

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE ENGENHARIAS, CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE
TECNOLOGIA**

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL

RÚBIA CATARINA PRZYBYSZ DE LIMA

**DESENVOLVIMENTO DE ARGAMASSAS
GEOPOLIMÉRICAS DE METACALUM CONTENDO
AGREGADOS POTENCIALMENTE REATIVOS CONFORME
NBR 15577 - 4**

PONTA GROSSA

2022

RÚBIA CATARINA PRZYBYSZ DE LIMA

**DESENVOLVIMENTO DE ARGAMASSAS
GEOPOLIMÉRICAS DE METACAUIM CONTENDO
AGREGADOS POTENCIALMENTE REATIVOS CONFORME
NBR 15577 - 4**

Trabalho apresentado à disciplina de OTCC como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharelado em Engenharia Civil, da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Pereira

Coorientador: Prof. MSc. Elias Pereira

PONTA GROSSA

2022

RÚBIA CATARINA PRZYBYSZ DE LIMA

**DESENVOLVIMENTO DE ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS DE
METACAU LIM CONTENDO AGREGADOS POTENCIALMENTE
REATIVOS CONFORME NBR 15577 - 4**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado e aprovado como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Civil pela Universidade Estadual de Ponta Grossa.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Eduardo Pereira

Departamento de Engenharia Civil – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Prof^a. Dr^a. Andressa Gobbi

Departamento de Engenharia Civil – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Prof^a. MSc. Fernanda Brekailo

Departamento de Engenharia Civil – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Ponta Grossa, 17 de março de 2022

Dedico este trabalho a minha mãe Irene por todo apoio e por sempre acreditar no meu potencial. Ao meu pai Joel, que mesmo longe, sempre me incentivou a estudar. E a toda minha família que esteve presente dando forças nesta longa jornada.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Eduardo Pereira e ao Prof. MSc. Elias Pereira pela dedicação durante a orientação deste estudo, a disponibilidade para o auxílio científico e técnico durante as análises laboratoriais. Também agradeço pelo auxílio do meu crescimento acadêmico durante dois anos de trabalhos científicos em conjunto.

Ao laboratorista Paulo Ubirajara dos Santos pelo auxílio durante os procedimentos laboratoriais. Ao acadêmico Matheus Villian Valenga que auxiliou em todas as fases de execução deste trabalho com muita parceria e, também, pelas trocas de conhecimentos.

A Universidade Estadual de Ponta Grossa pela cessão de seus laboratórios para o desenvolvimento deste trabalho, em especial ao complexo C-LABMU e ao Laboratório de Construção Civil.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro através da bolsa de estudos.

RESUMO

A preocupação com a durabilidade e com a qualidade das estruturas de concreto tem gerado grandes avanços na tecnologia deste material. Com isso, vem surgindo novos cimentos alternativos, como os cimentos álcali ativados e os cimentos geopoliméricos, buscando, principalmente, a redução das emissões de dióxido de carbono (CO_2) causadas pela fabricação do cimento Portland e a utilização de subprodutos de processos industriais. Destaca-se ainda que os concretos com cimento Portland podem apresentar várias manifestações patológicas, entre elas, a reação álcali-agregado (RAA). As reações álcali-agregado são um processo reativo entre os álcalis presentes na microestrutura da pasta de cimento hidratada e algumas fases amorfas do agregado, sendo que o produto formado por estas reações deletérias é um gel higroscópico. A RAA pode gerar expansão e fissuração, podendo levar ao colapso do material. Neste trabalho, foi estudada a inserção de agregados potencialmente reativos para RAA em matrizes geopoliméricas, baseadas em metacaulim e hidróxido de sódio como ativador alcalino, visando o entendimento dos processos químicos que podem ocorrer principalmente entre os silicatos contidos nos agregados, os álcalis do geopolímero e sua capacidade de reduzir as expansões causadas pela RAA. Para a produção das pastas geopoliméricas foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio com três molaridades diferentes, sendo elas, 8M, 12M e 16M. Já para a produção das argamassas geopoliméricas foram utilizadas as molaridades de 8M e 12M. Os resultados mostram que nas argamassas geopoliméricas não foram observadas expansões ocasionadas pela RAA para a data analisada. As resistências à compressão aos 28 dias apresentaram-se maiores nos traços com molaridade igual a 12. Pela formulação dos geopolímeros, foi possível identificar que a temperatura, proporção entre ativadores e precursores, molaridade da solução entre outros parâmetros influenciam diretamente as resistências, porosidade e cristalinidade da microestrutura dos produtos formados, conforme observado em ensaios de microscopia. Mesmo os geopolímeros sendo materiais predominantemente amorfos, foi possível observar a formação de cristais de sodalita e zeólitas na matriz porosa destes. Dessa forma, os agregados potencialmente reativos interagem bem com matrizes geopoliméricas.

Palavras-chave: Agregado reativo; Geopolímero; Argamassa; Reação álcali-agregado.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura afetada pela RAA.....	16
Figura 2 – Fissuração em blocos de fundação afetados pela RAA	17
Figura 3 – Detalhe do gel característico da RAA em poro presente na matriz cimentícia próximo a interface do agregado e da pasta.	18
Figura 4 – Esquemas da estrutura de sílica cristalina (a) e sílica amorfa (b)	20
Figura 5 - Representação esquemática dos polissialatos	23
Figura 6 – Estrutura tetraédrica do sialato (Si-O-Al-O).....	25
Figura 7 – Arranjo estrutural do Na-Poli (Sialate) e Zeólita A.....	26
Figura 8 – Microscopias eletrônicas de varredura apresentando cristais de zeólitas pela síntese de caulim (A) e presença de estruturas esféricas de hidroxisodalita e cristais de zeólitas (B)	26
Figura 9 – Esboço esquemático do processo de geopolimerização.....	28
Figura 10 – Aplicações dos geopolímeros em relação a proporção Si/Al	31
Figura 11 – Deterioração pela formação de eflorescências em amostras de geopolímeros à base de NaOH	32
Figura 12 – Esquemática entre os cimentos: Portland (A) e geopolimérico (B).	33
Figura 13 – Estrutura atômica do metacaulim	37
Figura 14 – Imagem microscópica do metacaulim	37
Figura 15 – Planejamento experimental (Etapa I)	39
Figura 16 – Planejamento experimental (Etapa II)	39
Figura 17 – Distribuição granulométrica do agregado A (não reativo)	43
Figura 18 – Distribuição granulométrica agregado B (reativo)	43
Figura 19 – Comparação de expansões entre as barras de argamassa com agregados A e B, de acordo com o limite da ASTM C 1260 (2014) e NBR 15577-5 (ABNT, 2018)	44
Figura 20 – Corpos de prova de pasta geopolimérica	46
Figura 21 – Relógio comparador utilizado para aferir as expansões.....	48
Figura 22 – Corpos de prova de argamassa geopolimérica	49
Figura 23 – Resistência à compressão das pastas geopoliméricas aos 28 dias (cura à 80 °C)	50
Figura 24 – Análise visual das pastas geopoliméricas	51
Figura 25 – Resistência à compressão das pastas aos 28 dias (cura à 60 °C)	52
Figura 26 – Índice de consistência médio das argamassas geopoliméricas	54
Figura 27 – Resistência à compressão das argamassas geopoliméricas aos 28 dias	55

Figura 28 – Absorção por imersão das argamassas geopoliméricas aos 28 dias.....	57
Figura 29 – Expansão das barras de argamassa geopoliméricas e limites da ASTM C 1260 (2014) – Agregado A.....	58
Figura 30 – Expansão das barras de argamassa geopoliméricas e limites da ASTM C 1260 (2014) – Agregado B.....	58
Figura 31 – Microestrutura das argamassas geopoliméricas de 8M agregado A (A) e agregado B (B)	60
Figura 32 – Análise de EDS nas argamassas geopoliméricas de 8M contendo o agregado A.....	60
Figura 33 – Microestrutura das argamassas geopoliméricas de 12M agregado A (A) e agregado B (B)	61
Figura 34 – Análise de EDS nas argamassas de 12M contendo o agregado A.....	61
Figura 35 – Agregado B com fases reativas e solubilizantes	62
Figura 36 – Agregado B com fases reativas e solubilizadas	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Proporções dos mols dos óxidos da mistura dos materiais constituintes	33
Tabela 2 – Composição química do metacaulim determinada por FRX.....	40
Tabela 3 – Composição química do metacaulim de acordo com o fabricante	41
Tabela 4 – Propriedades físicas dos agregados A e B.....	42
Tabela 5 – Composição química e mineralógica dos agregados A e B	42
Tabela 6 – Soluções alcalinas diferidas pelas molaridades estudadas	45
Tabela 7 – Proporções das pastas geopoliméricas.....	45
Tabela 8 – Quantitativo de materiais utilizados nas argamassas geopoliméricas.....	47
Tabela 9 – Teste de Tukey (pastas geopoliméricas).....	51
Tabela 10 – Relações da pasta geopolimérica.....	52
Tabela 11 – Teste de Tukey (argamassas geopoliméricas).....	56

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	OBJETIVOS	13
1.2	JUSTIFICATIVA	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	15
2.1.1	Histórico da reação álcali-agregado	15
2.1.2	Fundamentos da reação álcali-agregado	18
2.1.3	Fatores influentes na reação álcali-agregado	20
2.2	ATIVAÇÃO ALCALINA	21
2.3	GEOPOLÍMEROS	22
2.3.1	Mecanismos de reação	27
2.4	ADIÇÕES POZOLÂNICAS	34
2.4.1	Metacaulim	36
3	METODOLOGIA	39
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	40
3.2	ETAPA I – FORMULAÇÃO DAS PASTAS GEOPOLIMÉRICAS.....	44
3.3	ETAPA II – FORMULAÇÃO DAS ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS.....	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1	PASTAS GEOPOLIMÉRICAS	50
4.2	ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS	54
5	CONCLUSÕES	64
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	65
6	REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland é um material de construção civil amplamente utilizado na fabricação de concretos e argamassas em todo o mundo. Entretanto, é um material que necessita de grande quantidade de energia para sua produção e a sua fabricação é responsável pela emissão de vários gases, especialmente o dióxido de carbono (CO₂). A fabricação de uma tonelada de clínquer de cimento Portland libera, em média, cerca de uma tonelada de CO₂ em todo mundo (METHA; MONTEIRO, 2014). Segundo Singh e Middendorf (2020), a produção global de cimento no ano de 2019 foi de cerca de 5,9 bilhões de toneladas, com mais de 4,8 bilhões de toneladas de CO₂ emitidos. A produção de cimento gera cerca de 7% das emissões globais de dióxido de carbono (ABCP, 2019).

Na busca de se minimizar o impacto ambiental causado pela fabricação do cimento Portland, diversos estudos tem sido realizados com o objetivo de encontrar materiais cimentícios para a substituição parcial ou total do cimento Portland. Neste sentido, os materiais ativados alcalinamente mostram-se promissores neste aspecto (SILVA, 2016). A ativação alcalina é um processo no qual um material composto por sílica e alumina reage com um composto alcalino, dando origem a uma pasta capaz de aglomerar e endurecer como o cimento Portland hidratado, e cuja resistência mecânica e durabilidade são similares ou superiores aos compostos cimentícios tradicionais (PALOMO; RUIZ-SANTAQUITERIA; FERNANDEZ-JIMENEZ, 2009).

Assim, como um dos possíveis substitutos parciais do cimento Portland, apresentam-se os cimentos geopoliméricos (PALOMO; GRUTEZECK; BLANCO; 1999). Geopolímeros são obtidos, essencialmente, por policondensação, que é um tipo de reação de polimerização caracterizada pela liberação de água. Dessa forma, para a formação do cimento geopolimérico, é necessário a presença de silicatos de alumínio (Al₂O₃.SiO₂) amorfos em ambiente altamente alcalino, geralmente proporcionado por uma solução aquosa de silicato e/ou hidróxido (DAVIDOVITS, 1991a).

De maneira geral, os geopolímeros apresentam características de rápido endurecimento, boa resistência mecânica, ao fogo e a substâncias ácidas e baixa condutividade térmica (TURNER; COLINS, 2013). Do ponto de vista ambiental, é possível observar uma tendência para a substituição do cimento Portland pelo ativado alcalinamente, visto que no processo de fabricação do primeiro tipo de cimento se

observa uma grande liberação de dióxido de carbono na atmosfera. Segundo Jani e Hogland (2014), ocorre a emissão de uma tonelada de CO₂ para a produção de uma tonelada de cimento Portland sendo que na fabricação do clínquer são demandadas altas temperaturas de calcinação dos materiais e grande gasto energético. Como para os cimentos álcali ativados as temperaturas de cura são relativamente baixas, geralmente não mais do que 150 °C e as emissões de gases são insignificantes quando se utilizam fontes renováveis de energia para o aquecimento (JANI; HOGLAND, 2014; MCLELLAN *et al.*, 2011; SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011).

Do ponto de vista da durabilidade de compósitos cimentícios, um dos mecanismos de degradação mais agressivos são as reações álcali-agregado (RAA). A RAA é uma reação química que envolve os íons alcalinos sódio (Na) e potássio (K), provenientes principalmente da hidratação do cimento, íons hidroxilas (OH⁻) e os constituintes mineralógicos dos agregados (VADULGA, 2002). Como produto desta reação, forma-se um gel viscoso e higroscópico, que tende a atrair moléculas de água, capaz de expandir, gerando fissuras em seu entorno, podendo comprometer a microestrutura do concreto (HASPARYK, 2005). No entanto, para que ocorra essa reação deletéria, é necessário que ocorram três fatores simultaneamente, sendo eles, a presença de agregados reativos, umidade e concentração de álcalis acima do limite crítico (OLLIVER; VICHOR, 2014).

A minimização da RAA pode ser obtida com a escolha de agregados comprovadamente não reativos, com a utilização de cimento Portland com baixo teor de álcalis e com o uso de adições pozolânicas, tais como a sílica ativa, metacaulim, cinza volante ou pozolanas naturais (HASPARYK, 2005). Uma alternativa possível para a produção de compósitos cimentícios com baixa emissão de gases e que possuam capacidade de mitigar as reações RAA é o uso de materiais geopoliméricos como aglomerante na composição de argamassas e concretos. Entretanto, um fator a ser considerado nos cimentos geopoliméricos é o alto teor de álcalis, pois este é um dos responsáveis pelo desenvolvimento da reação álcali-agregado (RAA). Essa preocupação é justificada pelo cimento geopolimérico apresentar equivalente alcalino de Na₂O% variando entre 2% e 5%, enquanto o do cimento Portland não poderia ultrapassar 0,6% (CHEN *et al.*, 2002). Porém, ainda existem poucos estudos referentes à influência da RAA no cimento geopolimérico.

Diante do que foi exposto, o presente trabalho busca avaliar a influência da inserção de agregados potencialmente reativos em geopolímeros baseados em metacaulim, apresentando um estudo acerca da utilização de cimentos geopoliméricos com inclusão de agregados reativos para aprofundamento do tema. Além disso, serão avaliadas as propriedades físico-químicas da argamassa após a utilização de adições de metacaulim para a formação de compostos geopoliméricos.

1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a produção de geopolímeros em metacaulim com agregados potencialmente reativos. Dessa forma, é necessário o desmembramento do objetivo proposto, assim, propõe-se os objetivos específicos:

- Promover a formulação de geopolímero estável química e fisicamente baseado em metacaulim e hidróxido de sódio como ativador alcalino;
- Avaliar o efeito do uso de agregados potencialmente reativos conforme NBR 15577 - 4 atuando como precursores nas argamassas geopoliméricas baseada em metacaulim;
- Dosar argamassas com consistência plástica em função das molaridades das soluções ativadoras e teor de água.

1.2 JUSTIFICATIVA

Concretos e argamassas de cimento Portland são materiais amplamente utilizados em obras de construção civil. Quando se utiliza esses materiais cimentícios, espera-se que estes resistam as solicitações e aos processos de deterioração em qual estão expostos, garantindo a durabilidade e qualidade ao produto (MEHTA; MONTEIRO, 2008). Dessa forma, entre as manifestações patológicas existentes, pode-se citar a reação álcali-agregado. Esse mecanismo manifesta-se quando existem concentração de hidróxidos alcalinos suficiente na solução dos poros do concreto, agregados reativos e umidade suficiente, sendo que ainda são desconhecidos alguns dos seus efeitos na microestrutura dos compósitos cimentícios.

A reação álcali-agregado gera dúvidas sobre o seu comportamento químico, devido à complexidade das mecanismo físico-químicos da reação e à diversidade na composição química do gel higroscópico que é o produto da reação (PEREIRA, 2018).

A incorporação de adições minerais no concreto pode gerar diversas vantagens, tais como, o aumento da resistência à compressão do concreto, redução nos custos de produção de concretos e argamassas, modificação das propriedades como a trabalhabilidade e a durabilidade (RAISDORFER, 2015). De maneira geral, pode-se citar que a reação pozolânica tende a reduzir a quantidade de hidróxido de cálcio na microestrutura do concreto, incorporando-o na estrutura do silicato de cálcio hidratado, fazendo com que haja redução da vulnerabilidade da ocorrência da RAA, redução na lixiviação e refinamento da estrutura de poros do concreto. A reação pozolânica faz com que o concreto seja menos permeável à água, que é um dos agentes necessários para a maioria dos mecanismos de deterioração do concreto. Entre as adições pozolânicas, pode-se citar o metacaulim.

As características de formação dos geopolímeros se assemelham muito a RAA, na qual os géis formados por esta reação poderiam ser facilmente transformados em geopolímeros caso as proporções Si/Al fossem atingidas, além de condições propícias quanto aos ativadores alcalinos. Neste sentido, os agregados reativos em argamassas e concretos de cimento Portland poderiam ser benéficos e eficientes em cimentos geopoliméricos devido a disponibilidade de silicatos reativos.

O presente trabalho apresenta um estudo acerca da utilização de cimentos geopoliméricos com inclusão de agregados potencialmente reativos para aprofundamento do tema, visto que tais estudos ainda são incipientes principalmente quando baseados para a finalidade de materiais de construção civil.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Buscando-se diminuir o impacto ambiental causado pela fabricação do cimento Portland, diversos estudos tem sido realizados com o objetivo de encontrar materiais cimentícios para a substituição do cimento Portland. Como um dos possíveis materiais substitutos, têm-se os cimentos geopoliméricos. De modo geral, os geopolímeros apresentam boas características em relação ao rápido endurecimento, a resistência mecânica, ao fogo e a substâncias ácidas, além de possuírem pontos positivos em relação a questão ambiental. Entretanto, os estudos em relação ao comportamento dos cimentos geopoliméricos em relação a durabilidade deste tipo de matriz são recentes e necessitando de desenvolvimentos de pesquisa sobre o tema. Dessa forma, como um mecanismo de degradação do concreto e que pode afetar a sua durabilidade, pode-se citar a reação álcali-agregado (RAA) (METHA; MONTEIRO, 2014; PALOMO; GRUTEZECK; BLANCO, 1999; TURNER; COLINS, 2013; CHEN *et al.*, 2002).

2.1 REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

A reação álcali-agregado (RAA) pode ser definida como um mecanismo de degradação do concreto através de um fenômeno de expansão que gera fissuras, podendo comprometer a durabilidade e resistência da estrutura (HASPARYK, 2005).

A velocidade de desenvolvimento das reações e a intensidade das deformações dependem de fatores que potencializem o processo deletério, entre eles, pode-se citar a quantidade disponível de agregados reativos, a temperatura ambiente, a umidade, os níveis de álcalis no cimento, o consumo de cimento (METHA; MONTEIRO, 2008; HASPARYK, 2005; POOLE, 1992).

