anelize M. B. Rumbelsperger



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS

Caixa Postal 19062 • 81.531-980 • Curitiba – PR • Tel. (41) 3361-3281 • Fax (41) 3361-3671 • www.lamir.ufpr.br • lamir@ufpr.br

CERTIFICADO DE ANÁLISE

Nº. 2023 211 Petro NBR 02

Conclusões

A rocha descrita pode ser classificada como potencialmente reativa por apresentar mais que 5% de quartzo microgranular e quartzo vermiforme (mirmequita)

A norma não sugere um limite máximo aceitável de quartzo microgranular para classificação do agregado como potencialmente inócuo.

OBSERVAÇÃO: A descrição petrográfica possui certo caráter subjetivo e interpretativo quanto à cor e à quantificação mineralógica. O resultado petrográfico apresentado restringe-se à amostra analisada.

¹Fettes, D. J., Desmons, J., Árkai, P., Brodie, K., & Bryhn, I. (2007). *Metamorphic rocks: a classification and glossary of terms*. Cambridge: Cambridge university press.

- FINAL DO CERTIFICADO -



Documento assinado digitalmente
GUILHERME FEDAUTO
Data: 28/02/2024 16:43:49-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>



Documento assinado digitalmente
ANELIZE MANUELA BAHNIK RUMBELSPERGER
Data: 01/03/2024 12:24:13-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

PÁGINA 6 de 6

OS RESULTADOS ANALÍTICOS REFEREM-SE APENAS ÀS AMOSTRAS ANALISADAS PELO LAMIR. REPRODUÇÕES DEVEM SER TOTAIS, REFERENCIANDO O NÚMERO DO CERTIFICADO. ESTA VIA ORIGINAL SÓ TEM VALIDADE QUANDO ACOMPANHADA DA CHANCELA DO LAMIR E RUBRICAS DO RESPONSÁVEL TÉCNICO E DO COORDENADOR DO LABORATÓRIO.

Responsável Técnico:

Diretora:

Guilherme Fedalto – Geólogo, Msc. – CREA PR-161049/D

Profª. Drª. Anelize M. B. Rumbelsperger

APÊNDICE C – TRAÇOS E PROPORÇÕES DOS CORPOS DE PROVA DE CILÍNDRICOS DE ARGAMASSA

	Tipo de Cura	Unidades	Traço (ASTM C – 1260/07)	Aglomerante (g)		Agregado (g)		Água (g)	Soluções NaOH		Silicato de sódio (g)
				1		2,25		0,55			
			Amostra	CP II-F 32 (g)	MK (g)	A	B		Solução 10 mol (g)	Solução 15 mol (g)	
CPs	Cura em água 60 °C – GP completo	8	REF	1200	-	2700	2700	664	-	-	-
		8	5%	1140	60			630,8	14	-	33,3
		8	10%	1080	120			597,6	28	-	66,7
		8	15%	1020	180			564,4	42	-	100
		8	20%	960	240			531,2	56	-	133,3
		8	5%	1140	60			630,8	-	16	33,3
		8	10%	1080	120			597,6	-	32	66,7
		8	15%	1020	180			564,4	-	48	100,0
		8	20%	960	240			531,2	-	64	133,3
	Cura em água 60 °C – Metakaolin somente	8	REF	1200	-	2700	2700	664	-	-	-
		8	5%	1140	60			664	-	-	-
		8	10%	1080	120			664	-	-	-
		8	15%	1020	180			664	-	-	-
		8	20%	960	240			664	-	-	-
	Cura em NaOH 60 °C – Metakaolin somente	8	REF	1200	-	2700	2700	664	-	-	-
		8	5%	1140	60			664	-	-	-
		8	10%	1080	120			664	-	-	-
		8	15%	1020	180			664	-	-	-
		8	20%	960	240			664	-	-	-
			304	Σ	40800	4800	51300	51300	23904	280	320

APÊNDICE D – TRAÇOS E PROPORÇÕES DAS BARRAS DE ARGAMASSA

	Tipo de Cura	Unidades	Traço (ASTM C – 1260/07)	Aglomerante (g)		Agregado (g)		Água (g)	Soluções NaOH		Silicato de sódio (g)
				1		2,25		0,55			
			Amostra	CP II-F 32 (g)	MK (g)	A	B		Solução 10 mol (g)	Solução 15 mol (g)	
Barras	Cura em água 60 °C – GP completo	3	REF	440	-	990	990	243,5	-	-	-
		3	5%	418	22			231,3	5,1	-	12,2
		3	10%	396	44			219,1	10,3	-	24,4
		3	15%	374	66			206,9	15,4	-	37
		3	20%	352	88			194,8	20,5	-	48,9
		3	5%	418	22			231,3	-	5,9	12,2
		3	10%	396	44			219,1	-	11,7	24,4
		3	15%	374	66			206,9	-	17,6	37
		3	20%	352	88			194,8	-	23,5	48,9
	Cura em água 60 °C – Metakaolin somente	3	REF	440	-	990	990	243,5	-	-	-
		3	5%	418	22			243,5	-	-	-
		3	10%	396	44			243,5	-	-	-
		3	15%	374	66			243,5	-	-	-
		3	20%	352	88			243,5	-	-	-
	Cura em NaOH 60 °C – Metakaolin somente	3	REF	440	-	990	990	243,5	-	-	-
		3	5%	418	22			243,5	-	-	-
		3	10%	396	44			243,5	-	-	-
		3	15%	374	66			243,5	-	-	-
		3	20%	352	88			243,5	-	-	-
			114	Σ	14960	1760	18810	18810	8764,8	102,7	117,3