As principais manifestações da RAA são a presença de manchas esbranquiçadas, exsudação do gel e formação de fissuras do tipo mapa da superfície do concreto (METHA; MONTEIRO, 2008).

2.1.1 Histórico da reação álcali-agregado

A RAA tem afetado uma grande quantidade de estruturas em vários países, tais como, África do Sul, Argentina, Brasil, China, Estados Unidos, Japão, Holanda,

entre outros (METHA; MONTEIRO, 2008; FIGUEIRÔA; ANDRADE, 2007; MIZUMOTO, 2009). Assim, estudos e pesquisas visam um melhor entendimento do mecanismo desta reação deletéria, as características reativas dos agregados, o comportamento estrutural de obras afetadas e a ação da utilização de produtos com potencial de mitigação da reação.

O início do estudo da RAA se deu em 1940 com Stanton, no qual foram realizadas análises sobre a deterioração causada pela reação álcali agregado na barragem de Parker Dam nos Estados Unidos, onde foram verificadas a reatividade de certas fases dos agregados com os álcalis do cimento (STANTON, 1940 apud METHA; MONTEIRO, 2008), a qual é mostrada pela Figura 1.

Figura 1 – Estrutura afetada pela RAA



Fonte: Thomas (2008, apud Mizumoto, 2009, p. 27).

Em um cenário mundial, indica-se que no Reino Unido, um programa de investigação encontrou cerca de 200 estruturas afetadas pela reação, construídas entre os anos de 1931 e 1975. Na Austrália em 1940 iniciaram pesquisas científicas tendo como foco principal o entendimento da RAA. Na África do Sul a reação foi notada em 1974, porém as pesquisas sobre o assunto tiveram início 3 anos depois (FIGUEIRÔA; ANDRADE, 2007). No Japão, em 1982 são registrados os primeiros casos de RAA, sendo que estudos mais recentes apontam 47 casos em diferentes tipos de estruturas. A China noticiou casos de deterioração de estruturas afetadas na década de 90 (MIZUMOTO, 2009). Na Holanda foram descobertos 35 casos em

apenas 5 anos, entre 1990 e 1995. No Texas, uma inspeção em 69 pontes de concreto pretendido revelou problemas de RAA em 1998. Também cita-se mais de 100 casos de RAA documentados na Argentina (FIGUEIRÔA; ANDRADE, 2007).

Segundo Andriolo (1997), os principais relatos de ocorrência mostram danos em edifícios, pontes e viadutos, obras portuárias, centrais termoelétricas, obras hidráulicas, centrais hidroelétricas e túneis.

No contexto nacional, os primeiros registros sobre o tema da reação álcali-agregado são em 1963 com os estudos de Gitahy e Ruiz, que atuaram em parceria com o Instituto de Pesquisa e Tecnologia (IPT) e com as Centrais Elétricas de Urubupungá S.A. Durante os estudos para a construção da barragem de Jupia, entre os estados de São Paulo e Mato Grosso do Sul, os estudiosos verificaram, na composição para os concretos da barragem, a presença de minerais reativos com os álcalis do cimento (PRISZKULNIK, 2005).

Devido a inspeção de sapatas e blocos de fundação após o colapso no Edifício Areia Branca, em 2004, constatou-se um dos primeiros casos da reação em obras prediais nas regiões metropolitanas do estado do Recife (OLIVEIRA, 2007). Este incidente despertou a preocupação do meio técnico quanto à importância dos conceitos de vida útil e durabilidade das construções relacionados as reações álcali-agregado (MIZUMOTO, 2009). A Figura 2 mostra a situação encontrada em algumas fundações prediais afetadas pela RAA em Recife.

Figura 2 – Fissuração em blocos de fundação afetados pela RAA



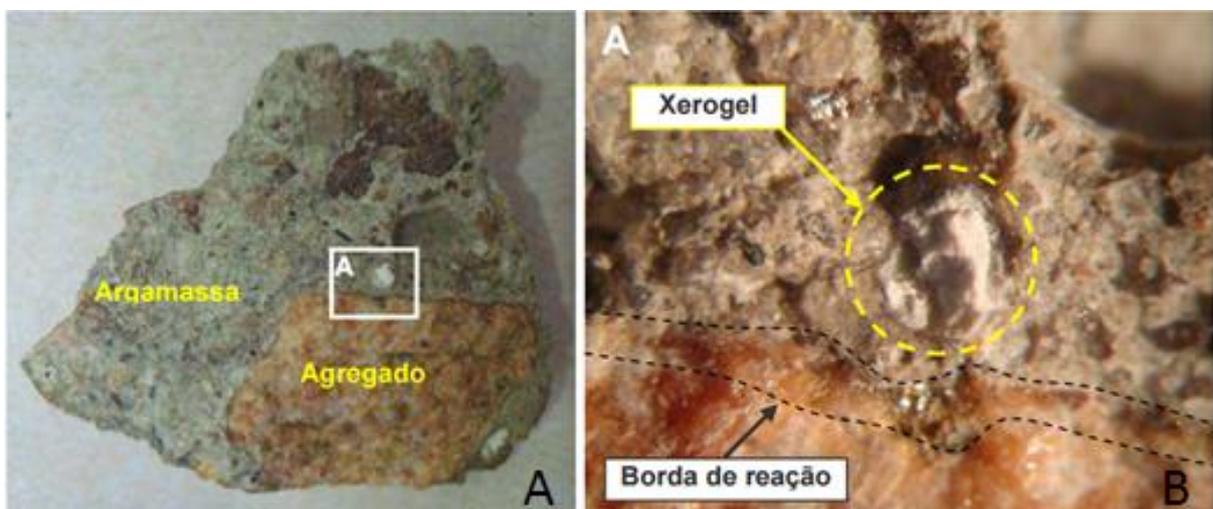
Fonte: Salles; Santo; Marques, (2003).

É de grande importância a análise da RAA, sendo que sua ocorrência é relativamente comum em obras estruturais de concreto. Embora a maior atenção seja dada às ocorrências em obras hidráulicas, devido sua importância econômica e suscetibilidade ao fenômeno, deve-se salientar que diversas outras estruturas também podem apresentar esta deterioração.

2.1.2 Fundamentos da reação álcali-agregado

A reação álcali-agregado é um processo de degradação no concreto que ocorre pela interação química dos íons alcalinos, dos íons hidroxilas e de certos constituintes mineralógicos dos agregados. Esta reação deletéria tem como produto um gel sílico-alcalino higroscópico e viscoso, que tende a atrair moléculas de água gerando expansões em seu entorno, e, conseqüentemente, fissuras, o que podem comprometer a estabilidade das estruturas de concreto (RAJABIPOUR, 2015). Os principais sintomas da RAA são as fissurações do tipo mapa, presença de manchas esbranquiçadas, exsudação do gel na superfície do concreto, microfissuração e descoloração do concreto (POOLE, 1992; FURNAS 1997; HASPARYK, 2005). A Figura 3 demonstra a presença do gel exsudado da reação presente em um poro de argamassa, bem como a região de interface entre o agregado e a argamassa onde ocorre a reação.

Figura 3 – Detalhe do gel característico da RAA em poro presente na matriz cimentícia próximo a interface do agregado e da pasta.



Fonte: Mizumoto (2009).

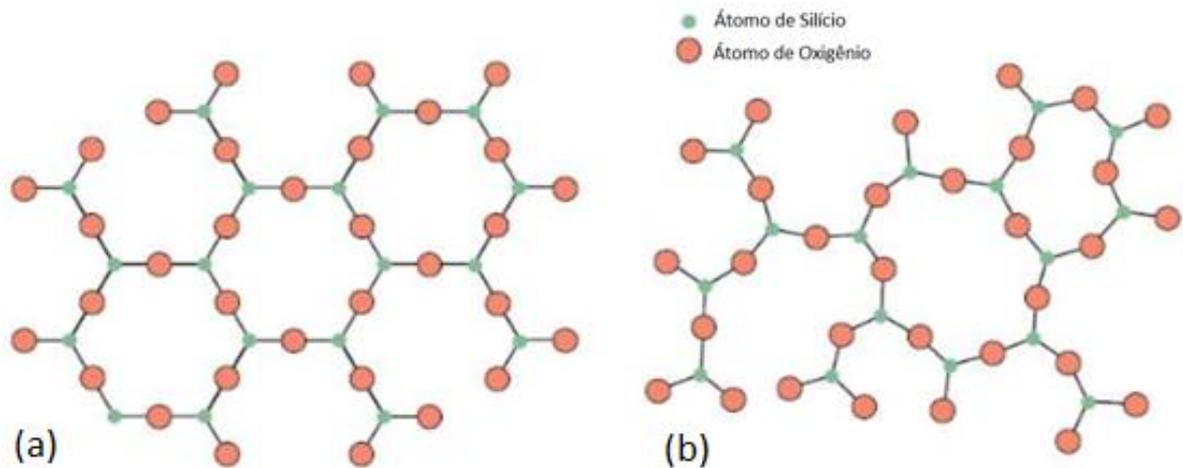
Existem dois tipos de reação álcali-agregado, sendo elas do tipo álcali-sílica ou álcali-silicato (RAS) e reações álcali-carbonato (RAC). Estes tipos de reação diferem pelos constituintes que as envolvem, sendo fases silicosas ou carbonato nos agregados, pelos mecanismos de ataque químico dos agregados, e pelos diferentes produtos formados (THOMAS; FOURNIER; FOLLIARD; 2013).

A reação álcali-sílica ocorre entre a sílica reativa dos agregados (SiO_2) e os íons hidroxila (OH^-), íons Na^+ e K^+ , na presença de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) oriundo da hidratação do cimento, formando um gel expansivo, sendo esta a reação mais conhecida e frequente relatada na biografia (CHATTERJI, 1979; GLASSER; KATAOKA, 1981; VADULGA; PAULON, 2004; HASPARYK, 2005; RAJABIPOUR, 2015; KIM; OLEK; JEONG, 2015).

Os álcalis do cimento, do ambiente, e os presentes nas adições representam os álcalis presentes nos concretos e argamassas (VADULGA; PAULON, 2004; MIZUMOTO, 2009). Mesmo que sejam utilizados cimentos com baixas concentrações de álcalis a reação álcali-sílica ainda pode ocorrer, como relatam os autores (BÉRUBÉ, *et al.*, 2002; BÉRUBÉ, *et al.*, 2003; DUCHESNE; FOURNIER, 2013), no qual os álcalis foram liberados para a solução de poros do concreto por agregados graníticos, propiciando assim a continuação da reação e degradação das peças.

A sílica pode estar presente na fase amorfa (forma mais desordenada e reativa), na fase microcristalina, e por fim na fase cristalizada metaestável (cristobalitas e tridimitas) (VALDUGA; PAULON, 2004; PONCE; BATIC, 2006). Os silicatos amorfos ou com baixíssima cristalinidade permitem a penetração dos íons OH^- , Na^+ e K^+ no interior da rede cristalina intensificando as reações, ao contrário dos silicatos cristalinos que têm estrutura desordenada, dificultando a entrada de íons em sua estrutura (PRISZKULNIK, 2005; HASPARYK, 2005; RAJABIPOUR, 2015). A Figura 4 representa as diferentes estruturas entre a sílica cristalina e amorfa.

Figura 4 – Esquemas da estrutura de sílica cristalina (a) e sílica amorfa (b)



Fonte: Callister (2008).

2.1.3 Fatores influentes na reação álcali-agregado

Para que ocorra a reação álcali-agregado é indispensável que tenham três fatores, sendo eles, a existência de concentrações de hidróxidos alcalinos suficientes na solução dos poros do concreto para reagir com o agregado, agregados reativos e umidade suficiente. Na ausência de qualquer um desses fatores, a reação deletéria não ocorrerá. Alguns fatores podem agir como catalisadores da RAA, sendo o teor de álcalis do cimento, contaminação da água de amassamento, as condições do meio, como temperatura e umidade, tensões de compressão (influências externas) e a idade do concreto (HASPARYK, 1999; VADULGA, 2002; METHA; MONTEIRO, 2008; MIZUMOTO, 2009; RAJABIPOUR, 2015).

Com o objetivo de evitar a reação entre os álcalis do cimento e os agregados reativos, limitou-se o equivalente alcalino nos cimentos em 0,60% (ASTM C 150, 2018). Já a NBR 15577-1 (2018) prevê limites máximos para a proporção de álcalis em concretos, classificando em função dos meios de exposição e tipos de estruturas. Utilizando-se para a classe de menor agressividade, 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.

A granulometria dos agregados, natureza das rochas e o tipo de agregado e as fases mineralógicas presentes, influem na reação no sentido que a área específica dos agregados finos aumenta a absorção de álcalis e facilita a formação de gel inicial da RAA (HASPARYK, 2005; RAJABIPOUR, 2015).

Outro fator indispensável para que ocorra a RAA é a presença de água, que tem como função o transporte de álcalis e hidroxilas e na expansão do gel higroscópico, além de ter grande facilidade de movimentação pela matriz dos concretos e argamassas, devido ao tamanho de suas moléculas. A falta de água ou de umidade limitará a reação mesmo com o emprego de cimentos com alto teor de álcalis e agregados reativos (POOLE, 1992; HASPARYK, 2005; PAN *et al.*, 2012).

Um fator importante para a migração dos produtos formados pela reação álcali-agregado é a permeabilidade dos produtos de matriz cimentícia, sendo relacionada ao tamanho e ao volume dos poros existentes e a sua interconexão. A permeabilidade depende de vários fatores, como a proporção de finos no concreto e o fator água cimento (METHA; MONTEIRO 2008; NEVILLE, 2016). Além disso, a RAA é favorecida por altas temperaturas, no qual o incremento na temperatura serve como catalisador para as reações químicas de formação do gel, já que estas são sensíveis ao calor (VADULGA; PAULON, 2004; MARAGHECHI, 2014).

2.2 ATIVAÇÃO ALCALINA

De modo geral, a ativação alcalina é a formação de ligantes por meio de materiais ricos em sílica, alumina e/ou cálcio com soluções alcalinas. Há diversas nomenclaturas relativas aos materiais alcalinamente ativados, tais como: cerâmica alcalina, cimento ativado alcalinamente, concreto de polímero inorgânico, geocimento, geopolímero, entre outros (SEVERO *et al.*, 2013). Dessa forma, os mais tradicionais são os hidróxidos de cálcio, potássio e sódio, sendo que outros materiais podem ser utilizados como os silicatos de potássio e sódio, os carbonatos ou os sulfatos alcalinos (PROVIS; BERNAL, 2014). Normalmente são utilizados como ativadores a mescla entre silicatos, que são líquidos ou sólidos dissolvidos em água, e hidróxidos, que são sólidos com dissolução em água (FERNANDEZ-JIMENEZ; PALOMO; CRIADO, 2005). Para a escolha do ativador alcalino utilizado é importante conhecer o material de origem e o tipo de geopolímero a ser formado (BOCA SANTA, 2012). Duxson *et al.* (2006) avaliam que os cimentos álcali-ativados, quando bem formulados, podem formar concretos com propriedades químicas e mecânicas superiores aos concretos com cimento Portland.

Entre os materiais utilizados como ativadores alcalinos tem-se o hidróxido de sódio (NaOH), que é a base de hidróxido mais utilizada em geopolímeros, sendo o material mais barato e com maior disponibilidade, porém a natureza altamente corrosiva deste material requer equipamentos apropriados para sua mistura (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009). Geopolímeros formados com ativadores de NaOH apresentam a tendência de formação de estruturas zeolíticas, que originalmente apresentam uma resistência inferior ao N-A-S-H formado e para alguns sistemas um decréscimo de resistência ao longo do tempo (PROVIS *et al.*, 2005). O termo N-A-S-H é a abreviação para o gel sódio aluminossilicato formado durante o processo de geopolimerização, sendo um produto de natureza amorfa ou semi-cristalina (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005). Além disso, deve-se ressaltar a importância da concentração do ativador a ser utilizada. Para Kommitsas e Zaharaki (2007) o excesso de ativador pode formar carbonato de sódio em contato com o ar. A maioria dos autores trabalham com concentração de NaOH na faixa de 5-16 mols (OLIVA; SAKER; NIKRAZ; 2008).

Os ligantes álcali-ativados podem ser divididos em duas categorias, sendo que a primeira abrange os cimentos álcali-ativados, compostos por precursores com a presença de SiO_2 , Al_2O_3 e CaO , sendo ricos neste último. A segunda categoria, denominada geopolímero, abrange precursores cuja composição é essencialmente formada por aluminossilicatos e possuem um baixo teor de CaO (PROVIS, 2014).

No processo de obtenção dos ligantes álcali-ativados, os materiais cimentícios suplementares com propriedades pozolânicas são utilizados como reagentes principais, mas, a evolução da reação é completamente diferente. Na síntese não há reação com a portlandita, pois, a princípio, esta não está presente, mas, sim a interação do material pozolânico com um meio alcalino, sendo que, desta maneira, não há reação pozolânica no processo de álcali-ativação. O princípio básico da ativação alcalina é o material cimentício suplementar com propriedades pozolânicas sendo ativado alcalinamente para a obtenção do geopolímero (AMRAN, 2020).

2.3 GEOPOLÍMEROS

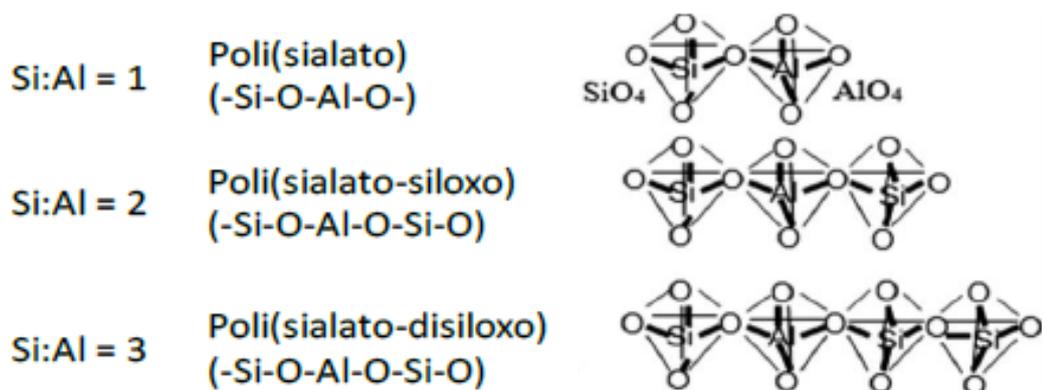
De acordo com Davidovits (2008), geopolímeros são polímeros que são transformados quando submetidos a policondensação, que é um tipo de polimerização

inorgânica, ganhando forma rapidamente a baixas temperaturas, ou seja, são polímeros inorgânicos obtidos pela polimerização de matérias primas naturais de origem geológica contendo aluminossilicatos. O processo de polimerização envolve a reação química em condições altamente alcalinas dos minerais Al/Si, produzindo a ligação polimérica Si-O-Al-O (DAVIDOVITS, 2008).

Pela geopolimerização são desenvolvidas características parecidas às do cimento Portland, com o diferencial de apresentar benefícios econômicos e ambientais decorrentes do emprego de resíduos industriais associado à fabricação de cimento alternativo. As fontes de produção do clínquer são preservadas e há menor consumo de energia e emissão de CO₂ por não precisar da calcinação do calcário e da argila (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005).

Em sua essência, um geopolímero apresenta características similares a outros materiais, como rigidez, resistência mecânica, inércia química e estabilidade (OSÓRIO, 2006). Os geopolímeros são classificados em três grupos, conforme a razão atômica entre o silício (Si) e o alumínio (Al), sendo eles, o polissialato (M-PS), polissialatossiloxo (M-PSS) e polissialatodissiloxo (M-PSDS) (DAVIDOVITS, 1999). A estrutura dos polissialatos representa polímeros naturais resultantes da reação chamada geo-síntese, que induz o alumínio por ativação alcalina em uma estrutura de matriz silicosa (SILVA, 2000). Essa transformação se baseia na organização e no arranjo tridimensional em que os átomos de silício (Si) alternam com os de alumínio em coordenação tetraédrica, compartilhando os oxigênios (VASSALO, 2013). Esses arranjos são representados na Figura 5.

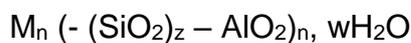
Figura 5 - Representação esquemática dos polissialatos



Fonte: Davidovits (2002)

Neste processo a função dos cátions alcalinos é de balanceamento de cargas do AlO_4 e SiO_4 , no qual forma-se uma estrutura polimérica com estrutura do tipo Al-O-Si sendo 4 a coordenação do alumínio e neste caso esta configuração apresenta mais energia livre em comparação a Al-O-Al e Si-O-Si separadamente (VAN JAARVELD, VAN DEVENTER; LORENZEN, 1997). 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.

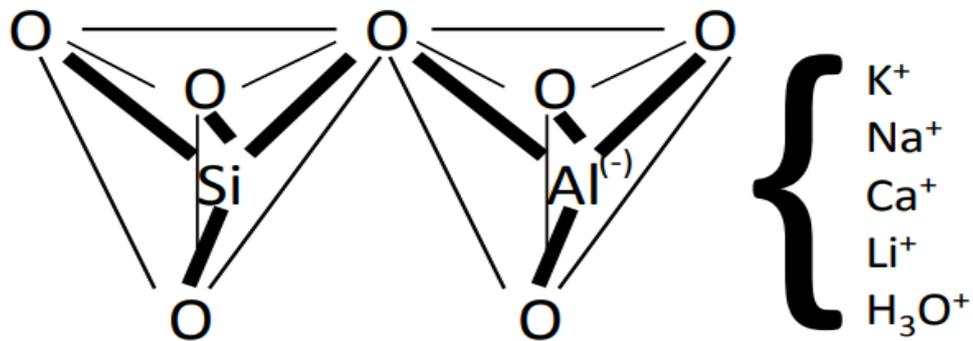
Os tetraedros de sílica se unem com os íons Li^+ , K^+ , Ca^{2+} e Na^+ anulando as cargas negativas do Al na coordenação tetraédrica (DAVIDOVITS, 1991a; HE *et al.*, 2013). É importante destacar que o material formado não apresenta composição estequiométrica precisa, sendo que a Equação 1 pode ser adotada para explicar a reação empiricamente (DAVIDOVITS, 1991a; DAVIDOVITS; DAVIDOVITS; DAVIDOVITS, 1994), no qual a fórmula da composição dos geopolímeros é representada, sendo que M é o cátion de metal alcalino e n é o grau de policondensação.



Equação 1

Na Figura 6 estão demonstradas as estruturas dos geopolímeros, sendo que esta é a representação após a dissolução dos materiais precursores na solução alcalina, ficando aparente neste caso que qualquer material que apresente aluminatos e silicatos é passível de utilização como precursor em geopolímeros, sendo ainda possível a dosagem com mais de um material diferente para esta finalidade (DAVIDOVITS, 2008; DUXSON *et al.*, 2007; SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011; VAN JAARVELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1998).

Figura 6 – Estrutura tetraédrica do sialato (Si-O-Al-O)



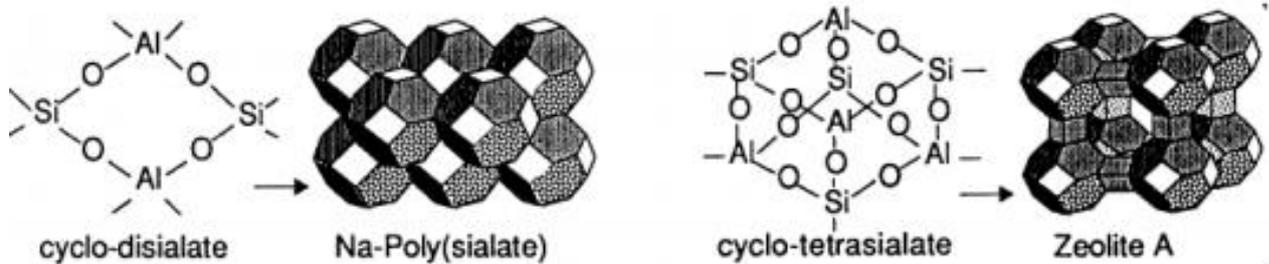
Fonte: Davidovits (2008).

Três fatores importantes para que a geopolimerização ocorra adequadamente são a valência do cátion, o raio iônico e a taxa de dissolução dos precursores. Assim como na RAA, 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 às do alumínio (DUXSON *et al.*, 2007).

Portanto, a taxa de dissolução e liberação do alumínio pelos ativadores alcalinos e a proporção deste no geopolímero podem governar o tempo de endurecimento assim como a sua intensidade (DAVIDOVITS, 2008; DUXSON *et al.*, 2007). Estas características podem tornar este processo complexo e 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 onde ocorre a RAA.

Durante os processos de geopolimerização podem ser formadas estruturas semelhantes a composição química das zeólitas cristalinas, muito embora o geopolímero apresente sua estrutura de forma amorfa (DUXSON *et al.*, 2005; OLAWALE, 2013; SWADDLE; SALERNO; TREGLOAN, 1994). Segundo Davidovits (1991a), a formação de zeólitas ocorre com razões Si/Al maiores do que 2 e em arranjos poli(sialato-siloxo) e poli(sialatodisiloxo) em sistemas hidrotérmicos de cerca de 175°C , sendo que a cristalização pode durar de horas a dias. No poli(sialato) a estrutura formada é semicristalina e similar a zeólitas A, como apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Arranjo estrutural do Na-Poli (Sialate) e Zeólita A

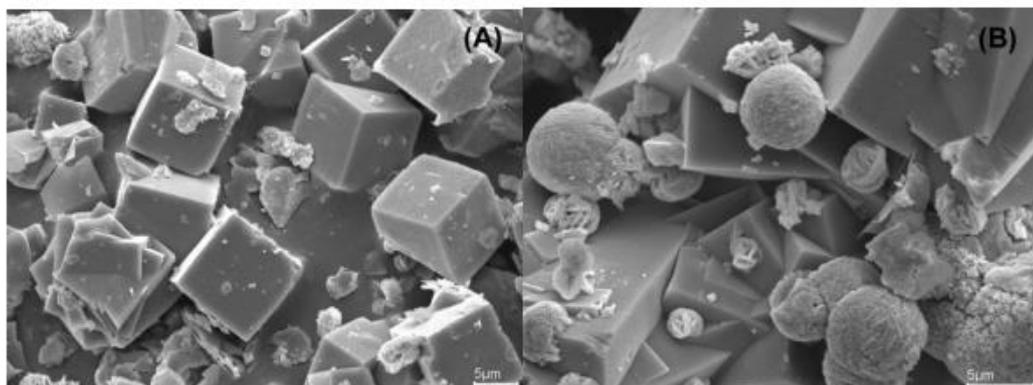


Fonte: Davidovits (1991a)

Segundo Provis, *et al.* (2005), no processo de álcali-ativação baseado em metacaulim, formam-se nanocristais de zeólitas em condições bastante similares a geopolimerização, sendo que geralmente na formação das zeólitas a temperatura deve ser mais alta do que no geopolímero. Destaca-se, no entanto, que não existe uma situação definida para cada sistema devido as variáveis destas formações. Ainda é importante destacar que os íons alcalinos de sódio e potássio podem auxiliar na formação de zeólitas no processo de geopolimerização, sendo esta mais uma fase dentro da matriz geopolimérica (PRUD'HOMME *et al.*, 2011).

Maia *et al.* (2007), apresentou em seu trabalho cristais de zeólitas em álcali-ativação de caulim a 110 °C e 150 °C, sendo possível observar na Figura 8 (A) cristais bem formados em uma matriz de metacaulim que não participou da reação. Já na Figura 8 (B) podem ser observados estruturas esféricas de hidroxisodalita além dos cristais de zeólitas.

Figura 8 – Microscopias eletrônicas de varredura apresentando cristais de zeólitas pela síntese de caulim (A) e presença de estruturas esféricas de hidroxisodalita e cristais de zeólitas (B)

Fonte: Adaptado de Maia *et al.* 2007.

Geopolímeros produzidos em proporções adequadas, quando comparados as estruturas de cimento Portland, possuem características melhores em aspectos como a resistência química ao ataque de ácidos, a resistência ao fogo e a estabilidade térmica, em até 1250 °C, sendo um material não combustível (DAVIDOVITS, 1999; HABERT; D'ESPINOSE DE LACAILLERIE; ROUSSEL, 2011; LI et al., 2018).

Os pesquisadores Aquino, Lange e Olek (2001) e Temuujin, Williams e Van Riessen (2009) estudaram os efeitos das proporções atômicas de Si/Al dos geopolímeros produzidos pela ativação do metacaulim, utilizando em seus experimentos as razões de Si/Al, respectivamente, de 1,2 e 2,5, concluindo de forma unânime que a razão ideal de Si/Al é entre 1,5 e 2. Na literatura outros pesquisadores também sugerem razão atômicas Si/Al semelhantes utilizando o metacaulim, como Duxson *et al.* (2005), utilizou Si/Al de 1,9 e Jimenez *et al.* (2006) Si/Al entre 1,4 e 2,38.

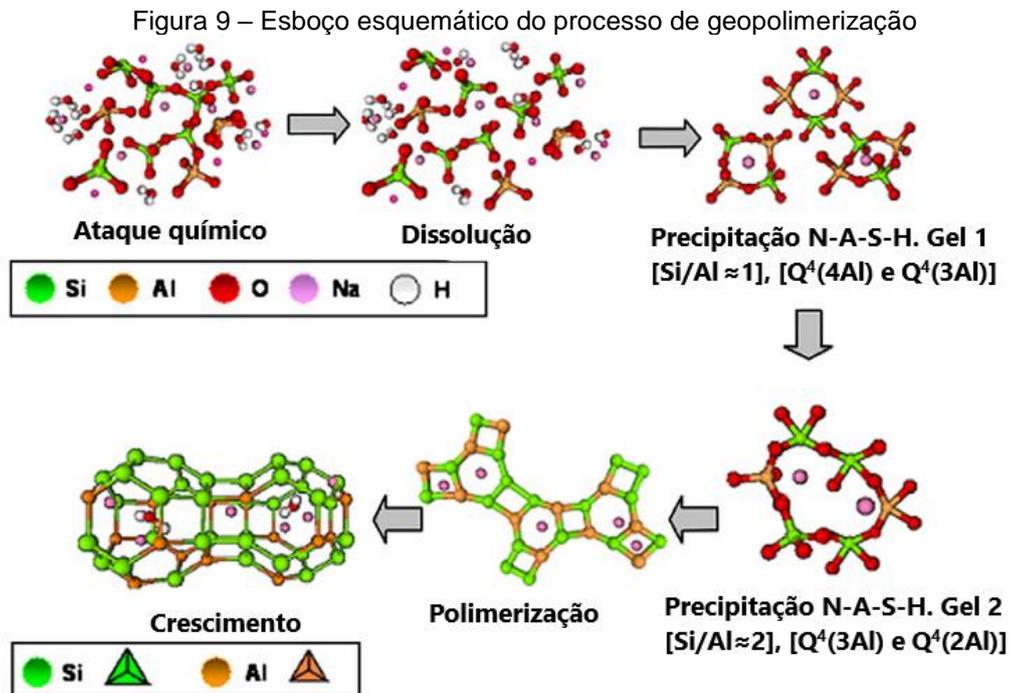
2.3.1 Mecanismos de reação

O mecanismo de reação do geopolímero, acontece por um processo exotérmico, devido à policondensação. Esse mecanismo envolve a dissolução de Al e Si no meio alcalino, no qual não só hidrolisa a superfície do material, mas também dissolve a pequena quantidade de Al e Si, seguindo por uma policondensação, através da reação de condensação, formando um gel que é transformado numa rede tridimensional de estrutura silico-aluminosa (VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER; LOREZEN, 1997; PINTO, 2004), conforme a Figura 9.

Fernández-Jiménez *et al.*, (2006) apresentaram em seu trabalho um modelo para desenvolvimento microestrutural de cimentos aluminossilicatos alcalinos (baseando-se nos ensaios de Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - RMN e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR), sendo que o mecanismo de reação está apresentado na Figura 9. O modelo, que descreve os estágios da ativação alcalina de aluminossilicatos baseia-se na síntese de zeólitas, sendo utilizado como fonte ainda o trabalho de Glukhovsky (1967).

O primeiro estágio da formação de geopolímeros é o de destruição – coagulação. Na primeira fase da reação, os componentes vítreos e amorfos dos precursores se dissolvem quando entram em contato com a solução alcalina (pH > 10). Esse é o processo de dissolução de partículas sólidas em estágio inicial, no qual

aluminatos e silicatos são liberados, provavelmente como monômeros. A taxa de dissolução depende do pH do meio e da possível presença de outros componentes do sistema (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2006).



Fonte: Adaptado de Duxson *et al.*, 2007

O primeiro processo de desagregação dos materiais precursores ocorre pela separação do Na/Li/Ca-O, Si-O-Si, Al-O-Al, Si-O-Al, sendo que neste momento a reação se assemelha a reação álcali-agregado. Esta separação e desagregação das fases sólidas dos precursores pode proporcionar a formação de produtos instáveis e complexos pela reação com as bases fortes, sendo que isto ocorre pela adição de átomos doadores de elétrons dos metais alcalinos gerando assim uma mudança nas forças iônicas do meio. Tal reação inicial resulta em uma redistribuição da densidade eletrônica em torno do átomo de silício, tornando a ligação Si-O-Si mais suscetível a ruptura (DAVIDOVITS, 2008).

Como a solução está rica em cátions de metais alcalinos estes tendem a formar ligações do tipo Si – O – Na⁺, neutralizando assim os ânions antes formados e dificultando a reversibilidade da reação. Os complexos Si – O – Na⁺ são estáveis em meios alcalinos e desta forma criam-se condições propícias para seu transporte e

desenvolvimento das estruturas formadas, além de facilitar seu desenvolvimento em arranjos maiores (DAVIDOVITS, 2008).

As hidroxilas presentes na solução têm o mesmo papel perante as ligações Al – O – Si, no qual 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 do meio (SWADDLE; SALERNO; TREGLOAN, 1994).

O segundo estágio é denominado coagulação – condensação. Nesta etapa, com o aumento gradativo dos produtos desagregados, inicia-se a coagulação dos complexos gerados na primeira etapa e formando uma estrutura coagulada onde ocorre a policondensação. 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. Portanto, a condensação do ácido silícico é favorecida em valores de pH nos quais o ácido é ligeiramente dissociado ou em um estado molecular. Para situações em que o pH seja maior do que 7, por exemplo, a desagregação da ligação Si-O-Si dá origem a complexos hidroxilados do tipo $\text{Si}(\text{OH})_4^-$ (DAVIDOVITS, 2008; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005; HE *et al.*, 2013; PROVIS, *et al.*, 2005).

Os tetraedros de Al e Si promovem as suas ligações em forma de anéis, na qual cada estrutura apresenta quatro tetraedros secundários. Neste momento os cátions dos metais alcalinos ligam-se na estrutura para adquirir a sua neutralidade elétrica, sendo até mesmo alocados nas áreas intersticiais da estrutura formada (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005; PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005).

Os produtos desta reação intermediária podem ser caracterizados como 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. Essa concentração mais alta, por sua vez, pode ser atribuída à dissolução mais rápida do alumínio que o silício, porque as ligações Al-O são mais fracas, e portanto, mais facilmente quebradas do que as ligações Si-O (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005; PALOMO *et al.*, 2004; PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005).

A coexistência de partículas dos precursores iniciais em conjunto com as micropartículas resultantes da condensação favorece a precipitação dos núcleos formados. A composição mineral da fase inicial, a natureza do comprovante alcalino e as condições de endurecimento determinam a composição qualitativa e quantitativa dos possíveis produtos cristalizados a serem formados (DAVIDOVITS, 2008).

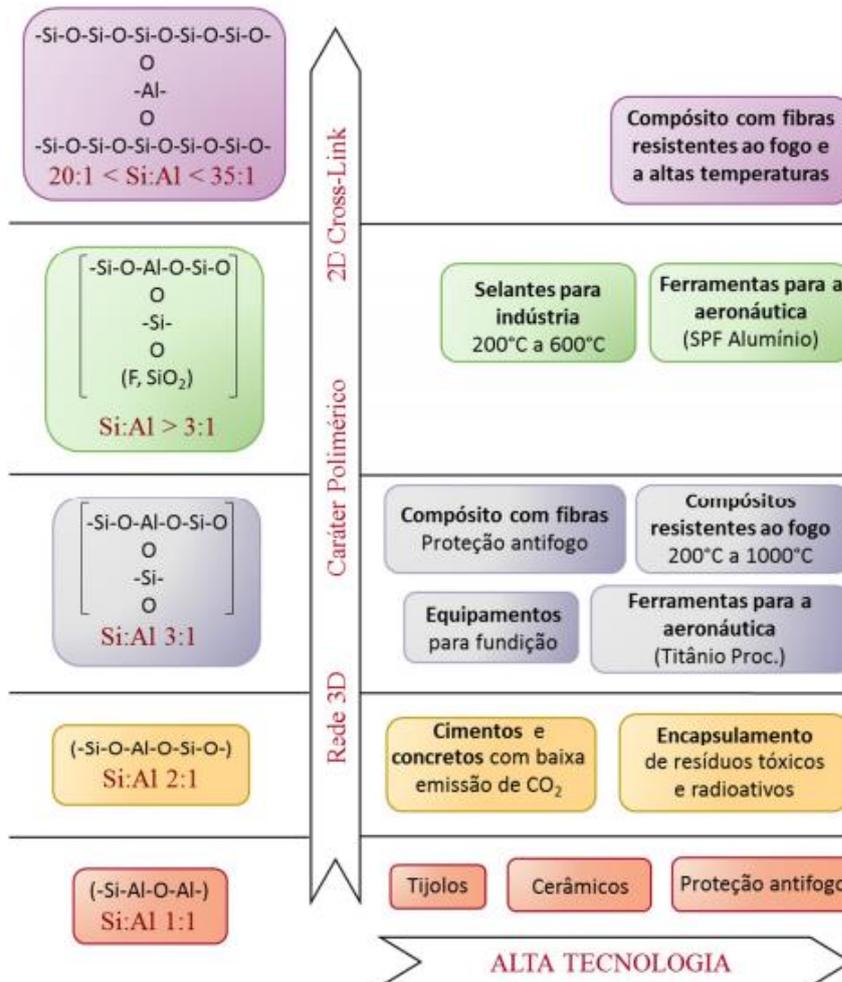
O terceiro e último estágio é denominado condensação – cristalização. As menores moléculas se aglutinam para formar moléculas maiores que precipitam como um gel, sendo possível observar neste um arranjo ordenado e de curto alcance (precipitação de polímero). Os tetraedros Si [SiO_4] e Al [AlO_4] inicialmente se unem para formar anéis que apresentam quatro unidades tetraédricas secundárias (geralmente alterando alumínio e silício), isto é, unidades secundárias de construção do tipo S^4 com predominância de unidades Q^4 $(4Al)^2$ (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; CRIADO, 2005; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2006; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005). 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 Si, com relação Si/Al próximo a 2.