APÊNDICE E – ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIAS MECÂNICAS À COMPRESSÃO

Traços	MK C (H ₂ O)	MK D (H ₂ O)	MK C (NaOH)	MK D (NaOH)	GP C 15M (H ₂ O)	GP C 10M (H ₂ O)	GP D 15M (H ₂ O)	GP D 10M (H ₂ O)
0% vs 5%	Insignificante	Insignificante	Insignificante	** p<0.01	** p<0.01	Insignificante	** p<0.01	** p<0.01
0% vs 10%	Insignificante	** p<0.01	** p<0.01	* p<0.05	Insignificante	** p<0.01	** p<0.01	** p<0.01
0% vs 15%	Insignificante	* p<0.05	Insignificante	Insignificante	** p<0.01	** p<0.01	Insignificante	Insignificante
0% vs 20%	Insignificante	Insignificante	Insignificante	Insignificante	** p<0.01	** p<0.01	Insignificante	Insignificante
5% vs 10%	Insignificante	** p<0.01	Insignificante	Insignificante	Insignificante	Insignificante	Insignificante	Insignificante
5% vs 15%	Insignificante	Insignificante	Insignificante	* p<0.05	Insignificante	* p<0.05	** p<0.01	** p<0.01
5% vs 20%	Insignificante	Insignificante	** p<0.01	** p<0.01	Insignificante	** p<0.01	Insignificante	Insignificante
10% vs 15%	Insignificante	Insignificante	Insignificante	Insignificante	* p<0.05	Insignificante	** p<0.01	** p<0.01
10% vs 20%	Insignificante	** p<0.01	** p<0.01	Insignificante	* p<0.05	* p<0.05	* p<0.05	* p<0.05
15% vs 20%	Insignificante	* p<0.05	** p<0.01	Insignificante	Insignificante	Insignificante	Insignificante	Insignificante

APÊNDICE F – ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS ENSAIOS DE ABSORÇÃO

Traços	MK C (H ₂ O)	MK D (H ₂ O)	MK C (NaOH)	MK D (NaOH)	GP C 15M (H ₂ O)	GP C 10M (H ₂ O)	GP D 15M (H ₂ O)	GP D 10M (H ₂ O)
0% vs 5%	Insignificante	* p<0.05	Insignificante	Insignificante	* p<0.05	* p<0.05	** p<0.01	* p<0.05
0% vs 10%	Insignificante	Insignificante	** p<0.01	** p<0.01	* p<0.05	Insignificante	Insignificante	Insignificante
0% vs 15%	Insignificante	** p<0.01	Insignificante	* p<0.05	Insignificante	Insignificante	** p<0.01	Insignificante
0% vs 20%	** p<0.01	** p<0.01	Insignificante	Insignificante	* p<0.05	** p<0.01	** p<0.01	Insignificante
5% vs 10%	Insignificante	** p<0.01	* p<0.05	* p<0.05	Insignificante	Insignificante	* p<0.05	Insignificante
5% vs 15%	Insignificante	** p<0.01	Insignificante	Insignificante	Insignificante	Insignificante	** p<0.01	** p<0.01
5% vs 20%	* p<0.05	** p<0.01	Insignificante	Insignificante	Insignificante	Insignificante	** p<0.01	** p<0.01
10% vs 15%	* p<0.05	* p<0.05	** p<0.01	Insignificante	Insignificante	Insignificante	** p<0.01	Insignificante
10% vs 20%	** p<0.01	** p<0.01	** p<0.01	* p<0.05	Insignificante	* p<0.05	** p<0.01	Insignificante
15% vs 20%	Insignificante	Insignificante	Insignificante	Insignificante	Insignificante	** p<0.01	Insignificante	Insignificante

APÊNDICE G – FASES OBSERVADAS NA ANÁLISE DE DRX

	Nome	Meta.	Agregados		Geopolímeros				MK H2O C		MK H2O D		MK C (NaOH)		MK D (NaOH)		GP C 10 mol (H2O)		GP C 15 mol (H2O)		GP D 10 mol (H2O)		GP D 15 mol (H2O)	
					10 mol		15 mol																	
			C	D	Ambi	60 °C	Ambi	60 °C	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20
An.	Anortita																							
Ak.	Akermanite																							
Al.	Albita																							
Ad.	Andesina																							
At.	Anitite																							
A.	Antigorite																							
B.	Boggsita																							
Bi.	Biotita																							
Cz.	Clinozoisita																							
D.	Diopside																							
En.	Enstatite																							
E.	Estilbite																							
Et.	Etringita																							
Fe.	Ferrosilita																							
Fl.	Flogopita																							
Gi.	Gipsita																							
H.	Hatrumite																							
K.	Kaliophilita																							
Lu.	Leucita																							
La.	Labradorita																							
M.	Muscovita																							
Me.	Melilita																							
Mu.	Mullita																							
Mi.	Microclínio																							
Mc.	Megakalsilita																							
N.	Silicato de sódio																							
Ne.	Nefelina																							
Na.	natrolita																							
Om.	Onfacita																							
P.	Berlinita																							
Pi.	Pigeonita																							
Po.	Portlandita																							
Si.	Quartzo																							
S.	Sanidina																							
Sl.	Silimanite																							
T.	Tobermorita																							
W.	Wollastonita																							
Z.	Zeólita																							