Após isto ocorre a chamada geopolimerização e o crescimento desta estrutura formada, sendo este o processo final caracterizado como a cura dos geopolímeros onde se forma uma rede tridimensional de caráter majoritariamente amorfo. Esta ordem tridimensional existe apenas em escala nanométrica, sendo que em escala microestrutural observa-se um gel amorfo (gel N-A-S-H), sua composição química varia levemente dependendo do precursor, do tipo de ativador usado e das condições de síntese (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005).

Este modelo foi revisado por Duxson *et al.*, (2007) incluindo a água na reação. Os aluminossilicatos amorfos são dissolvidos rapidamente em pH alto, criando uma solução de aluminossilicatos 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. A água utilizada durante a dissolução é liberada no processo. Enquanto a água que constitui o meio de reação, é encontrada dentro dos poros do gel. Esse tipo de estrutura de gel é geralmente chamado de bifásico, sendo as fases e o ligante de aluminossilicato e água. Esses processos de reorganização estrutural determinam a composição final do gel N-A-S-H, bem como a microestrutura do geopolímero, sendo estes dois fatores preponderantes para as propriedades físicas dos materiais

resultantes. A Figura 10 demonstra algumas utilizações dos geopolímeros em relação a proporção de silício e alumínio em sua composição.

Figura 10 – Aplicações dos geopolímeros em relação a proporção Si/Al

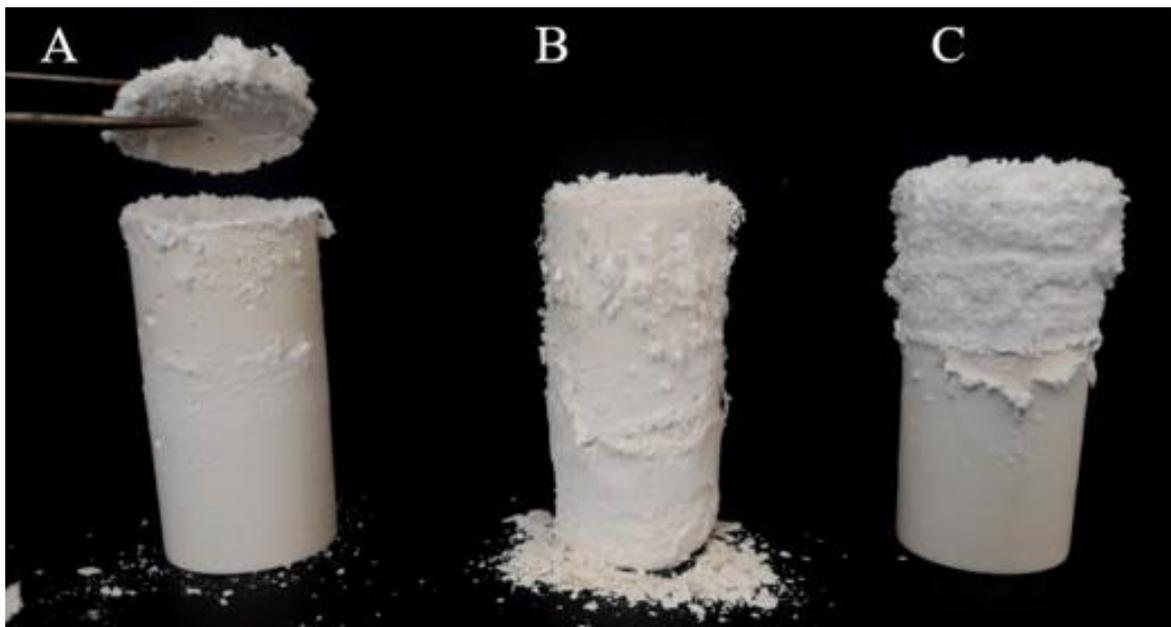


Fonte: Adaptado de Davidovits (2002)

Para Davidovits (2008) é importante não apenas a proporção dos precursores aluminatos e silicatos mas também a sua reatividade quanto a presença de ativadores alcalinos, sendo importante conhecer a estrutura cristalina dos óxidos citados. Pode-se citar a dissolução dos silicatos, onde quando este se apresenta na forma cristalina do quartzo existe uma maior dificuldade para a dissolução inicial, sendo que as estruturas vítreas amorfas têm maior facilidade pela falta de ordenação em longo alcance da estrutura atômica e pelo desbalanceamento de cargas desta (DAVIDOVITS, 2008; DUXSON *et al.*, 2007; SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011).

Davidovits (2008), apresenta que o fracionamento dos precursores e ativadores deve ser feita 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 fases não desejadas. 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 (LONGHI *et al.*, 2019a, 2019b, 2020; ŠKVÁRA *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2014). A Figura 11 apresenta este processo de deterioração de geopolímeros pela ocorrência de eflorescências posteriores a sua conformação e processo de cura inicial.

Figura 11 – Deterioração pela formação de eflorescências em amostras de geopolímeros à base de NaOH



Fonte: Longhi *et al.* (2020)

Neste sentido, quando se utiliza metacaulim como precursor o seu método de produção Na, K – PSS (Na, K) – poli(sialato-siloxo), compreende a preparação de uma mistura de água com os materiais aluminossilicatos e ativadores alcalinos, no qual a composição da mistura, em termos de razão molar dos óxidos, deve estar dentro dos limites apresentados na Tabela 1 segundo Davidovits (2008).

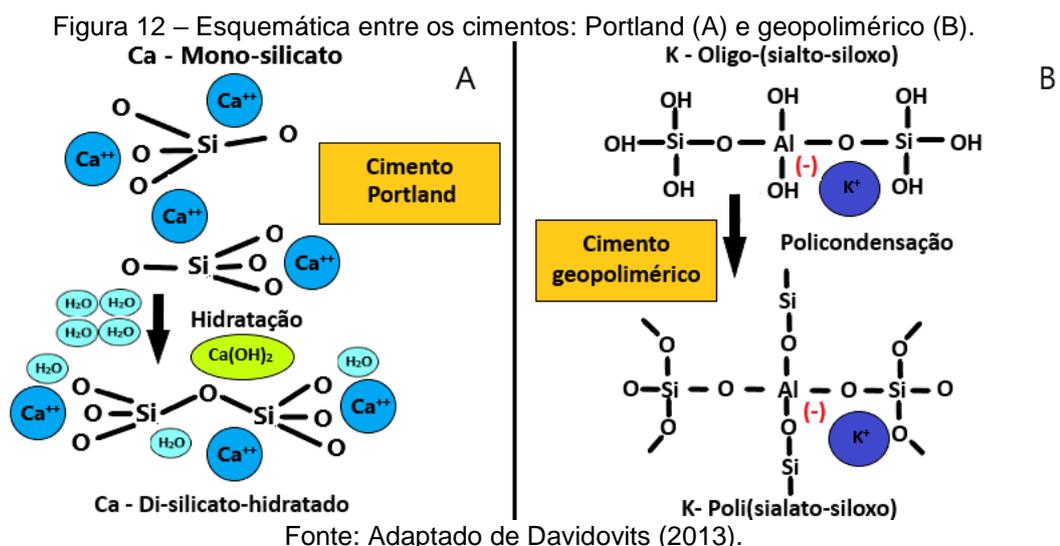
Tabela 1 – Proporções dos mols dos óxidos da mistura dos materiais constituintes

$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) / \text{SiO}_2$	0,20 a 0,28
$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	3,5 a 4,5
$\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$	15 a 17,5
$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$	0,8 a 1,20

Fonte: Adaptado de Davidovits (2008)

Assim, as implicações do não entendimento 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.

Davidovits (2013) exemplifica a diferença de hidratação, processo de cura e endurecimento entre o cimento Portland e o cimento geopolimérico. Dessa forma, o endurecimento do cimento Portland ocorre com a hidratação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e o processo de endurecimento do geopolímero é pela policondensação do potássio oligo-(sialato-siloxo) em potássio poly (sialato-siloxo) de rede reticulada, ou seja, pela policondensação do aluminato hidrolisado e o silicato (PINTO, 2006.). Na Figura 12 podemos observar a esquemática da diferente hidratação entre os cimentos Portland e geopoliméricos.



Devido a essas características físico-químicas, os geopolímeros garantem propriedades de destaque no estado fresco como, boa trabalhabilidade, boa coesão

e acabamento superficial, o que resulta em um ganho rápido de resistência mecânica e dureza superficial (PINTO, 2006). Palomo *et al.* (1999) descreveram que a temperatura e o tempo de cura condicionam o comportamento mecânico do geopolímero. Alguns estudos demonstram que as propriedades dos geopolímeros podem ser afetadas por uma pequena alteração na quantidade de Si e Al disponíveis na reação. Portanto, uma compreensão completa da reatividade das matérias primas ativadas alcalinamente é importante, principalmente para a determinação das composições iniciais de síntese do geopolímero para alcançar as propriedades desejadas (SILVA; SAGOE-CRENSIL; SIRIVIVATNANOM, 2007).

2.4 ADIÇÕES POZOLÂNICAS

As pozolanas são uma classe de materiais de origens naturais ou artificiais, geralmente buscadas para a utilização em concretos e argamassas visando a redução da quantidade de cimento e conseqüentemente a diminuição de custos (METHA; MONTEIRO, 2008). Tais materiais são geralmente compostos quimicamente por frações sílico-aluminosas ou apenas silicosas, as quais apresentam baixa capacidade cimentante quando utilizadas isoladamente. As características cimentantes deste tipo de material ocorrem quando este apresenta-se como um pó com granulometria fina, a qual propicia maior reatividade quando este entra em contato com a água e com o hidróxido de cálcio dos aglomerantes, culminando principalmente na formação de produtos secundários hidratados (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011; METHA; MONTEIRO, 2008).

As adições minerais vêm sendo utilizadas em cimentos há vários anos e suas características são estudadas por diversos pesquisadores com objetivos como o aumento da resistência à compressão do concreto, redução nos custos de produção de concretos e argamassas, modificação das propriedades como a trabalhabilidade e a durabilidade, e também, como alternativa para destinação correta para os resíduos industriais (RAISDORFER, 2015). O uso de materiais pozolânicos pode ser de duas formas, como adição ao cimento Portland durante sua fabricação ou como adição ao concreto. Independendo da forma de utilização do material, a adição mineral interage física e quimicamente com os produtos de hidratação do cimento Portland, modificando a microestrutura da pasta (SILVA, 2010).

Quando se discute sobre adições ao cimento é necessário que se tenha o conhecimento básico sobre o efeito fíler (físico) e o efeito pozolânico (químico). O efeito fíler é governado pela presença de pequenas partículas provenientes das adições que, quando utilizadas em quantidades ideais, refinam a estrutura porosa. Assim, cria-se uma redução da quantidade e do tamanho dos poros podendo obstruir alguns vazios, gerando um compósito de cimento Portland mais compacto (MORAES, 2001).

Denomina-se reação pozolânica o efeito químico obtido da reação entre a pozolana e o hidróxido de cálcio. A reação é lenta, assim, a liberação de calor e o desenvolvimento da resistência também são lentos. Os produtos formados das reações são muito eficientes em preencher os espaços capilares, melhorando o desempenho, resistência e impermeabilidade, do produto final. Além disso, o uso de adições minerais tem como possibilidade reduzir o aumento da temperatura, sendo considerado o calor de hidratação total produzido pelas reações pozolânicas como a metade do calor médio produzidos pela hidratação do cimento Portland (METHA; MONTEIRO, 2008).

A interação do material pozolânico com o hidróxido de cálcio em meio aquoso resulta em compostos hidratados similares aos resultantes do cimento Portland hidratado. A diferença entre os dois sistemas é que o cimento Portland puro libera o hidróxido de cálcio como subproduto, enquanto a atividade pozolânica utiliza desse subproduto para a formação de cristais mais resistentes (HOPPE FILHO, 2008).

Segundo Dal Molin (2005) as adições minerais produzem um efeito químico na microestrutura do concreto, sendo este associado à capacidade de reação com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), formado durante a hidratação do cimento Portland, para formar silicato de cálcio hidratado (C-S-H) adicional, responsável pela resistência das pastas de cimento hidratadas. Essas adições são eficientes em inibir as reações expansivas resultantes da combinação dos álcalis do cimento com os agregados potencialmente reativos. Isso se deve a três fatores, sendo eles, a redução da permeabilidade do concreto; a redução total de álcalis do aglomerante ao se substituir parte do cimento; consumo de parte dos álcalis pela reação pozolânica, ao invés da reação com os agregados reativos.

No trabalho de Senhadji *et al.* (2014) pode-se observar que a utilização de adições minerais tende a refinar a estrutura porosa da pasta de cimento Portland,

sendo que estas argamassas de cimento possuem porosidade total mais elevada quando comparadas com as argamassas que contém adições minerais. Segundo Dal Molin (2011), são vários os casos de utilização de adições pozolânicas em obras de concreto. O uso destas adições é necessário em obras que a redução do calor de hidratação é essencial, como em obras de grande porte, e em ambientes agressivos para aumentar sua durabilidade.

2.4.1 Metacaulim

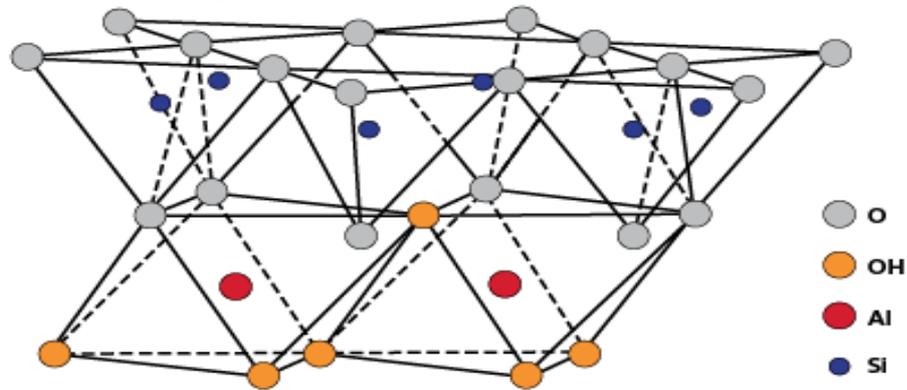
O primeiro precursor estudado por Davidovits (2008, 2002) foi o metacaulim, sendo que vários autores vêm estudando e utilizando este material em suas pesquisas, principalmente devido ao fato deste material apresentar relações Si/Al próximas, gerando assim estruturas rígidas com facilidade quando ativadas alcalinamente (DUXSON *et al.*, 2007; HAWA; TONNAYOPAS; PRACHASAREE, 2013; SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011).

O metacaulim pode ser produzido de duas formas diferentes, sendo a primeira e mais utilizada a partir da calcinação da argila caulínica, com posterior moagem do material e coloração caracterizada por um tom rosáceo. A segunda forma consiste na utilização do rejeito da indústria do papel, passando pelo mesmo processo de calcinação e moagem, com coloração extremamente clara (KIRCHHEIM *et al.*, 2011).

A caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) é o material que dá origem ao metacaulim, sendo que este um mineral natural formado por camadas de tetraedros de sílica (filosilicatos) ligados a outra camada de octaedros de alumina (MITCHELL; KENICHI, 2005; SCHECKELFORD; DOREMUS, 2008).

O metacaulim é obtido pela calcinação da caulinita em temperaturas entre 500 °C a 600 °C, no qual tal processo aumenta a reatividade deste material em meios alcalinos pela retirada de água ligada a estrutura (RAMEZANIANPOUR, 2014; SCHECKELFORD; DOREMUS, 2008). A Figura 13 apresenta a estrutura atômica do metacaulim.

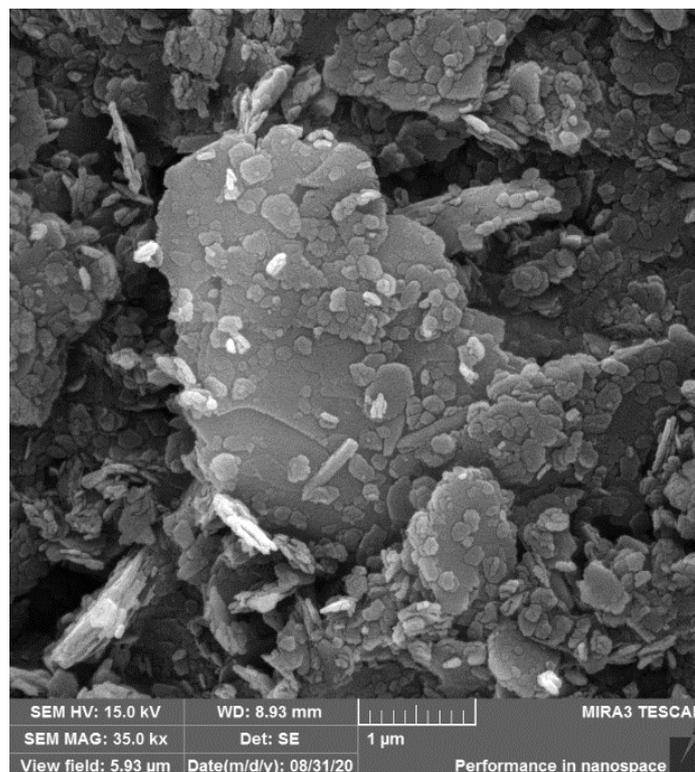
Figura 13 – Estrutura atômica do metacaulim



Fonte: Adaptado de Finkelburg, 2017

A composição química do metacaulim é composta por aproximadamente 50% de sílica e 40% de alumina (MEDINA, 2011). Segundo Dal Molin (2011), este material apresenta variações em sua coloração dependendo do teor de óxido de ferro presente em sua matéria prima. Quanto mais branco for o metacaulim, maior será sua quantidade de sílica e, conseqüentemente, poderá apresentar maior reatividade (MEDINA, 2011). A Figura 14 mostra a imagem obtida através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) do metacaulim.

Figura 14 – Imagem microscópica do metacaulim



Fonte: A autora (2020)

Uma das vantagens de utilização do metacaulim refere-se à questão ambiental, pois um dos resíduos gerados pela sua produção é o vapor de água, que é lançado diretamente na atmosfera sem nenhum dano ao meio ambiente. Deste modo, como a utilização de metacaulim no concreto faz com que o consumo de cimento seja menor, pois há uma menor quantidade de emissão de CO₂ na atmosfera (NITA, 2006).

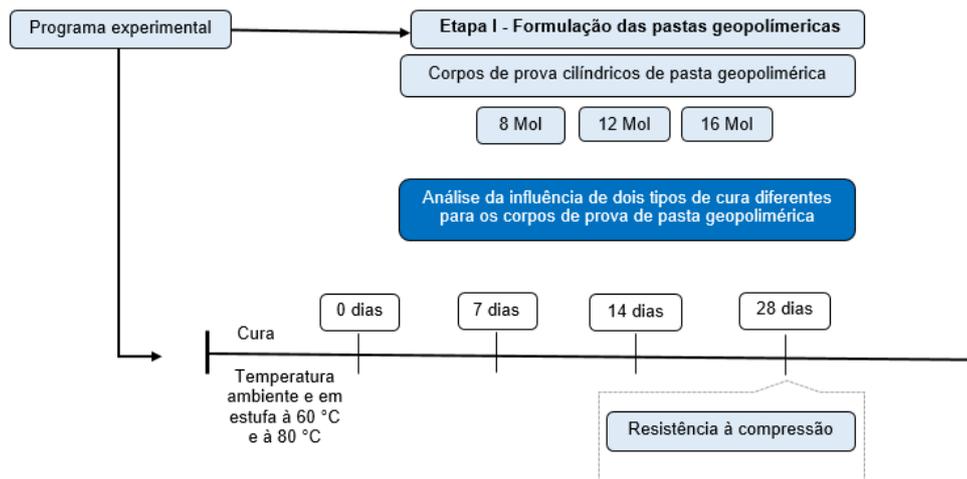
Os pesquisadores Aquino, Lange e Olek (2001) e Temuujin, Willins e Van Rissen (2009) através de seus trabalhos com a utilização de metacaulim concluíram que as melhores proporções entre Si/Al devem ser entre 1,5 e 2,0, sendo que quando tais valores são diferentes desta proporção a tendência é a redução das resistências mecânicas. Para Fernandez e Jiménez *et al.* (2006) a relação Si/Al deve ser entre 1,4 e 2,38, já para Duxon *et al.* (2005) a proporção ideal é de 1,9, ambos utilizando metacaulim.

3 METODOLOGIA

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a produção de geopolímeros em metacaulim com agregados potencialmente reativos para reações álcali-agregado. Para que fossem atendidos os objetivos, elaborou-se um planejamento experimental baseado nas variáveis de análise, preparação e descrição dos ensaios realizados.

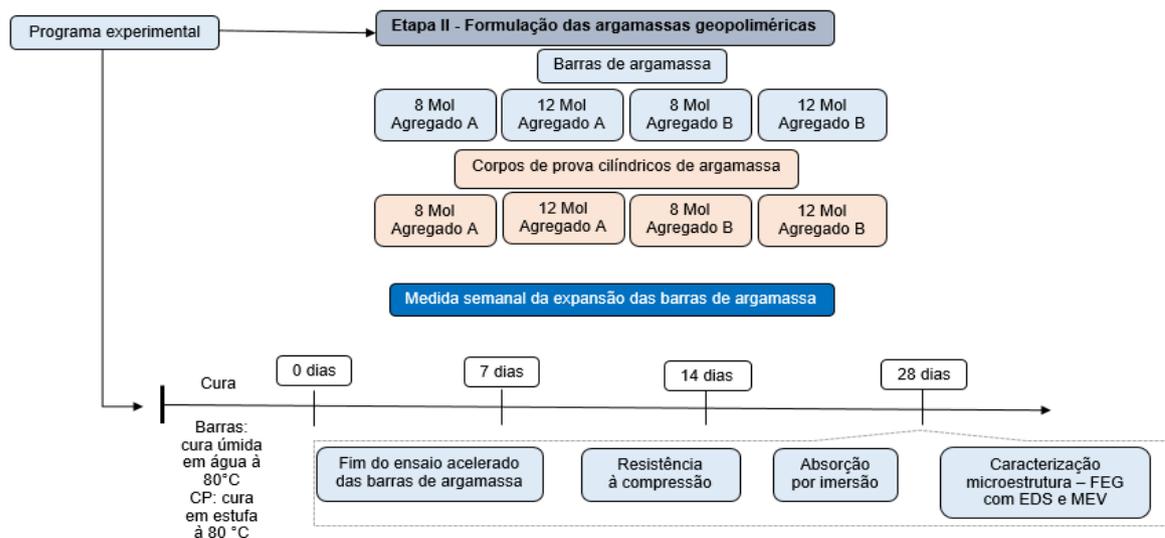
O estudo se dividiu em duas etapas distintas: a formulação de pasta geopolimérica baseada em metacaulim e o ativador alcalino hidróxido de sódio (etapa I) e a formulação de argamassas geopoliméricas contendo agregados potencialmente reativos conforme a NBR 15577 - 4 (ABNT, 2018) (etapa II). Nas Figura 15 e Figura 16 são apresentados os esquemas do planejamento experimental para Etapa I e Etapa II.

Figura 15 – Planejamento experimental (Etapa I)



Fonte: A autora (2021)

Figura 16 – Planejamento experimental (Etapa II)



Fonte: A autora (2021)

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Nesta pesquisa foram produzidas pastas (Etapa I) e argamassas (Etapa II) geopoliméricas. Como fonte de alumina e sílica para a produção do geopolímero foi utilizado o Metacaulim HP Ultra da empresa Metacaulim do Brasil. Para a ativação alcalina foi utilizado o hidróxido de sódio (NaOH) P.A (para análise) em pérolas, contendo 96% a 98% de pureza. As composições químicas do metacaulim foram determinadas por fluorescência de raios X (FRX) realizado em espectrômetro EDX 700 da marca SHIMADZU utilizando-se pastilhas de pós prensadas, localizado no Complexo de Laboratório Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Os resultados são apresentados na Tabela 2. Pode-se observar que o metacaulim possui composição majoritária de SiO_2 e Al_2O_3 , sendo de 51% e 36,6%, respectivamente. Os valores apresentados na composição química do metacaulim são esperados para este material e os valores apresentam-se dentro dos limites estabelecidos pela norma NBR 15894 (ABNT, 2010).

Tabela 2 – Composição química do metacaulim determinada por FRX

Material	Óxidos (%)								
	CO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Outros
Metacaulim	3,82	0,87	36,60	51,00	3,09	0,11	2,09	2,27	0,16

Fonte: A autora (2021)

Além dos dados obtidos através do ensaio de FRX, também é apresentada na Tabela 3 composição química do metacaulim com os dados fornecidos pelo fabricante.

Tabela 3 – Composição química do metacaulim de acordo com o fabricante

Propriedades físico-químicas	Valores típicos	Valores limites (NBR 15.894)
SiO₂	57%	44% a 65%
Al₂O₃	34%	32% a 46%
CaO + MgO	< 0,1%	< 1,5%
SO₃	< 0,1%	< 1%
Na₂O	< 0,1%	< 0,5%
Eq.Alcalino Na₂O	< 1,5%	< 1,5%
Fe₂O₃	2%	-
TiO₂	1,50%	-
Umidade	0,50%	< 2%
Perda ao Fogo	3%	< 4%
Resíduo #325	6%	< 10%
Desempenho com Cimento (7 dias)	115%	> 105%
Atividade Pozolânica Chapelle	880mg Ca(OH) ₂ /g	> 750mg Ca(OH) ₂ /g
Área Específica BET	230.000cm ² /g	150.000cm ² /g
Massa Específica	2,56kg/dm ³	-

Fonte: Metacaulim do Brasil (2021)

Para o estudo da reatividade álcali-agregado em argamassas, foi selecionado um agregado considerado como inócuo (agregado A) e um classificado como reativo (agregado B). A reatividade dos agregados foi determinada em trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa em durabilidade de concreto da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As análises destes agregados foram pautadas principalmente pelas normas ASTM C 1260 (2014) e NBR 15577-5 (ABNT, 2018), destacando-se que os agregados foram caracterizados tanto fisicamente quanto quimicamente.

Conforme os resultados apresentados no trabalho de Miranda (2019), os agregados utilizados neste trabalho apresentam semelhanças quanto algumas propriedades físicas, como massa específica real e unitária, além de altos percentuais de material pulverulento fato este que está ligado aos agregados serem obtidos por britagem de rocha. Quanto as suas composições químicas, ambos são constituídos predominantemente por sílica (SiO₂) e por quantidades altas de óxido de alumínio

(Al₂O₃) e demais compostos de sódio, potássio, cálcio, o que condiz com a sua composição mineralógica baseada em quartzo, plagioclásios e filossilicatos. Os dois agregados utilizados na pesquisa são de rocha granítica. Os dados das caracterizações dos agregados são apresentados nas Tabela 4 e Tabela 5.

Tabela 4 – Propriedades físicas dos agregados A e B

Agregado	Diâmetro máxima característico (DMC)	MF	Massa específica real	Massa unitária	Pulverulento	Absorção
			(g/cm ³)			
A	2,4	2,55	2,60	1,43	15,08	2,27
B	2,4	2,20	2,78	1,48	21,08	1,39

Fonte: Adaptado de Miranda (2019)

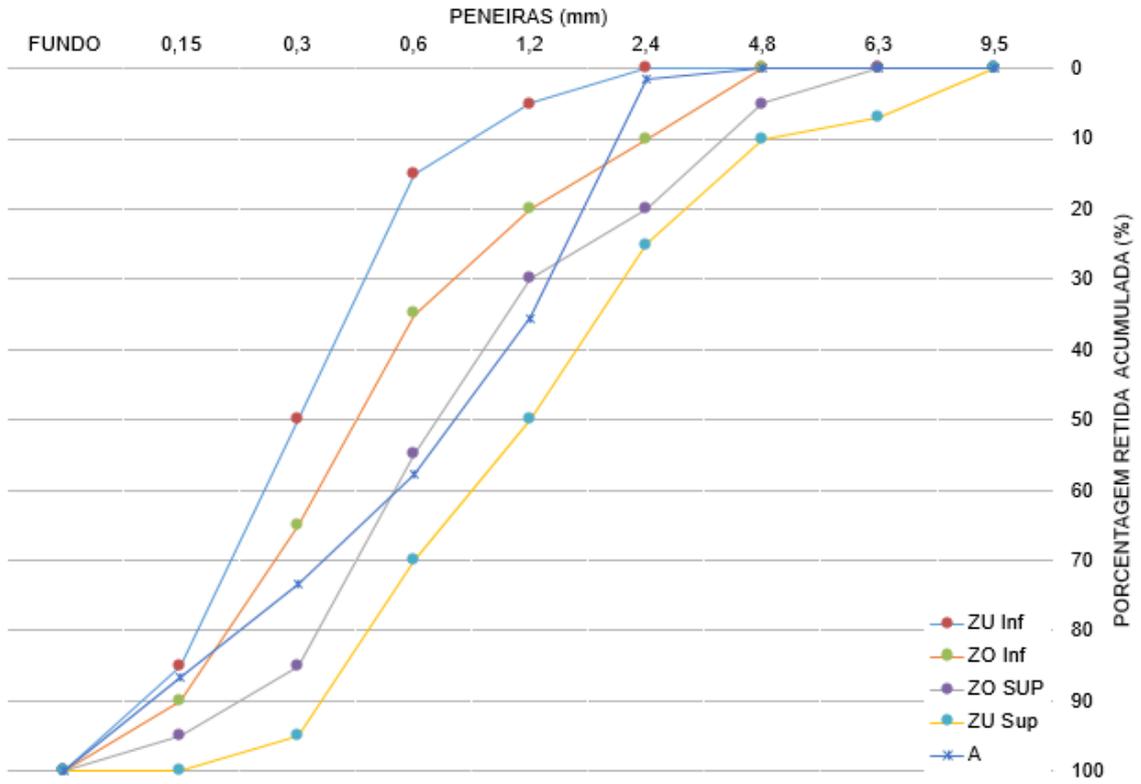
Tabela 5 – Composição química e mineralógica dos agregados A e B

Agregado	Óxidos (%)							Minerais		
	CO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Plagio clásios	Quartzo	Filossilicatos
A	5,52	5,40	14,30	66,00	4,58	1,26	2,51	X	X	X
B	4,87	2,99	15,00	55,90	4,14	4,32	7,64	X	X	-

Fonte: Adaptado de Miranda (2019)

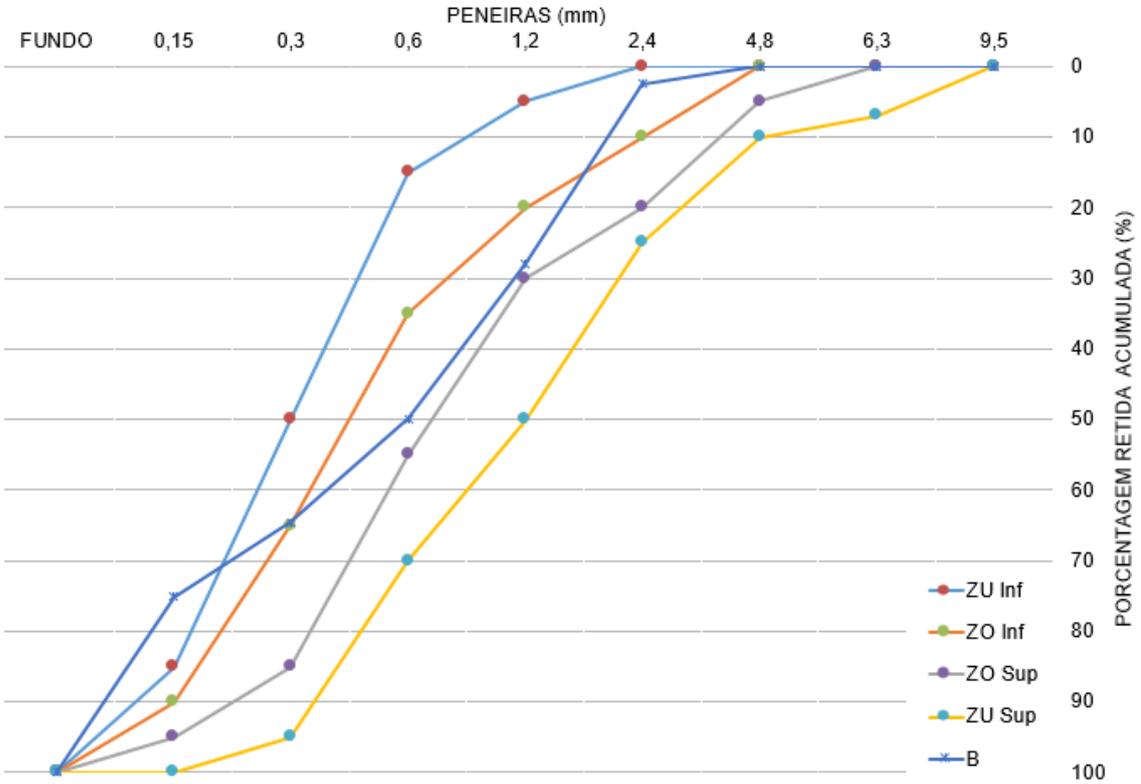
As distribuições granulométricas dos agregados A e B são representadas nas Figura 17 e Figura 18, em conjunto com as zonas ótimas e utilizáveis definidas pela NBR 7211 (ABNT, 2019). Os agregados apresentaram diâmetro máximo característico de 2,4 mm e se encontram dentro dos limites da zona ótima. Ao observar a Figura 17 e a Figura 18, é possível perceber que os agregados estão majoritariamente na zona utilizável da distribuição granulométrica.

Figura 17 – Distribuição granulométrica do agregado A (não reativo)



Fonte: A autora (2021)

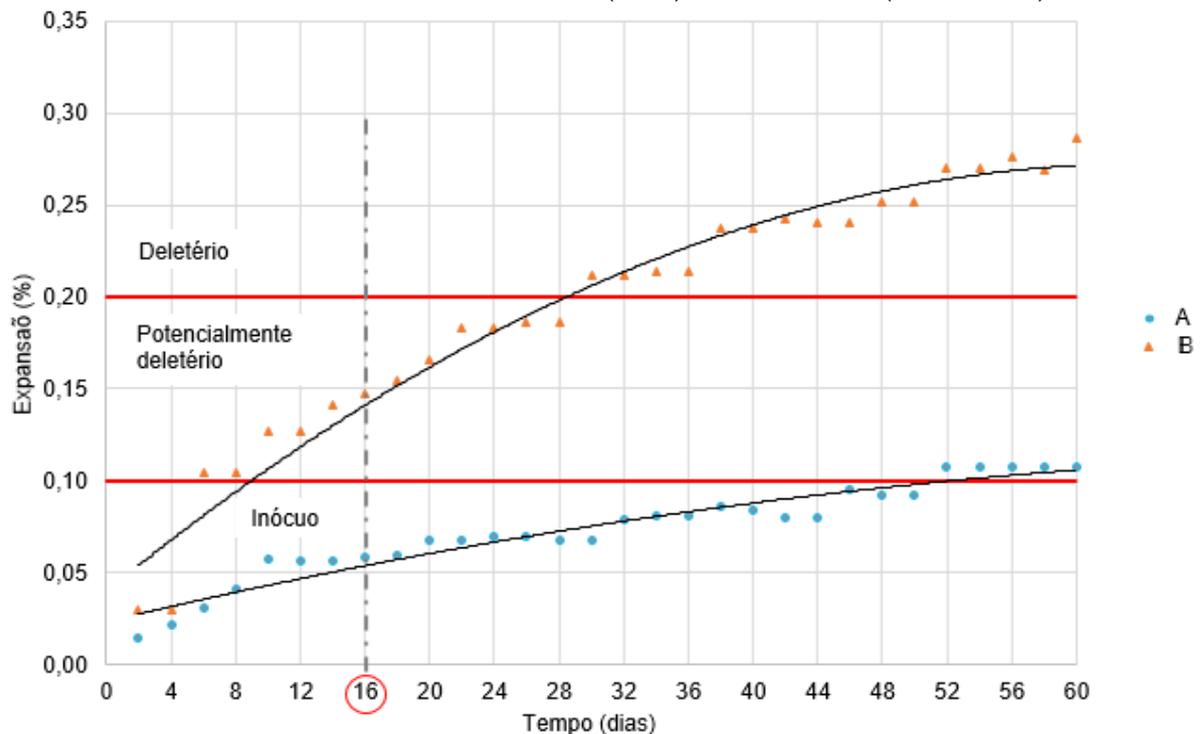
Figura 18 – Distribuição granulométrica agregado B (reativo)



Fonte: A autora (2021)

Com relação ao ensaio acelerado das barras de argamassa, realizado conforme a norma americana ASTM C 1260 (2014), pode-se observar que o agregado A apresentou expansões inferiores ao limite recomendado pela norma, tendo uma expansão de 0,06% aos 16 dias, sendo considerado como não reativo. Já o agregado B apresentou expansões superiores ao limite recomendado, cerca de 0,15% aos 16 dias, demonstrando que este apresenta potencial reativo para a ocorrência da reação álcali agregado. Os resultados encontrados por Miranda (2019) são apresentados na Figura 19.

Figura 19 – Comparação de expansões entre as barras de argamassa com agregados A e B, de acordo com o limite da ASTM C 1260 (2014) e NBR 15577-5 (ABNT, 2018)



Fonte: Adaptado de Miranda (2019)

3.2 ETAPA I – FORMULAÇÃO DAS PASTAS GEOPOLIMÉRICAS

Para o desenvolvimento dos geopolímeros, utilizou-se as metodologias apresentadas principalmente pelo pesquisador Joseph Davidovits, referência no estudo e desenvolvimento deste material (DAVIDOVITS, 1991b, 1994, 2008, 2013, 2002; DAVIDOVITS; DAVIDOVICS; DAVIDOVITS, 1994). Optou-se por uma das formulações mais simplificadas apresentadas na bibliografia, sendo baseada

principalmente na formação de estruturas poliméricas entre alumínio e silício nas proporções 1/2, respectivamente.

Os geopolímeros foram produzidos por meio de ativação alcalina do metacaulim com hidróxido de sódio em diferentes molaridades, sendo elas 8, 12 e 16 mol. Para obtenção da solução alcalina foi procedida a dissolução em água do hidróxido de sódio, considerando que 1 mol/l de NaOH corresponde a 40 g de massa molar. As composições das soluções foram definidas conforme a Tabela 6.

Tabela 6 – 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: A autora (2021)

As soluções de hidróxido de sódio devem permanecer em repouso por 24 h após sua preparação, visando a estabilização das temperaturas, sendo que estas tendem a ser exotérmicas no momento da mistura, podendo chegar a 100 °C. Com as soluções prontas, foram procedidas as misturas das pastas geopoliméricas, utilizando apenas metacaulim e a solução de NaOH em diferentes molaridades, através de um misturador mecânico. Assim, manteve-se constante a quantidade de metacaulim e de água, variando apenas a quantidade de hidróxido de sódio para as diferentes molaridades, sendo as proporções utilizadas na mistura apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – 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: A autora (2021)

Para a moldagem das pastas geopoliméricas, foram utilizados moldes cilíndricos com diâmetro de 5 cm e altura de 10 cm, sendo moldados 36 corpos de

prova no total. Os corpos de prova foram moldados em quatro camadas de trinta golpes, conforme as recomendações normativas da NBR 7215 (ABNT, 2019), sendo que foram tomados os cuidados necessários para evitar espaços vazios nos corpos de prova. Além disso, durante todo o processo de mistura, moldagem e manipulação dos materiais foram utilizados EPIs, devido à alta alcalinidade do NaOH que é perigosa quando em contato com a pele.