APÊNDICE H – CARACTERÍSTICAS DOS CRISTAIS OBSERVADOS POR MEIO DE DRX

Sigla	Nome dos cristais e referências	Características dos cristais
An.	Anortita 17,216–218,319	Segundo Davidovits (2017), no cimento geopolimérico o endurecimento resulta da policondensação dos polímeros bidimensionais Ca-poli(sialato) Si:Al=1, e (Na,K)-poli(sialato-disiloxo) Si:Al=3, com Si (Q3) em direção a geopolímeros 3D reticulados mais estáveis com Si(Q4). Este mecanismo fornece estabilidade a longo prazo porque os cátions Na⁺ ou K⁺ são fixados e aprisionados dentro das estruturas dos tipos Ca-anortita, Na-albita ou K-ortoclásio (como no feldspato natural ou plagioclásio). A anortita é comumente relatada na literatura, sendo também um indicativo da ocorrência da reação geopolimérica. Em seu trabalho Abdul Karim et al. (2020a), apresentam que a reação de geopolimerização ocorreu em argamassas geopoliméricas à base de solo. Isto foi confirmado pela detecção por meio de DRX de algumas fases zeolíticas como Albita/Anortita nos geopolímeros estudados. Aziz et al. (2023) relataram o surgimento na anortita em idades avançadas em amostras de mais de 10 anos de geopolímeros, denotando assim a sua interação com os precursores em longos períodos de utilização. Além disso, no mesmo estudo ficou comprovado o refinamento da matriz quando ocorre a formação da anortita devido à redução de porosidade. Ouamara et al. (2023) observaram que a anortita pode ser formada também com o aumento da temperatura, sendo que em seu estudo a partir de 1200 °C, tanto kalsilita e wollastonita deram lugar a leucita e anortita. Neste estudo ficou comprovado ainda que os comportamentos mecânicos dependem da formação tanto de fases de alta temperatura, como leucita e anortita, quanto de uma fase amorfa. Além disso, das diferenças as reatividades das soluções podem influenciar as propriedades do geopolímero. Quanto mais alcalina for a solução condensada, maior será a resistência à compressão nos traços estudados.
Ak	Akermanita 229,295,331,332	A formação de akermanita em geopolímeros foi observada no trabalho de Klima et al. (2023), sendo que foram utilizados resíduos de lâ mineral para a formação de agregados artificiais em altas e baixas temperaturas com ativador a base de sódio. Saludung et al. (2023) também observaram a formação de akermanita em geopolímeros produzidos a partir de cinzas volantes e escória granulada de alto forno usando soluções de silicato de sódio e hidróxido de sódio como soluções alcalinas. Neste estudo os geopolímeros foram curados em ambiente e em baixas temperaturas, passando por tratamentos térmicos (500 °C, 750 °C e 950 °C), sendo que a akermanita foi observada após estes tratamentos. Tahwia et al. (2023) também observou a formação de akermanita em geopolímeros baseados em resíduos de vidro e cerâmicas após tratamentos térmicos (200 °C a 800°C).

Continua

Continuação APÊNDICE H

Al.	Albita 17,218,230,244,318	Segundo Davidovits (2017), na rede tridimensional dos geopolímeros, o endurecimento resulta da policondensação dos polímeros bidimensionais Ca-poli(sialato) Si:Al=1, e (Na,K)-poli(sialato-disiloxo) Si:Al=3, com Si (Q3) em direção a geopolímeros 3D reticulados mais estáveis com Si(Q4). Este mecanismo fornece estabilidade a longo prazo porque os cátions Na⁺ ou K⁺ são fixados e aprisionados dentro das estruturas dos tipos Ca-anortita, Na-albita ou K-ortoclásio (como no feldspato natural ou plagioclásio) ¹⁷. A anortita é comumente observada em geopolímeros na literatura, sendo também um indicativo da ocorrência da reação. Abdul Karim et al. (2020a) relatam que a análise DRX mostrou que a reação de geopolimerização ocorreu em argamassas geopoliméricas à base de solo. Isto foi confirmado pela detecção de algumas fases zeolíticas como Albita/Anortita nos geopolímeros estudados geopolímeros. Neste mesmo viés, Nikolov et al. (2022) apresentaram em seu trabalho que, em baixas temperaturas, o geopolímero tradicional é caracterizado principalmente por uma estrutura amorfa. Porém, com o aumento da temperatura, o geopolímero passa a recrystalizar, principalmente em plagioclásios, feldspatóides ou feldspatos, que então, à semelhança da cerâmica tradicional, fundem-se, formando uma fase líquida. As principais fases minerais após o aquecimento dos sistemas geopoliméricos são sodalita, nefelina, albita, kaliophilita, leucita, sanidina, anortoclásio, kalsilita, cristobalita etc. Hassan et al. (2022) apresentam os mesmos resultados, sendo que em altas temperaturas ocorreram as fases cristalinas orientadas ao feldspato, como kaliophilita, leucita (ativada por K) e nefelina (ativada por Na). O ataque alcalino começa nas faces externas da partícula de metacaulinita e continua, camada por camada, desde as bordas até a parte interna da partícula ¹⁷. Esta é uma característica muito importante, o que induz dois mecanismos diferentes de geopolimerização e formando fases distintas como a nefelina (NaAlSiO₄), Si:Al=1, e a albita (NaAlSi₃O₈), Si:Al=3, sendo que estas duas fases podem coexistir com um valor global Si:Al=2 ¹⁷.
Ad.	Andesina 290,314	A andesina é um mineral observado em precursores naturais de vários trabalhos (Zhou et al., 2021a, 2021b), podendo ainda ser formada durante a geopolimerização e agregar resistências mecânicas nos geopolímeros como foi observado no trabalho de ²⁹⁰, sendo que foram utilizados como precursores cinzas volantes e escória assim com a adição de nano e micro sílica. No trabalho de Ranjbar et al. (2020) a andesina foi observada em baixas temperaturas em geopolímeros confeccionados com cinzas vulcânicas e ativados também com hidróxido de sódio e silicato de sódio, assim como no presente trabalho.