Após a moldagem dos corpos de prova de pasta geopolimérica, as amostras foram recobertas por sacos plásticos para que se evitasse a perda de umidade dos corpos de prova. Quanto as temperaturas de controle, os corpos de prova foram mantidos em duas situações distintas, em estufa à 80 °C durante um dia e o restante do tempo em temperatura ambiente e, em uma segunda moldagem, em estufa à 60 °C durante um dia e o restante do tempo em temperatura ambiente. A cura em temperatura ambiente teve como objetivo a observação da formação de geopolímeros em situações normais de emprego na construção civil sem a utilização de estufas ou elevação de temperatura. Quanto a cura à 60 °C e à 80 °C, objetivou-se a ocorrência de cristalização inicial dos geopolímeros pelo aumento da cinética das reações. Estes corpos de prova foram utilizados para a análise das resistências mecânicas das pastas geopoliméricas, aos 28 dias de idade. A Figura 20 apresenta os corpos de prova no momento em que foram desmoldados.

Figura 20 – Corpos de prova de pasta geopolimérica



Fonte: A autora (2021)

3.3 ETAPA II – FORMULAÇÃO DAS ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS

A formulação das argamassas geopoliméricas foi realizada apenas com as soluções de 8 mol e 12 mol, baseados nos dados obtidos na Etapa I, que será discutido na seção 4, de resultados. Assim, realizou-se o teste de consistência, conforme a NBR 13276 (ABNT, 2016), buscando-se um material com trabalhabilidade suficiente para a moldagem de corpos de prova de argamassas geopoliméricas incluindo os agregados. Os agregados selecionados foram apresentados no item 3.1.

Também realizou-se a definição do traço padrão a ser utilizado para a moldagem das argamassas, sendo este de 1:2,25:0,82 (metacaulim / agregado / solução). O traço padrão foi definido através de testes realizados para a verificação do comportamento da argamassa com a inserção dos agregados, sendo que foi realizado o teste de consistência da argamassa em mesa de abatimento e a análise do comportamento do traço com relação a exsudação de água. As quantidades de material utilizadas para as barras de argamassa em cada molaridade são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Quantitativo de materiais utilizados nas argamassas geopoliméricas

Mistura	8M	12M
Metacaulim (g)	715,1	817,2
Água (g)	140	160
NaOH (g)	588	672
Agregado (g)	1601,7	1830,5

A autora: 2022

Normalmente em geopolímeros, para a verificação da expansão das argamassas são utilizados corpos de prova com moldes de PVC nas dimensões de 2,7 cm x 5,4 cm e a medida das expansões é realizada através da utilização de um paquímetro. No caso deste estudo, preferimos utilizar as barras de argamassa conforme a norma ASTM C 1260 (2014) por apresentar maior confiabilidade nos resultados do que os corpos de prova com moldes em PVC, mesmo este sendo um ensaio criticado.

Para avaliação da reatividade álcali-agregado, foi necessário realizar uma adaptação da norma ASTM C 1260 (2014), visto que não existe uma normativa para avaliar a reatividade álcali-agregado em geopolímeros, sendo que os limites da norma

serão utilizados como parâmetros. Assim, as barras de argamassa serão imersas em água durante o período de realização do ensaio, pois a fonte alcalina já está no geopolímero. Dessa forma, moldaram-se seis prismas para cada molaridade (8 e 12 mol) e para cada agregado, totalizando 24 barras, sendo que estas foram curadas em estufa a 80 °C por dois dias. Após o desmolde das barras, mediu-se o valor de referência do primeiro comprimento da barra por meio de um relógio comparador, previamente calibrado com barra padrão de aço, como demonstra a Figura 21. Depois da primeira determinação, as barras foram imersas em água à 80 °C (± 1) para aceleração do processo de degradação, sendo realizadas medições semanais durante 28 dias.

Figura 21 – Relógio comparador utilizado para aferir as expansões

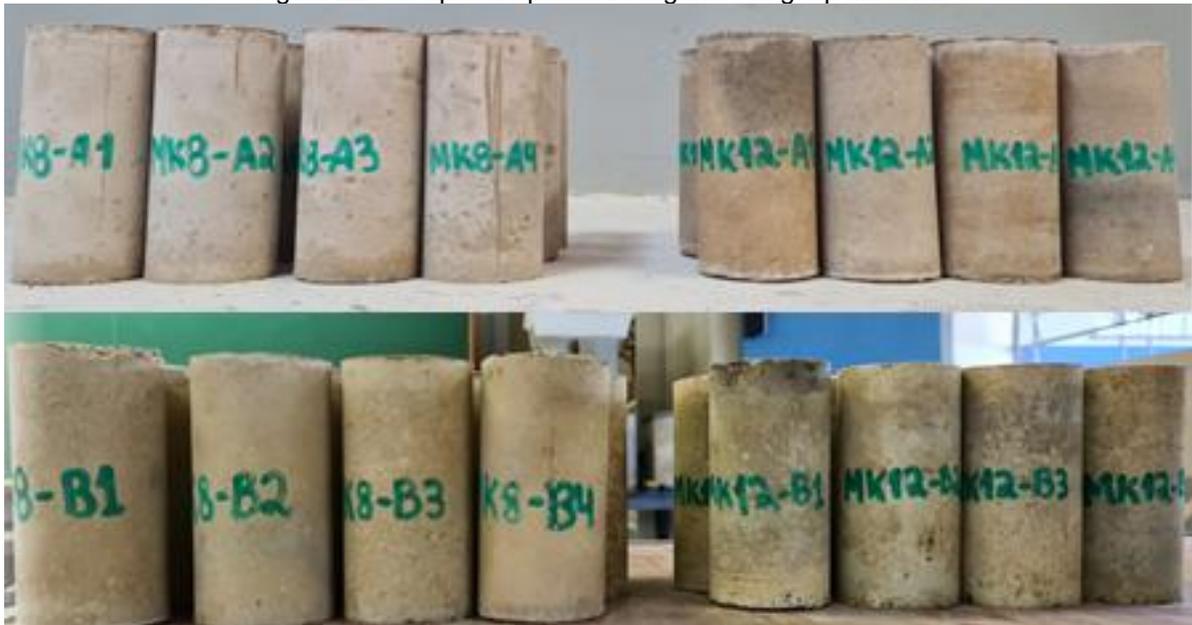


Fonte: A autora (2021)

Para a análise das resistências mecânicas e absorções por imersão aos 28 dias foram moldados corpos de prova de argamassa de 5,0 cm de diâmetro por 10,0 cm de altura, da mesma forma como os corpos de prova de pasta geopolimérica. Foram moldados doze corpos de prova para cada molaridade (8 e 12 mol) e para cada

agregado (A e B), totalizando 48 corpos de prova. Depois da moldagem, os corpos de prova foram envolvidos por plástico filme para evitar a perda de água e levados para cura em estufa à 80 °C. Os corpos de prova foram desmoldados após 48 horas e mantidos em estufa à 80 °C por 28 dias. A Figura 22 demonstra os corpos de prova no momento em que foram desmoldados.

Figura 22 – Corpos de prova de argamassa geopolimérica



Fonte: A autora (2021)

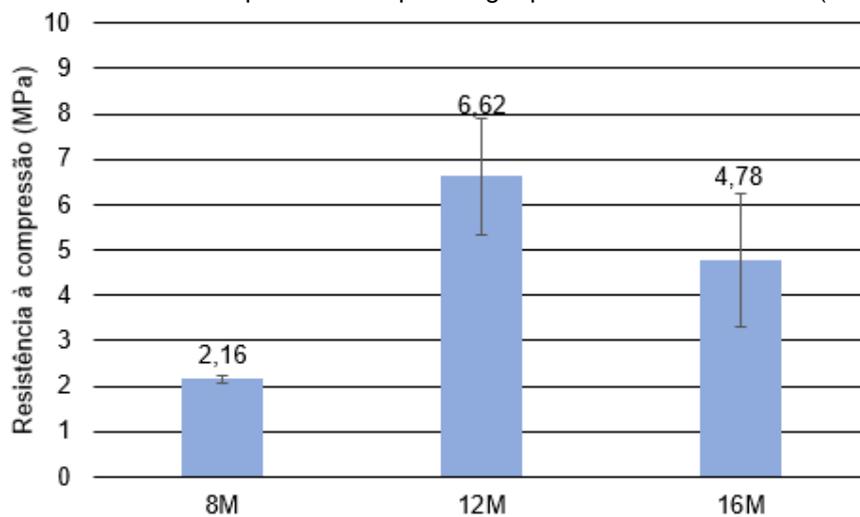
Por fim, foram preparadas amostras a partir dos corpos de prova, com o auxílio de um alicate e uma lixa com tamanho de aproximadamente um centímetro, para os ensaios de microscopia eletrônica de varredura para a verificação das interações químicas dos constituintes e dos produtos formados na microestrutura das argamassas. As amostras foram recobertas com ouro. Para a realização desses ensaios utilizou-se um microscópio FEG, Tescan, Mira 3, com sistemas de EBSD e de microanálises (EDS), instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PASTAS GEOPOLIMÉRICAS

Os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão das pastas de metacaulim com solução ativada, com cura realizada em um dia em estufa à 80°C, são apresentados na Figura 23.

Figura 23 – Resistência à compressão das pastas geopoliméricas aos 28 dias (cura à 80 °C)



Fonte: A autora (2021)

Os resultados obtidos foram avaliados por meio da análise de variância pelo método ANOVA e pelo Teste de Tukey, em nível de significância de 0,05, através do programa Minitab 17. Pode-se perceber pelas análises que as diferenças das médias de resistências à compressão são significativas entre si. Através do resultado do Teste de Tukey, apresentado na Tabela 9, nota-se que as molaridades de 8 e 12 diferem-se significativamente entre si, sendo que a molaridade de 16 não difere-se significativamente das duas molaridades. Pode-se observar que os corpos de prova 12M e 16M apresentaram as médias com maiores resistências à compressão, sendo considerados estatisticamente similares. Isso se deve ao fato de que com a molaridade da solução em 12 e 16, as reações geopoliméricas conseguem se desenvolver melhor, aprimorando suas propriedades mecânicas.

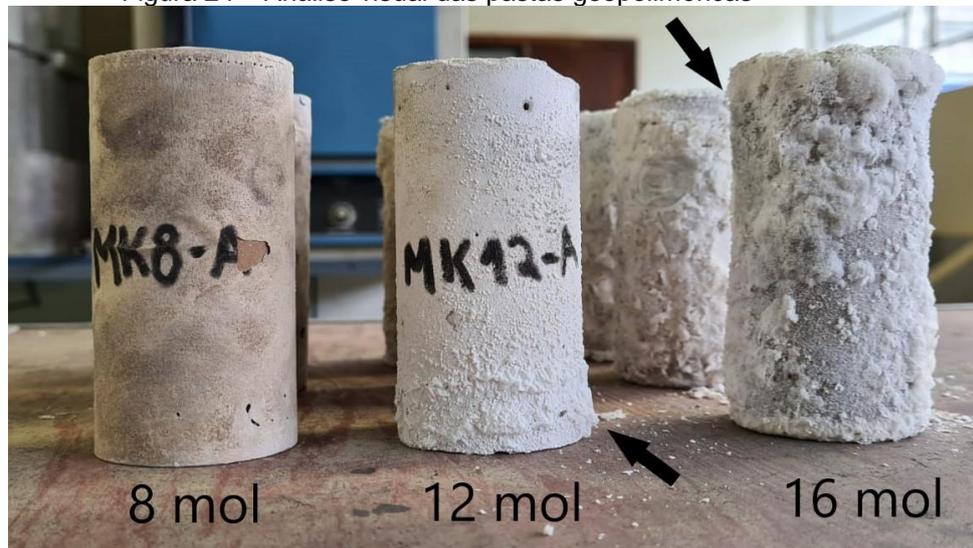
Tabela 9 – Teste de Tukey (pastas geopoliméricas)

Molaridade	Resistência à compressão (MPa)
8	2,16 b
12	6,62 a
16	4,78 ab

Fonte: A autora (2021)

Apesar dos valores de resistência obtidos, após a cura das pastas geopoliméricas pode-se observar que ocorreram eflorescências na superfície dos corpos de prova, principalmente nas soluções de 12 e 16 mols, conforme demonstra a Figura 24.

Figura 24 – Análise visual das pastas geopoliméricas



Fonte: A autora (2021)

O traço de 16M apresentou o processo de deterioração por meio de eflorescências de forma mais intensa. Isto ocorre quando existe sobra de íons alcalinos na formulação dos geopolímeros, os quais podem migrar para a superfície das peças formadas e dar origem a novas fases não desejáveis (DAVIDOVITS, 2008). Como esta não é uma fase desejada nos geopolímeros, optou-se pela exclusão deste traço nas análises com argamassas. Também é importante ressaltar que a própria moldagem do traço de 16M foi prejudicada pela alta viscosidade da solução alcalina após sua preparação.

Após a seleção dos traços de 8M e 12M, calculou-se para as molaridades adotadas as relações obtidas para o traço de metacaulim, como mostrado na Tabela 10.

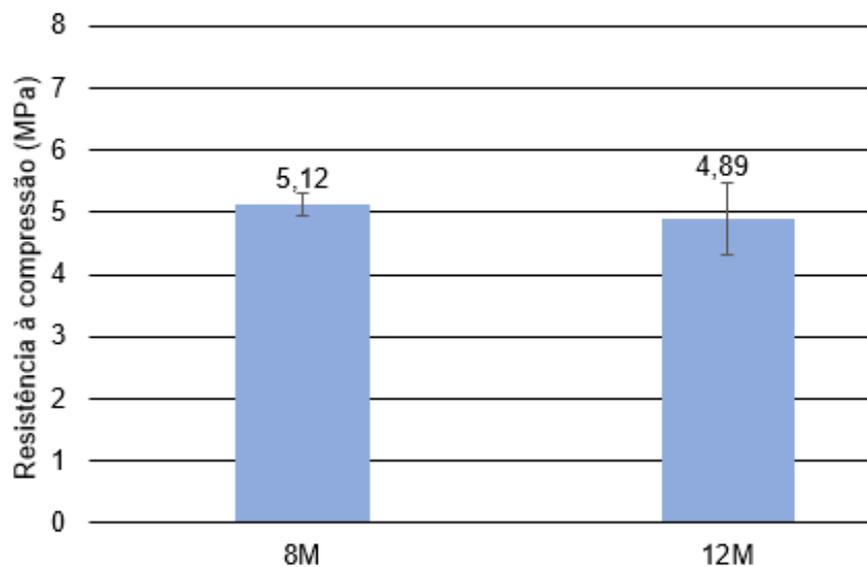
Tabela 10 – Relações da pasta geopolimérica

Mistura	8M	12M	Mistura	8M	12M
Metacaulim (g)	1620	1620	SiO ₂ /Na ₂ O	3,820	2,546
Água (g)	900	900	Al ₂ O ₃ /Na ₂ O	1,615	1,077
NaOH (g)	1118	1332	Si/Al	1,182	1,182
Relação l/s	0,733	0,822	Si/Na	1,910	1,273
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,365	2,365	Al/Na	1,615	1,077

Fonte: A autora (2021)

Repetiu-se a moldagem de corpos de prova de pasta geopolimérica, realizando a cura na estufa à 60 °C por um dia, e o restante do tempo em temperatura ambiente para verificar o comportamento do material. Esses corpos de prova de pasta geopolimérica foram submetidos ao ensaio de resistência à compressão, conforme Figura 25. Pela ANOVA e pelo Teste de Tukey as molaridades não apresenta diferenças significativas entre si.

Figura 25 – Resistência à compressão das pastas aos 28 dias (cura à 60 °C)



Fonte: A autora (2021)

Pode-se observar que para os corpos de prova de 8M a resistência à compressão aumentou e para os de 12M a resistência à compressão manteve-se

igual, comparativamente aos dados apresentados na Figura 23, com temperatura de cura de 80 °C. Neste caso, a temperatura interferiu nas resistências obtidas para as pastas geopoliméricas de 8M aos 28 dias. No presente trabalho, uma suposição seria que para a concentração de 8M uma menor temperatura as reações tiveram mais tempo para a formação de redes geopoliméricas mais estáveis e por consequência apresentaram melhores resultados.

Segundo Diaz-Loya, Allouche e Vaidya (2011), tal resultado estaria relacionado à dissolução do metacaulim, que é mais intensa a temperaturas mais elevadas, e à condensação dos produtos de reação. Em menores temperaturas, a dissolução do metacaulim ocorre mais lentamente e a condensação dos produtos de reação foi realizada de forma mais homogênea, devido à maior retenção de água dentro da microestrutura. Para o traço de 8M a temperatura de 60 °C é mais favorável para o desenvolvimento das reações geopoliméricas.

Em geral, a resistência à compressão está relacionada com o grau de polimerização alcançado na mistura, quanto mais polimerizada maior a resistência mecânica. No trabalho de Livi e Repette (2017), que avaliou o efeito da concentração de NaOH e de regimes de cura em geopolímeros, para as amostras com solução de NaOH de 8M, notou-se que as amostras com temperatura de cura de 85 °C apresentaram resistência à compressão inferior às obtidas a 65 °C, considerando que um tempo de cura em temperaturas mais altas pode ter efeitos prejudiciais na estrutura, assim parece haver uma temperatura de cura ideal para as pastas preparadas com a concentração de 8M.

Segundo Xu e Van Deventer (2003), um excesso de OH⁻ requer uma temperatura de cura mais elevada para eliminar o excesso de água, devido à viscosidade da solução, portanto, uma temperatura de cura mais alta foi necessária. A temperatura de cura afeta a transição estrutural do estado amorfo para o cristalino durante a policondensação (CRIADO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2010) e assim para a realizada síntese em temperaturas mais altas é possível obter melhores resultados em termos de resistência até um valor limite (DUXSON *et al.*, 2006).

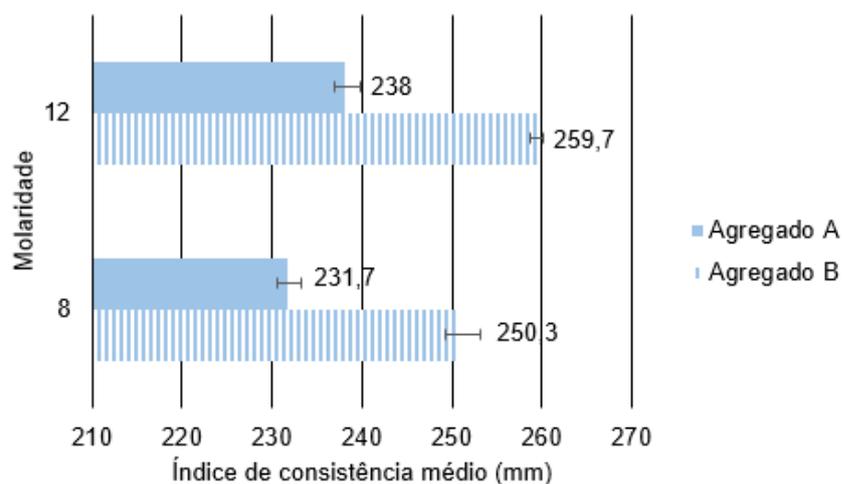
4.2 ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS

Após a análise inicial das pastas de geopolímeros, foram realizados os ensaios das argamassas geopoliméricas contendo o agregado não reativo (A) e o agregado reativo (B). A formulação das argamassas tem como objetivo o estudo das interações na microestrutura dos materiais estudados, principalmente entre as fases reativas dos agregados e ativadores alcalinos. Para as barras de argamassa e para os corpos de prova a temperatura de cura é de 80 °C, sendo que o tipo de cura é em água e em estufa, respectivamente.