Continua

Continuação APÊNDICE H

A	Antigorite 222,223,333	A antigorita é um filossilicato muito comum naturalmente e que pode ocorrer em ambientes com a presença de magnésio ²⁰². Destaca-se que este cristal pode ser encontrado nos precursores utilizados na fabricação de geopolímeros assim como ser formado durante o seu processo de cura ^{222,223}. Segundo o trabalho de Kaze et al. (2023) após o aquecimento dos geopolímeros produzidos com metacaulim a altas temperaturas (400 °C e 600 °C), foram possíveis observar novos picos característicos por meio de DRX, com a presença de pigeonita e antigorita, sendo que esta formação está intimamente ligada a presença de magnésio nas pastas. Tchakouté e Rüschler (2017) relatam em seu trabalho que para o estudo da formação de geopolímeros utilizaram cinco diferentes ativadores alcalinos preparados com hidróxido de sódio em concentrações molares de 8, 10, 12, 14 e 16 M e silicato de sódio, na proporção volumétrica de 1:1. Os ativadores alcalinos obtidos foram utilizados juntamente com metacaulim para obtenção de geopolímeros à base de rocha feldspáticas. As pastas foram curadas à temperatura ambiente durante 28 dias, sendo que a antigorite foi observada nos geopolímeros formados assim como nos precursores minerais ²²⁰. Destaca-se que esta metodologia foi muito similar a empregada neste trabalho quando compara-se a forma de cura e materiais utilizados, demonstrando que a antigorite pode sim ser observada em baixas temperaturas. O trabalho de Kalinkina, Gurevich e Kalinkin (2018) estudou a possibilidade de utilização da antigorita presente em resíduos de mineração como precursor em geopolímeros. Os geopolímeros foram preparados misturando a antigorita moída com vidro, permanecendo em curas úmida e ambiente por 28 dias. Os geopolímeros obtidos apresentaram resistências mecânicas de até 49 MPa, demonstrando assim a possibilidade de diversos usos industriais.
---	---------------------------	--

Continua

Continuação APÊNDICE H

B	Boggsita 224–228	A boggsita é um silicato de alumínio sódio cálcico hidratado, que também pode ser denotado como (N,C)-A-S-H em sua fase gel, sendo ainda membro do grupo da zeólitas ²²⁴. No trabalho de Wan-en et al. (2022) foi estudado o emprego de vários ativadores sólidos juntamente com cinzas volantes para a obtenção de geopolímeros monocomponentes. Neste estudo a utilização de hidróxido de sódio favoreceu o ataque de da ligações Si–O e Al–O nas cinzas volantes, liberando alta concentração de Ca^{2+}, íons Na^+, Al^{3+}, Si^{4+} e OH, necessários para a precipitação do produto da reação de geopolimerização. Tal situação tornou propícia a formação do gel (N,C)-A-S-H e consequentemente a boggsita, sendo que os íons Na^+ e Ca^+ atuam como balanceadores de carga no SiO_4 e AlO_4-tetraédricos. À medida que a reação progride, os ativadores alcalinos sólidos e as cinzas volantes se dissolveram simultaneamente, levando a uma proporção consistente da concentração dos íons locais e dando continuidade a reação. Alguns trabalhos evidenciam que o aparecimento da boggsita como material zeolíticos pode contribuir para o ganho de resistências mecânicas nos geopolímeros ^{225,226}. No trabalho de Wan-en et al. (2021) foi evidenciado que para geopolímeros desenvolvidos usando cinzas volantes, a desagregação desta liberara uma alta concentração de Na, Ca, Al e Si na fase inicial da mistura, sendo que todos os elementos podem ser precipitados simultaneamente. Ao mesmo tempo, a condição de cura por autoaquecimento exotérmico, pode causar a reação de condensação acelerada da mistura, em que o tempo dado para a troca iônica nos sistemas é. Assim, tanto os íons Na^+ quanto os Ca^{2+} atuaram como carga balanceador na estrutura de cadeia tetraédrica ligada a SiO_4 e AlO_4. Tal situação propiciou a formação do gel 3D (N,C)-ASH assim como o surgimento de cristais de boggsita. Yang et al. (2022) estudaram o uso de escória de silicato de cálcio, cinza volante e escória de alto-forno como precursores para a obtenção de geopolímeros. O ativador alcalino foi o silicato de sódio, sendo que que os principais materiais observados nos geopolímeros aos sete dias de cura foram o silicato dicálcico, calcita, lawsonita, C-S-H, boggsita, mulita, tetranatrolita, beidelita, quartzo e wairakita. Destaca-se que neste estudo a bobbsita foi observada inclusive nos ensaios de MEV.
Bi.	Biotita 17,268,320,321	Quanto a biotita que ocorre no agregado D, destaca-se que esta é um mineral do grupo dos filossilicatos e do subgrupo das micas, sendo observada em rochas naturais com facilidade ²⁰². A biotina foi observada em diversos materiais precursores em geopolímeros, sendo um mineral que reage facilmente com meios alcalinos formando cadeias geopoliméricas ^{16,248,300,301}. Merabtene, Kacimi e Clastres (2019) apresentam em seu trabalho que em geopolímeros compostos de metacaulim e lodo de barragens ativados por hidróxido de potássio formam biotita, muscovita e kalicianita após cura em estufa à 40 °C durante 14 dias. Os autores relatam que a cristalização da matriz gera redução nas resistências e que as formações amorfas são mais indicadas para.

Continua

Continuação APÊNDICE H

Cz.	Clinozoisita 247	A clinozoisita é um mineral da classe dos silicatos, pertencente ao chamado "grupo da tobermorita" ²⁰² . A tobermorita indica que ocorreu a geopolimerização conforme observado no trabalho de Jena e Panigrahi (2022), sendo que foi possível observar a formação de clinozoisita, gismondina, natrolita, tobermorita, wairakite e C-S-H em geopolímeros feitos com escória de ferro e cromo. Mesma observação foi feita por Singh et al. (2024) em seu trabalho realizado com uso de escória de alto forno, sendo que após a reação com álcalis, observou-se a presença das fases clinozoisita, gismondina, natrolita, tobermorita e wairakite, que podem estar associadas à geopolimerização, além de produtos de hidratação, isto é, gel C-S-H (Bhadauria, 2021).
D	Diopsídio 320–322	O diopsídio trata-se de um mineral classificado como silicato e foi observado no trabalho de Hakem Aziz e Al Bakri Abdullah (2022) em geopolímeros confeccionados com escórias de alto forno aquecidas à 1000 °C. Utilizando caulim e cerâmicas em pó Kaya et al. (2022) formaram geopolímeros com a presença de diópsidio, caulinita, quartzo, muscovita e anortita. No trabalho de Bayer Ozturk, Cirik e Atabey (2023) foram utilizados resíduos cerâmicos para a produção de argamassas geopoliméricas em baixas temperaturas, sendo que os principais cristais observados foram diopsídio, silicato de cálcio hidratado e wollastonita. Tais trabalhos evidenciam que a ocorrência do diopsídio pode estar sim atrelado a geopolimerização e formação de silicatos na matriz da argamassa estudada.
En.	Enstatite 315–317	Utilizando metacaulim, bauxita e talco calcinados como precursores e hidróxido e silicato de potássio como ativadores Nemaleu Deutou et al. (2021) puderam observar a formação de enstatita em seus geopolímeros após tratamento térmico. Furlani et al. (2022) observaram também a formação de enstatita em geopolímeros formados por areia de olivina de metalurgia, metacaulim, uma solução de silicato de sódio e uma solução de hidróxido de sódio. Neste trabalho os autores relatam que o seu surgimento a enstatita está intimamente ligado ao tratamento térmico realizado à 900 °C. Yu et al. (2023) utilizando escória de níquel com alto teor de magnésio e cinzas volantes para a produção de geopolímeros observaram a presença de enstatita nos materiais precursores, mesma situação que ocorre na presente tese.
E.	Estilbite 252,253	A estilbite é um silicato do grupo das zeólitas ²⁰² . Não existem muitos trabalhos que relatem a formação deste tipo de zeólita em geopolímeros, mas a sua ocorrência em precursores ^{252,253} . Desta forma a sua identificação nos ensaios de DRX está provavelmente atrelada a formação de zeólitas de forma geral devido ao tipo de estrutura compartilhada ou com semelhanças entre as formas que estas ocorrem.
Fe.	Ferrosilita 334–336	A ferrosilita é um silicato de ferro natural geralmente observado nos materiais precursores em geopolímeros, não estando diretamente ligado com os processos de geopolimerização ^{334–336} .
Fl.	Flogopita 337	A flogopita faz parte do grupo dos filossilicatos e foi observada no agregado D.

Continua

Continuação APÊNDICE H

Gi	Gipsita 338–340	A gipsita é observada em geopolímeros confeccionados em baixas temperaturas, como no trabalho de Elnagar et al. (2024). Neste trabalho, os geopolímeros foram confeccionados com rochas vulcânicas denominadas de tuff, sendo utilizado hidróxido de sódio como ativador e temperaturas de cura de 60 °C. Os principais produtos observados na formação de geopolímeros de tufo incluem foram os géis álcali-ativados ricos em cálcio e sódio assim como gipsita, goethita e quartzo. (GUO et al., 2023) observaram em seu trabalho que a gipsita, presente nos precursores, pode ser totalmente consumida durante o processo de geopolymerização com a ativação por meio de hidróxido de sódio e silicato de sódio. Tchakoute et al. (2015) observaram que quando a gipsita está presente nos precursores e não é totalmente utilizada nas reações geopoliméricas, a sua presença pode ocasionar reduções nas resistências mecânicas.
H.	Hatrurite 341,342	A hatrurite também pode ser observada em geopolímeros após a ativação alcalina, sendo um produto de polimerização destes compostos (Deb et al., 2022; Zhang, D. et al., 2023).
K.	Kaliophilita 231–233,330	Quanto a kaliophilita, Ren et al. (2023) concluíram que com o aumento do teor de produtos cristalinos em um geopolímero à base de metacaulim, consequentemente se melhora a refratariedade do material. Experimentalmente, foi comprovado que os produtos da fase cristalina formados nos geopolímeros estudados são cristais de zeólita (zeólita A, sodalita, kaliophilita e leucita). Zeólita é um material microporoso com baixa condutividade térmica e excelente resistência a altas temperaturas e é altamente adequado como potencial material à prova de fogo 276. Neste trabalho a zeólita se mostrou capaz de melhorar o desempenho ao fogo do geopolímero, regulando a composição do produto e transformando os produtos gelatinosos em cristais de zeólita ²⁵⁶. Klima et al. (2022) apresentaram em seu trabalho que a kaliophilita pode ser formada em geopolímeros em baixas e altas temperaturas (600–900 °C), sendo que nesta temperatura o grupo feldspatóide de cristais com baixo teor de sílica formariam nefelina (sistema Na) e kaliophilita (sistema K)). Essas mudanças estão principalmente relacionadas à temperatura de transição vítrea e ao comportamento viscoelástico dos sólidos. Neste mesmo viés, Nikolov et al. (2022) apresentaram em seu trabalho que, em baixas temperaturas, o geopolímero tradicional é caracterizado principalmente por uma estrutura amorfa. Porém, com o aumento da temperatura, o geopolímero passa a recristalizar, principalmente em plagioclásios, feldspatóides ou feldspatos, que então, à semelhança da cerâmica tradicional, fundem-se, formando uma fase líquida. As principais fases minerais após o aquecimento dos sistemas geopoliméricos são sodalita, nefelina, albita, kaliophilita, leucita, sanidina, anortoclásio, kalsilita, cristobalita, etc. Hassan et al. (2022) observaram os mesmos resultados, sendo que em altas temperaturas ocorreram as fases cristalinas orientadas ao feldspato, como kaliophilita, leucita (ativada por K) e nefelina (ativada por Na).