Os resultados obtidos no ensaio do índice de consistência da argamassa no estado fresco, são apresentados na Figura 26.

Pode-se observar que a consistência é maior, aproximadamente 10 mm, para o traço de molaridade 12, tanto para o agregado A como para o agregado B. Foi possível observar que a mistura apresenta-se mais viscosa conforme o aumento da molaridade da solução ativadora. Pelo trabalho de Oliveira, Dias e França (2018) pode-se observar, em argamassas geopoliméricas baseadas em metacaulim e NaOH, que o aumento da relação ativador/precursor gerou aumento do índice de consistência da argamassa, apesar do aumento de viscosidade da solução. Os autores afirmam que isto ocorre porque para maior massa de hidróxido há aumento da massa de água, para que se mantenha constante a relação água/sólido, com isso, aumenta-se a relação solução/precursor, assim, o maior volume de solução provoca maior fluidez à argamassa.

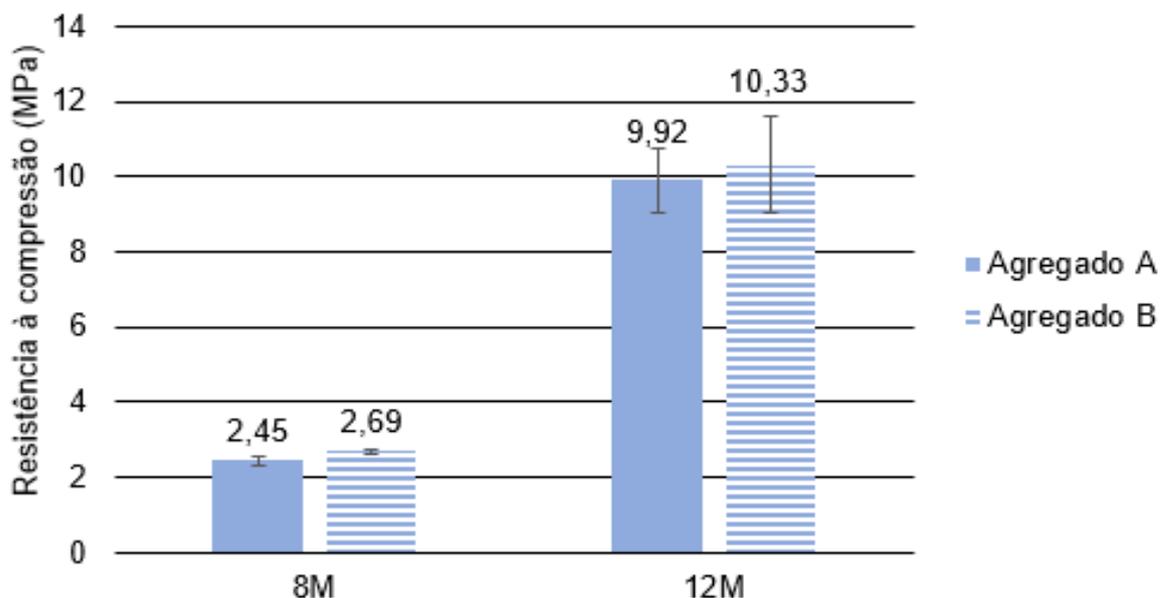
Figura 26 – Índice de consistência médio das argamassas geopoliméricas



Fonte: A Autora (2021)

Os resultados do ensaio de resistência à compressão das argamassas geopoliméricas aos 28 dias são apresentados na Figura 27, onde pode-se observar que os resultados tanto para o agregado A (não reativo) quanto para o agregado B (reativo) são próximos, sendo que para o traço de 8M as resistências são de aproximadamente 2,5 MPa, desta forma, talvez a polimerização não tenha ocorrido de forma eficiente pela insuficiência de ativador para a grande quantidade de sílica dos agregados. Outro ponto que pode ser levado em consideração é que talvez a temperatura de 80 °C não seja ideal para a cura dos corpos de prova com concentração de 8M, assim interferindo nos resultados mecânicos. Já para as amostras de 12M as resistências são próximas a 10 MPa, indicando que para esta molaridade, as reações se desenvolvem de maneira satisfatória, podendo indicar uma geopolimerização mais completas, conseqüentemente, aprimorando as propriedades mecânicas.

Figura 27 – Resistência à compressão das argamassas geopoliméricas aos 28 dias



Fonte: A autora (2021)

Pelas análises estatísticas dos dados, realizada pelo teste de Tukey apresentado na Tabela 11 pode-se perceber que as molaridades apresentam

diferenças significativas entre si, já os agregados não apresentam diferenças significativas entre si.

Tabela 11 – Teste de Tukey (argamassas geopoliméricas)

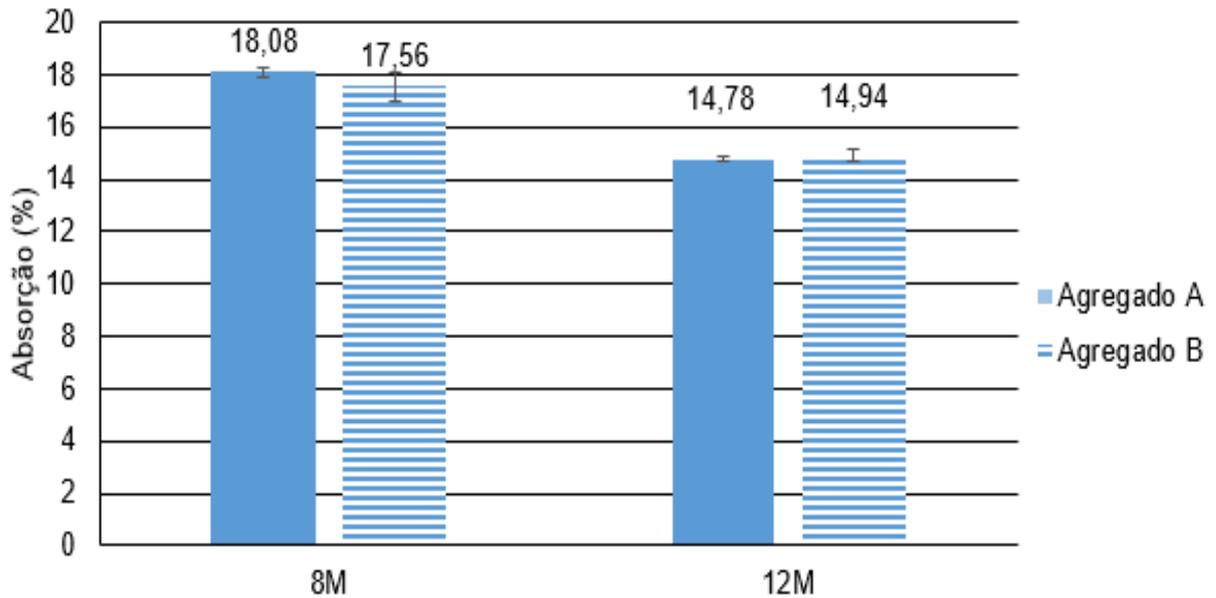
Resistência à compressão (MPa)		
Molaridade	Agregado A	Agregado B
8	2,45b	2,69b
12	9,92a	10,33a

Fonte: A autora (2021)

Estas grandes variações de resistência em geopolímeros são esperadas, pois a mudança de parâmetros como a temperatura, molaridade e proporções entre precursores e ativadores tem grande influência na taxa de cristalização e formação de cadeias poliméricas como observados em diversos estudos (DAVIDOVITS, 1991a, 1994, 2008, 2002; DUXSON, 2006; DUXSON *et al.*, 2007; GUO; SHI; DICK, 2010; HE *et al.*, 2013; LIVI, 2013; LONGHI *et al.*, 2020; MAHMOOD; FOSTER; CASTEL, 2020; PHAIR; VAN DEVENTER, 2002; POUHET; CYR, 2014; PROVIS; BERNAL, 2014; PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005; PROVIS; VAN DEVENTER, 2009; SEVERO *et al.*, 2013; ZHANG; HE; GAMBRELL, 2010).

Para o ensaio de absorção por imersão aos 28 dias, foi possível observar que as argamassas com solução de 8M apresentaram maior porosidade em sua matriz em relação as de 12M, como demonstra a Figura 28, demonstrando que existe maior volume de vazios na estrutura formada. É importante destacar que a variação observada entre os traços pode demonstrar uma maior densificação e maior formação de redes cristalinas no traço de 12 Mol. Tais resultados corroboram com a resistência à compressão das argamassas, no qual ocorreu o aumento expressivo entre os dois traços com a variação da molaridade da solução.

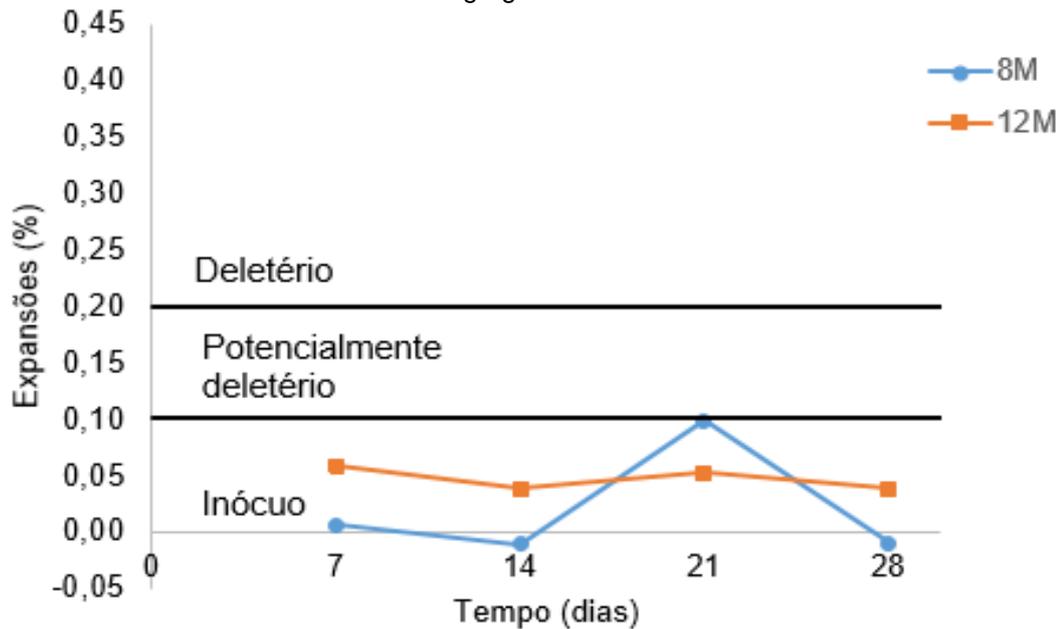
Figura 28 – Absorção por imersão das argamassas geopoliméricas aos 28 dias



Fonte: A autora (2021)

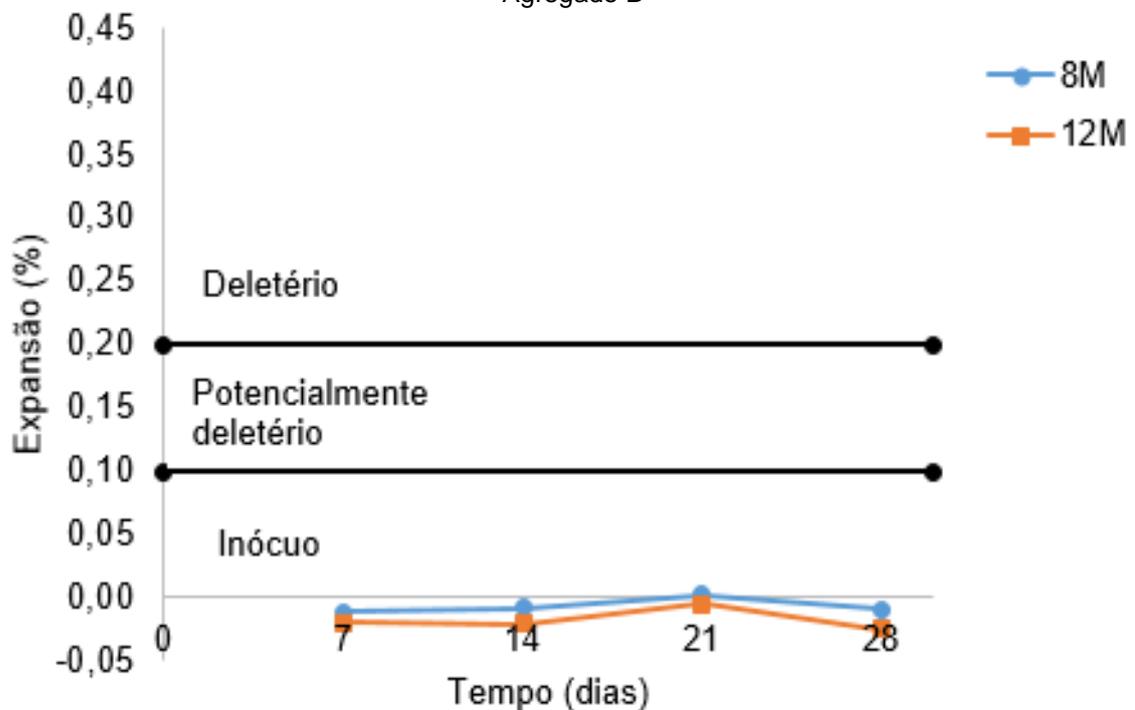
Segundo a ASTM C 1260 (2014), para o método acelerado das barras de argamassa, em um período de 16 dias, se a expansão for superior ou igual a 0,2 % o agregado é considerado como deletério, se estiver entre 0,2% e 0,1% é considerado como potencialmente deletério e se for inferior a 0,1% é considerado como inócuo. A Figura 29 e a Figura 30 apresentam as variações dimensionais das barras de argamassa contendo agregados não reativos e reativos após o ensaio acelerado, respectivamente.

Figura 29 – Expansão das barras de argamassa geopoliméricas e limites da ASTM C 1260 (2014) – Agregado A



Fonte: A autora (2021)

Figura 30 – Expansão das barras de argamassa geopoliméricas e limites da ASTM C 1260 (2014) – Agregado B



Fonte: A autora (2021)

Pode-se observar que os dois agregados apresentaram-se como inócuos durante o período do ensaio, indicando que o agregado B (reativo) não desenvolveu expansões, assim, as misturas geopoliméricas tem possível potencial de mitigação para a reação álcali-agregado.

Os resultados disponíveis até o momento confirmam que este material é bastante resistente a este tipo de degradação. Estudos de Sarkar, Dana e Das (2015) mostraram valores desprezíveis de expansão em misturas de geopolímeros.

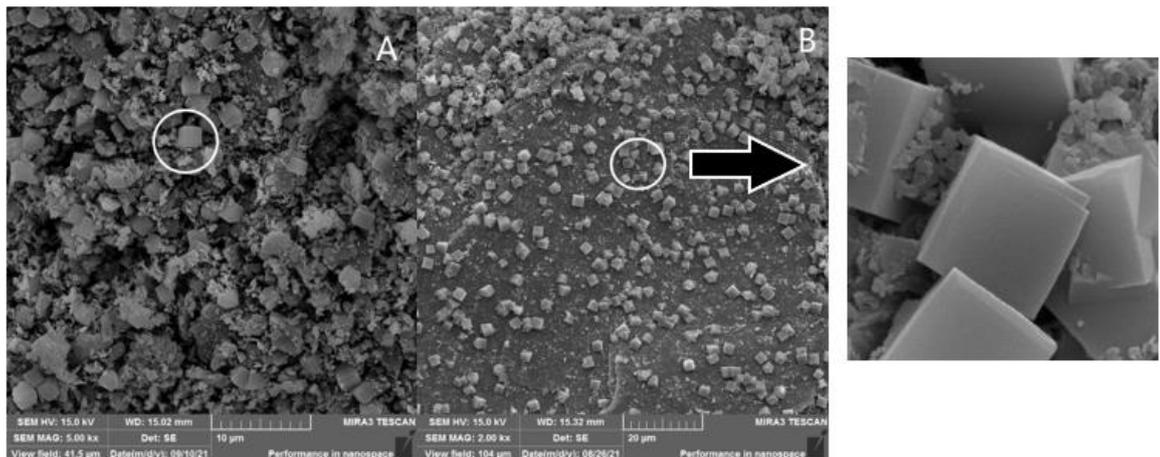
Segundo Pouhet e Cyr (2014), as tensões internas originadas pela reação álcali-agregado são resultantes de três etapas: a) dissolução da sílica ativa; b) a expansão do gel formado; c) a propagação do gel na rede porosa, levando a saturação desse volume e, portanto, a ocorrência de tensões. Ainda segundo 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.

No presente trabalho, a única fonte de cálcio no geopolímero é fornecida pelo metacaulim, que contém menos de 1% em massa de CaO (conforme visualizado na Tabela 3). Segundo os estudos de Leemann *et al.* (2011) e Pouhet e Cyr (2014), a presença de portlandita é um dos principais fatores que determinam a quantidade de sílica dissolvida, assim, potencializando as reações deletérias. Dessa forma, a deficiência de cálcio pode ser um dos fatores que influenciou na diferença do comportamento dos géis formados nas reações. Outro fator a ser considerado é a porosidade da matriz, que pode ser adequada para dar espaço suficiente para a formação do gel sem exercer tensões excessivas na matriz e causar expansões.

Nas microscopias das amostras dos corpos de prova de argamassa com molaridade 8M para o agregado A e B foi possível observar a existência de cristais zeólitas na matriz e nos poros das argamassas, como demonstra a Figura 31(A) e a Figura 31(B), respectivamente. As formações de cristais cúbicos característicos da formação de zeólitas também são observadas em trabalhos de diversos autores, inclusive com a utilização de metacaulim como precursor (MAIA *et al.*, 2007; ROZEK; KRÓL; MOZGAWA, 2019). Foi possível observar também uma quantidade maior de cristais desta natureza no agregado reativo (B), podendo-se atribuir tal situação a maior disponibilidade de sílica dos agregados para interagirem com os precursores e ativadores alcalinos.