Continua

Continuação APÊNDICE H

Lu	Leucita 233,343,344	A leucita é um mineral da classe dos silicatos e que também ocorre em geopolímeros, mas geralmente após tratamentos térmicos. No trabalho de Yan et al. (2023) a leucita foi observada em espumas geopoliméricas à base de lama vermelha e escória após tratamento térmico (700 °C e 1000 °C). Kohout et al. (2022) também identificaram a leucita em geopolímeros compostos com metacaulim e argilas calcinadas com ativador alcalino de potássio. Nikolov et al. (2022) estudaram a formulação de pastas geopoliméricas à base de resíduo de faialita e soluções ativadoras compostas de vidro solúvel em água e hidróxido de potássio.
La	Labradorita 345–347	Mineral observado no próprio agregado C.
M	Melilita 249–251	A melilita que também ocorreu nos geopolímeros com cura térmica é um indicativo da ocorrência da geopolimerização, sendo que o geopolímeros em seu momento de consolidação podem formar redes do tipo melilita ²⁴⁹ . Zhou et al. (2022) apresenta em seu trabalho que a melilita é uma das principais fases observadas nos geopolímeros juntamente com a albita. Aghabeyk, Azadmehr e Hezarkhani (2022) apresentam em seu trabalho que após a ativação alcalina a melilita e jadeíta formam a matriz geopolimérica fabricada com feldspatos. Os autores informam que a melilita é um produto da interação do hidróxido de sódio com o quartzo e a clinoptilolita-Na em temperaturas entre 60 °C e 70 °C.
Um.	Mulita 228,291,292,294	Yang et al. (2022) estudaram o uso de escória de silicato de cálcio, cinza volante e escória de alto-forno como precursores para a obtenção de geopolímeros. O ativador alcalino foi o silicato de sódio, sendo que os principais materiais observados nos geopolímeros aos sete dias de cura foram o silicato dicálcico, calcita, lawsonita, C-S-H, boggsita, mulita, tetranatrolita, beidelita, quartzo e wairakita. Destaca-se que neste estudo a boggsita foi observada inclusive nos ensaios de MEV. A silimanita é um mineral da classe dos silicoaluminatos e foi observada em diversos trabalhos, denotando a formação de cadeias geopoliméricas. Tebogo e Mika (2022) concluíram que, em geopolímeros formados principalmente com cinzas volantes e materiais cimentícios, ocorre a formação predominantemente de silimanita nas análises feitas por DRX. Alnahhal et al. (2022) concluíram que a silimanita é um dos polimorfos de aluminossilicato (Al_2SiO_5) e é precursora da mulita, sendo que a sua estrutura consiste em cadeias de octaedros de AlO_6 compartilhando bordas reticuladas por cadeias duplas de tetraedros TO_4 com estrita alternância de Si e Al. A silimanita também foi observada por Mahamat Ahmat et al. (2023) em geopolímeros feitos com pozolanas e cinzas volantes. Ficou demonstrado que em geopolímeros formados por cinzas volantes ocorre principalmente a formação de cristais de silimanita, mulita, calcita e quartzo.
Mi.	Microclínio 348,349	A wollastonita e microclínio são minerais que geralmente são observados em geopolímeros em seus precursores, ou apenas após tratamentos térmicos ^{229,230,348,349} .
Mc.	Megakalsilite 287	A megakalsilite é um cristal que também pode ser formado em geopolímeros conforme indicado por Zijun et al. (2021) em seu estudo, sendo que o mesmo utilizou as zeólitas naturais para a formação de zeólitas do tipo W, sendo que um dos produtos formados após a ativação alcalina foi a megakalsilite.
N	Silicato de sódio	Utilizado como ativador alcalino

Continua

Continuação APÊNDICE H

Ne.	Nefelina 229,230,296–298	A nefelina é um silicato de alumínio e sódio do grupo dos feldspatóides ²⁰², sendo uma estrutura cristalina comumente observada em geopolímeros segundo a literatura. No trabalho de Luo, Brouwers; Yu (2023) foi observada a formação de nefelina em geopolímeros compostos de cinzas volantes e escórias, sendo que os géis de aluminossilicato de sódio (N-(C)-ASH) formados durante a geopolimerização sofrem parcialmente recristalização, formando nefelina após tratamento térmico. Neste mesmo estudo a wollastonita também foi cristalizada a partir dos silicatos de cálcio amorfos formados pela geopolimerização. O trabalho de Tian et al. (2022), que estudou a imobilização dos radionuclídeos ¹³⁷Cs, comprovou que a maior parte das fases amorfas constantes em uma matriz geopolimérica formada pela ativação feita por hidróxido de sódio é transformada em nefelina após tratamento térmico. Kljajević et al. (2022) apresentaram em seu estudo a formação de nefelina em geopolímeros compostos por metacaulim ativado por hidróxido de sódio, mesmos materiais utilizados no presente trabalho.
Na	Natrolita 245,246	Yang et al. (2022) estudaram o uso de escória de silicato de cálcio, cinza volante e escória de alto-forno como precursores para a obtenção de geopolímeros. O ativador alcalino foi o silicato de sódio, sendo que os principais materiais observados nos geopolímeros aos sete dias de cura foram o silicato dicálcico, calcita, lawsonita, C-S-H, boggsita, mulita, tetranatrolita, beidelita, quartzo e wairakita. Destaca-se que neste estudo a boggsita foi observada inclusive nos ensaios de MEV. Nas amostras com elevação de temperatura ocorreu a tobermorita. Este mineral é da classe dos silicatos, pertencente ao chamado "grupo da tobermorita" (Museu de Minerais, 2024). A tobermorita indica que ocorreu a geopolimerização conforme observado no trabalho de Jena e Panigrahi, (2022), no qual foi possível observar a formação de clinozoisita, gismondina, natrolita, tobermorita, wairakite e C-S-H em geopolímeros feitos com escória de ferro e cromo. Mesma observação foi feita por Singh et al. (2024) em seu trabalho realizado com uso de escória de alto forno, sendo que após a reação com álcalis, observou-se a presença das fases clinozoisita, gismondina, natrolita, tobermorita e wairakita, que podem estar associadas à geopolimerização, além de produtos de hidratação, isto é, gel C-S-H (Bhadauria, 2021). A tobermorita também foi observada (Hakem Aziz e Al Bakri Abdullah (2022) em geopolímeros de escória de alto forno granulada com uso de cura térmica a uma temperatura de aquecimento de 1000°C. Merabtene, Kacimi e Clastres (2019) estudaram a confecção de geopolímeros com lodo de barragem, sendo que, após a consolidação, este apresentou tobermorita como um de seus principais cristais. Bhadauria (2021) produziu geopolímeros com o uso de cinzas volantes e ativadores alcalinos, sendo que a presença de clinozoisita, gismondina, natrolita, tobermorita e wairakita indicaram a ocorrência de geopolimerização. No mesmo trabalho também foi observada a formação de C-S-H na matriz dos geopolímeros formados.

Continua

Continuação APÊNDICE H

On	Onfacita 326,327	O trabalho de Jiao et al. (2018) estudou a formulação de geopolímeros tendo escórias como precursores e ativadores alcalinos à base de hidróxido de sódio e silicato de sódio. Os principais produtos formados pela geopolimerização deste trabalho foram C-S-H e a onfacita. Já no trabalho de Kuri et al. (2021), a onfacita foi também observada em geopolímeros compostos por cinzas volantes e escória de ferroníquel moída ativados por hidróxido de sódio, sendo formadas também albita e nefelina após tratamento térmico à 1000 °C.
P	Berlinita 219–221,350,351	A ocorrência da berlinita é um indicativo que ocorreu geopolimerização nas argamassas, sendo esta amplamente abordada na literatura como importante estrutura que reforça as cadeias geopoliméricas ^{219–221,350,351} . No trabalho de Pu et al. (2021) a berlinita foi formada na segunda etapa da geopolimerização devido à reação do alumínio lixiviado dos precursores. No mesmo trabalho relata-se que, em temperatura ambiente, a berlinita é um cristal formado rapidamente durante a geopolimerização, possuindo estrutura cristalina do quartzo, sendo que inclusive no DRX alguns picos de ambos os cristais podem se sobrepor. Além disso, a fase berlinita também existe no geopolímero à base de ácido fosfórico de metacaulim, desempenhando um papel importante no preenchimento e fortalecimento da estrutura do geopolímero ²⁹⁹ . Tchakouté et al. (2017) relatam que a berlinita é conhecida por ser isoestrutural ao quartzo e ambos têm propriedades físicas muito semelhantes. O trabalho relata ainda que devido ao efeito positivo desempenhado pelo quartzo no desenvolvimento da resistência do cimento geopolimérico, deve-se observar com cuidado a formação da berlinita pois esta pode contribuir nas reações geopoliméricas. Wang et al. (2017) apresentaram em seu trabalho que o geopolímero à base de fosfato foi sintetizado quimicamente à temperatura ambiente, apresentando resistência à compressão moderada aos 28 dias quando a relação molar Al/Si foi igual a 1. Um material amorfo estrutura de $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e uma fase cristalina, hidrogenofosfato de alumínio $(\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ foram os principais produtos da reação, e a exposição à temperatura elevada (200 °C) possibilitou as transições para a fase berlinita (AlPO_4) e o rearranjo de fases contendo silício.
Pi	Pigeonita 223,293,328,329	A pigeonita é um mineral do grupo dos inossilicatos e ocorre em geopolímeros obtidos em baixas temperaturas e após tratamentos térmicos ^{223,293,328,329} .
Q	Quartzo 202	Os minerais reativos mais comuns no Brasil são a opala ou sílica amorfa, calcedônia (variedade de quartzo fibroso ou criptocristalino), quartzo com ângulos de extinção ondulantes, cristobalita e tridimita (formas cristalizadas metaestáveis de sílica), vidros naturais ou vulcânicos (depósitos piroclásticos ou rochas vulcânicas), granitos, gnaisses e feldspatos alcalinos (Hasparyk, 2005; Macena de Carvalho, Rodrigues Arantes e Cavalcanti de Albuquerque, 2023; Macioski et al., 2023; Valduga e Paulon, 2004).
S	Sanidina 300	A sanidina é um mineral da classe dos silicatos e que geralmente é observada nos próprios precursores, não estando diretamente ligada com o processo de geopolimerização ³⁰⁰ .

Continua

Continuação APÊNDICE H

SI	Silimanite 291–294	A silimanita é um mineral da classe dos silicoaluminatos e ocorre em diversos trabalhos denotando a formação de cadeias geopoliméricas. Tebogo e Mika (2022) apresentaram em seu trabalho que, em geopolímeros formados principalmente com cinzas volantes e materiais cimentícios, ocorreu a formação predominantemente de silimanita nas análises feitas por DRX. Alnahhal et al. (2022) apresentaram que a silimanita é um dos polimorfos de aluminossilicato (Al_2SiO_5) e é precursora da mulita, sendo que a sua estrutura consiste em cadeias de octaedros de AlO_6 compartilhando bordas reticuladas por cadeias duplas de tetraedros TO_4 com estrita alternância de Si e Al. A presença de silimanita também foi observada por Mahamat Ahmat et al. (2023) em geopolímeros feitos com pozolanas e cinzas volantes. Ficou demonstrado que em geopolímeros formados por cinzas volantes ocorre principalmente a formação de cristais de silimanita, mulita, calcita e quartzo ²⁹¹. Em geopolímeros compostos de cinzas volantes e pó de diatomita Özsoy, Örklemmez e İlkentapar (2023) demonstraram a formação de silimanita por meio de ensaios de DRX. Neste estudo a surgimento de silimanita ocorreu juntamente com o incremento das resistências mecânicas, mas segundo os autores não foi possível afirmar que existia uma correlação direta pelos ensaios realizados. Ocorre que, na presente tese ocorreu também um aumento das resistências mecânicas com o aumento da proporção de metacaulim utilizado, sendo que a formação destes cristais também pode ter contribuído para este fator e não apenas as reações pozolânicas.
T	Tobermorita 202,245–248,320	A tobermorita é um mineral da classe dos inossilicatos, pertencente ao chamado "grupo da tobermorita" ²⁰². A tobermorita indica que ocorreu a geopolimerização conforme observado no trabalho de Jena e Panigrahi, (2022), no qual foi possível observar a formação de clinzoisita, gismondina, natrolita, tobermorita, wairakite e C-S-H em geopolímeros feitos com escória de ferro e cromo. Mesma observação foi feita por Singh et al. (2024) em seu trabalho realizado com uso de escória de alto forno, sendo que após a reação com álcalis, observa-se a presença das fases clinzoisita, gismondina, natrolita, tobermorita e wairakite, que podem estar associadas à geopolimerização, além de produtos de hidratação, isto é, gel C-S-H ²⁴⁷. A tobermorita também foi observada (Hakem Aziz e Al Bakri Abdullah (2022) em geopolímeros de escória de alto forno granulada com uso de cura térmica a uma temperatura de aquecimento de 1000°C. Merabtene, Kacimi e Clastres (2019) estudaram a confecção de geopolímeros com lodo de barragem, sendo que após a consolidação este apresentou tobermorita como um de seus principais cristais.
W	Wollastonita 229,230	A wollastonita é um mineral da classe dos silicatos e forma agregados fibrosos ou colunares. Os cristais são tabulares, aciculares ou prismáticos curtos a longos. Geralmente a wollastonita ocorre associado a calcita, grossulária, diopsídio, vesuvianita, akermanita, merwinita, larnita, spurrita, etc ²⁰². Em geopolímeros a wollastonita geralmente é observada em precursores assim como matrizes que passaram por processos de calcinação ou elevação de temperatura ^{229,230}.

Continua

Continuação APÊNDICE H

Z	Zeólita 231,234–237,239–244	A formação de produtos zeolíticos nos geopolímeros é comum e denota a efetividade da reação. Os produtos de hidratação em fase gel de geopolímero são considerados precursores de zeólita porque sua unidade componente básica é semelhante à zeólita ²³⁴. A composição do geopolímero varia de acordo com diversas condições experimentais e as diferentes proporções de matéria-prima, o que se espera gerar mais fase cristalina de zeólita no geopolímero ^{235–237}. A relação entre precursores e ativadores é importante fator para a geração de zeólitas assim como a relação Si/Al. Neste sentido, Wan et al. (2017) apresentaram em seu trabalho que ocorreram zeólitas do tipo NaA em geopolímero quando a relação Si/Al dos precursores era 1,0. Em seu estudo Zibouche et al. (2009) observaram a ocorrência das zeólitas do tipo NaA se deu quando os teores de alumínio eram superiores ao silício enquanto a zeólita X ocorreu quando a proporção de sílica para alumínio foi aumentada. Li et al. (2017) observaram que a zeólita NaA ocorreu quando o geopolímero à base de metacaulim foi ativado por solução de NaOH, enquanto nenhuma zeólita foi formada quando o silicato de sódio foi usado como ativador alcalino. Panagiotopoulou, Tsvilis e Kakali (2015) apresentaram que o aumento do teor de silício na solução ativadora promove a formação de fases mais viscosas e, consequentemente, gera dificuldade a formação de zeólita Quanto ao efeito da cura dos geopolímeros na formação de zeólitas, Granizo, Palomo e Fernandez-Jiménez (2014) observaram que as zeólitas começaram a se formar quando as pastas foram curadas por 10 horas a 85 °C. Em tempos menores as mesmas não ocorrem quando se utiliza metacaulim como precursor. Já quanto ao efeito da temperatura Sore et al. (2016) apresentou que as cristalinidades da zeólita NaA em geopolímeros à base de metacaulim e cinza de casca de arroz aumentaram com temperaturas de cura elevadas. Li et al. (2022) também observou que aumentos de temperatura na cura das pastas geopoliméricas intensificam a formação de zeólitas.
---	---	--