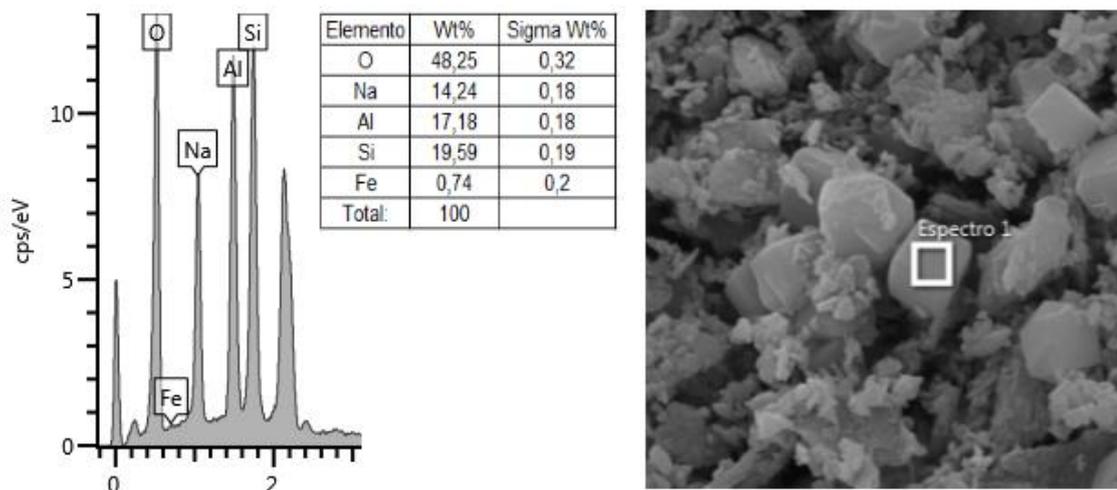
A Figura 32 apresenta a análise de EDS das zeólitas formadas na argamassa 8M formada com o agregado "A". Tal análise evidencia maiores proporções de silício, alumínio e sódio, elementos estes típicos da formação dos geopolímeros baseados em metacaulim (DAVIDOVITS, 2013).

Figura 31 – Microestrutura das argamassas geopoliméricas de 8M agregado A (A) e agregado B (B)



Fonte: A autora (2021)

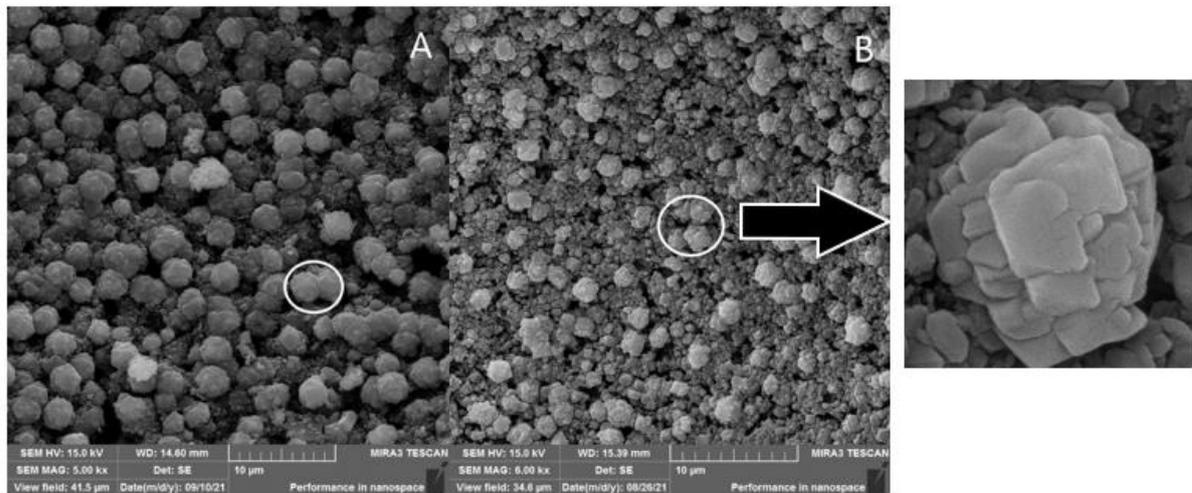
Figura 32 – Análise de EDS nas argamassas geopoliméricas de 8M contendo o agregado A



Fonte: A autora (2021)

Já para as amostras de 12M para os agregados A e B foi possível observar a formação de cristais com morfologia diferenciada em relação às zeólitas, que não são completamente cúbicas. A configuração provável deste cristal indica que tratam-se de cristais de sodalita, um mineral com estrutura bem similar a zeólita, conforme o trabalho de Sakar, Dana e Das (2015). As formações dos cristais de sodalita são apresentados na Figura 33(A) e na Figura 33(B). Essa formação 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 não formando os cristais de zeólitas (SAKAR; DANA; DAS, 2015).

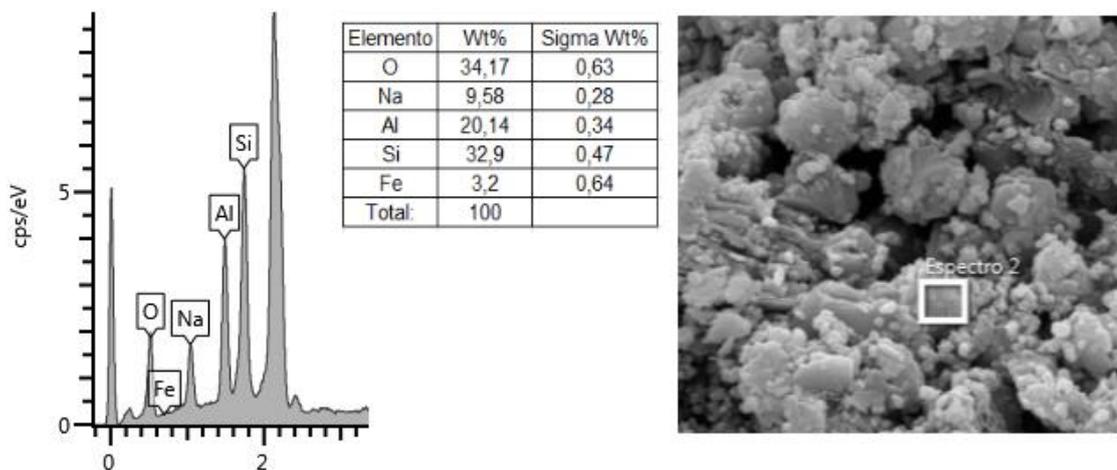
Figura 33 – Microestrutura das argamassas geopoliméricas de 12M agregado A (A) e agregado B (B)



Fonte: A autora (2021)

A Figura 34 apresenta a análise de EDS da argamassa 12M composta pelo agregado “A”. Tal análise 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 de alumínio em mais de 50%, além da proporção de sódio ser um pouco inferior se comparada ao observado nos cristais de zeólita.

Figura 34 – Análise de EDS nas argamassas de 12M contendo o agregado A

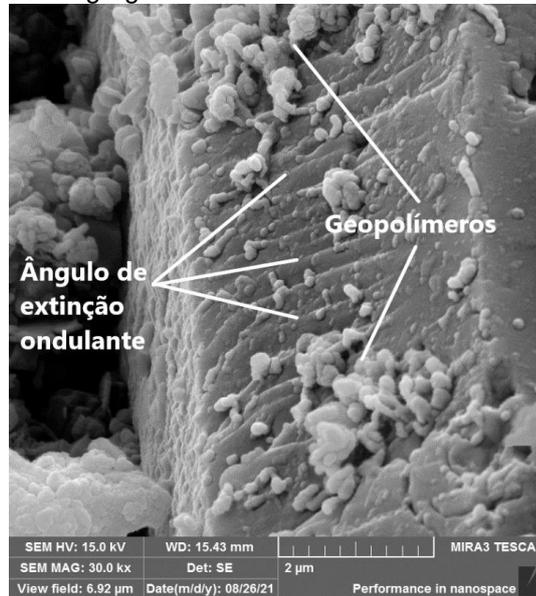


Fonte: A autora (2021)

Quanto à reatividade dos agregados frente aos álcalis, fica evidentes que existem fases solubilizadas pelas análises de microscopia. A Figura 35 apresenta uma partícula de agregado com a ocorrência de ângulos de extinção ondulante com

possíveis fases solubilizadas pela alta alcalinidade do meio e com a formação de geopolímeros adjacentes.

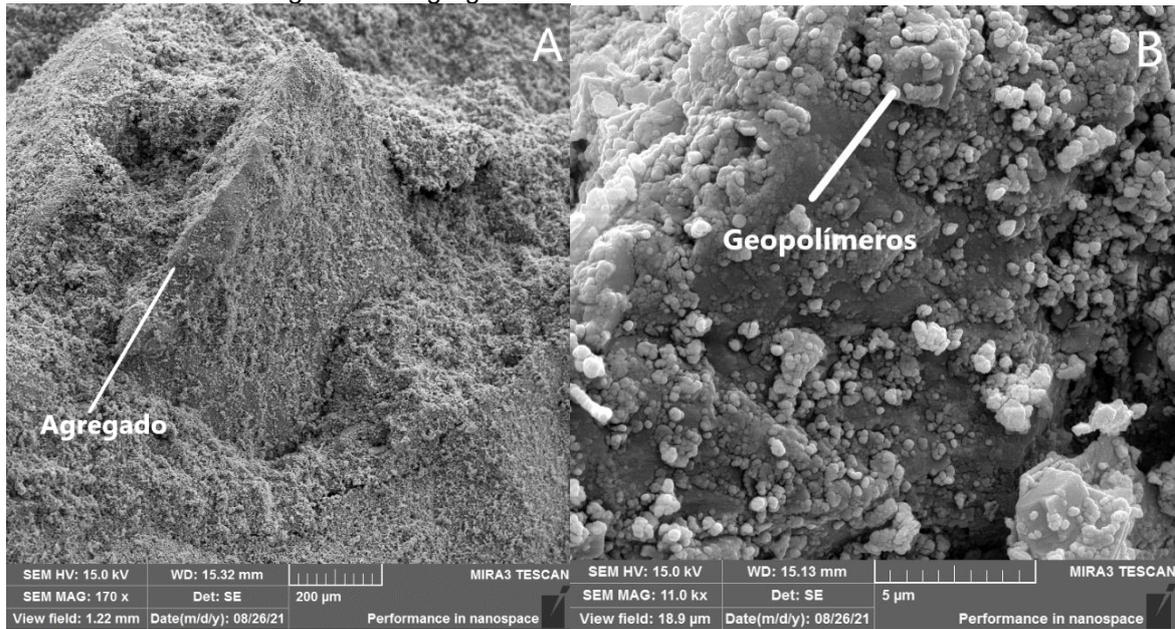
Figura 35 – Agregado B com fases reativas e solubilizantes



Fonte: A autora (2021)

A Figura 36 A apresenta uma vista geral de uma partícula de agregado com a formação de geopolímeros em toda sua periferia e face, sendo que a Figura 36 B demonstra uma porção maior magnificação da face desta partícula, onde é possível identificar a formação de geopolímeros aderidos ao agregado, muito provavelmente utilizando a própria sílica deste para a sua formação.

Figura 36 – Agregado B com fases reativas e solubilizadas



Fonte: A autora (2021)

Juntamente com os resultados apresentados no ensaio acelerado das barras de argamassa e as microscopias, pode-se perceber que as amostras ensaiadas neste trabalho não apresentaram expansões relativas a RAA. Além disso, as amostras que contém agregados reativos (agregado B) apresentaram fases solubilizadas e formação de geopolímeros aderidos aos agregados reativos, sendo que estes, muito provavelmente, utilizam a sílica dos próprios agregados para a sua formação.

5 CONCLUSÕES

O metacaulim ativado com NaOH produziu pastas que quando endurecidas apresentam propriedades ligantes, sendo que a temperatura de cura, a molaridade da solução ativadora e a proporção entre precursores tem grande influência sobre a cristalização da matriz geopolimérica assim como nas resistências mecânicas.

Pelas análises realizadas chegou-se a um traço adequado para as argamassas geopoliméricas, o qual não apresentou exsudação após a conformação assim como chegou a resistências à compressão de aproximadamente 10 MPa. A molaridade deste traço utiliza 12 mols para a solução ativadora e pode ser utilizado para os agregados "A" e "B". Através das análises de variância e pelos resultados obtidos, pode-se observar que os agregados não apresentam diferenças significativas entre si. Já as molaridades de 8M e 12M apresenta diferenças significativas entre si.

O efeito deletério da expansão oriunda da reação álcali-agregado mostrou-se inexistente 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, muito provavelmente pela criação de camada de geopolímeros na zona de transição entre a pasta e o agregado, assim como a baixa quantidade de cálcio disponível nos traços, sendo este importante para a intensificação da RAA. Além disso, observa-se que a disponibilidade de ativadores alcalinos de forma demasiada pode promover a exsudação de álcalis na superfície das pastas ou argamassas.

Por meio da utilização das técnicas de FEG e EDS, pode-se observar a formação de cristais de zeólitas e sodalitas nas argamassas geopoliméricas, sendo que a existência destes tem relação direta com a molaridade da solução preparada pelos ativadores. Pelas análises de EDS das zeólitas formadas nas argamassas 8M com o agregado A, evidenciou-se maiores proporções de silício, alumínio e sódio, elementos típicos da formação dos geopolímeros baseados em metacaulim. Para as argamassas de 12M com o mesmo agregado, observou-se a ocorrência de sodalita, composta principalmente de silício, alumínio e sódio, sendo que a proporção de silício é superior ao alumínio em mais de 50%.

Além disso, pelas microscopias observou-se que ocorreu a dissolução dos agregados pela alta alcalinidade do sistema, sendo que estes produtos podem auxiliar

na formação de geopolímeros juntamente com o metacaulim. Também foi possível identificar a formação de geopolímeros aderidos ao agregado reativo, muito provavelmente utilizando a própria sílica deste para a sua formação.

Os resultados apresentados neste trabalho indicam que os geopolímeros formulados com base em metacaulim e hidróxido de sódio como ativador alcalino tem potencial de mitigar a RAA. Ainda, este estudo indica que é possível a formação de geopolímeros utilizando a sílica disponível em agregados potencialmente reativos.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado nos resultados obtidos com este programa experimental e com as limitações deste, sugere-se como trabalhos futuros:

- Realizar a formulação de geopolímeros com diferentes precursores e com agregados potencialmente reativos;
- Avaliar a formulação de argamassas compostas por matrizes mistas (geopolímeros e cimento Portland);
- Verificar os resultados mecânicos e microestruturais em idades mais avançadas.

6 REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 150: Standard specification for Portland cement**. West Conshohocken, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 1260: Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method)**. West Conshohocken, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). **Redução na emissão de CO₂ é sinônimo de competitividade na indústria global do cimento**, 2019. Disponível em: < <https://abcp.org.br/reducao-na-emissao-de-co2-e-sinonimo-de-competitividade-na-industria-global-do-cimento/>> Acesso em: 27 de janeiro de 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15577-1 Agregados – Reatividade álcali-agregado – Parte1: Guia para avaliação da reatividade potencial e medidas preventivas para o uso de agregados em concreto**. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778 – Versão Corrigida – Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica**, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13276 – Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do índice de consistência**, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7211 – Versão Corrigida: 2019 – Agregados para concreto – Especificação**, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15577 – Agregados – Reatividade álcali-agregado – Parte 5: Determinação da mitigação da expansão de argamassas pelo método acelerado**. p. 27, 2015b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7215 – Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**, 2019.

ANDRIOLO, F. R. Documentação sobre o panorama brasileiro. In: Simpósio sobre reatividade álcali-agregado em estruturas de concreto, 1997, Goiânia. Relatório Final – Panorama Brasileiro e Relato Técnico do Simpósio – Parte I. Goiânia, 1999. p. 9-59.

AMRAN, Y. H. M.; ALYOUSEF, R.; ALABDULJABBAR, H.; EL-ZEADANI, M. Clen production and properties of geopolymer concrete; A review. J. Cleaner Production, v. 251, 119679, 2020.

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**, Vol. 23, p. 485-493, 2001.

BÉRUBÉ, Marc-André *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, 2002.

BÉRUBÉ, MA *et al.* Laboratório e pesquisa de campo sobre a influência do cloreto de sódio sobre a reatividade alcalina-silica. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n.1, p. 77-84, 2003.

BOCA SANTA, R. A. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

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**, New York, Pergamon Press, v. 9, n. 2, p. 185-188, Mar. 1979.

CHEN, Y.; PU, X.; YANG, C.; DING, Q. Alkali Aggregate Reaction in Alkali Slag Cement Mortars. **Journal of Wuhan University of Technology**, v. 17, nº3, 2002.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Effect of Sodium Sulfate on the Alkali Activation of Fly Ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 8, p.589-594, 2010.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymers: inorganic polymeric new material**; J. THERM. ANAL., vol. 37, p. 1633-1656, 1991a.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers – Inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, n. 8, p. 1633-1656, ago. 1991b.

DAVIDOVITS, J. **Properties of geopolymer cements**. Geopolymer institute. Alkaline Cements and Concretes, KIEV Ukraine, 1994, p, 19.

DAVIDOVITS, J. **Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology**. Proceedings of the Second International Conference Geopoymère 99, p. 9-40, Saint-Quentin, France, 1999.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials**. 2008

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Cement, a review**, Institut Géopolymère, Saint-Quentin, France, 2013. Disponível em: <<http://www.geopolymer.org/library/technical-papers/21-geopolymer-cement-review-2013>> Acesso em: 20 de julho de 2021.

DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVICS, M.; DAVIDOVITS, N. **Process for obtaining a geopolymeric alumino-silicate and products obtained**, 1994.

DAVIDOVITS, P. J. **30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs**. Geopolymer 2002 Conference, p. 1-16, 2002.

DAL MOLIN, D. C. C. Adições minerais para concreto estrutural. In: ISAIA, G. (Org). **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. São Paulo: IBRACON, 2005.

DAL MOLIN, D. C. C. Capítulo 8: Adições minerais. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1ª Edição. Editora IBRACON. São Paulo. 1 v. 2011.

DIAZ-LOYA, E. I.; ALLOUCHE, E. N.; VAIDYA, S. Mechanical Properties of Fly-Ash-Basef Geopolymer Concrete. **ACI Materials Journal**, v. 108, n.3, p. 300-306, jun. 2011.

DUCHESNE, J.; FOURNIER, B. Deterioration of Concrete by the Oxidation of Sulphide Minerals in the Aggregate. **Journal of Civil Engineering and Architecture**. Vol. 7, nº 8, pp. 922-931, 2013.

DUXSON, P.; PROVIS, J.; LUKEY, G.; MALLICOAT, S.; KRIVEN, W. VAN DEVENTER, J. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, n. 1-3, p. 47-58, 2005.

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J.; LUKEY, G.; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J. Geopolymer Technology the Current State of the Art. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 2917-2933, 2006.

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.

FARIAS, M. M. **Caracterização da reatividade de agregados dos campos gerais do estado do Paraná**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2019.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A., CRIADO, M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. **Cement and Concrete Research**, v.35, p. 1204-1209, 2005.

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.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; SOBRADOS, A. I.; SANZ, J. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes, **Microporous and Mesoporous Materials**, ol. 91, p. 111-119, 2006.

FIGUEIRÔA, J. D. P.; ANDRADE, T. O ataque da Reação Álcali-Agregado sobre as estruturas de concreto: a descoberta pioneira da ocorrência do problema em fundações de ponte e edifícios na Região Metropolitana do Recife. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2007.

FINKELNBURG, D. **Clay Minerals**. Ceramics Monthly, 2017.

FURNAS, Equipe de Laboratório de Concreto; ANDRADE, W.P. (Ed). Reatividade potencial álcali-agregado. In: Concretos massa estrutural, projetado e compactado com rolo: ensaios e propriedades. São Paulo: Pini, 1997.

GLASSER, LD Dent; KATAOKA, N. Some observations on the rapid chemical test for potentially reactive aggregate. **Cement and Concrete Research**, v. 11, n. 2, p. 191-196, 1981.

GLUKHOVSKY, V. D. **Soil silicate articles and structures**. Kiev: Budivel'nyk Publish, 1967.

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.

HABERT, G.; D'ESPINOSE DE LACAILLERIE, J. B.; ROUSSEL, N. An Environmental Evaluation of Geopolymer Based Concrete Production: reviewing current trends. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 11, p. 1229-1238, 2011.

HASPARYK, N. P. **Investigação dos Mecanismos da Reação Álcali-Agregado – Efeito da Cinza de Casca de Arroz e da Sílica Ativa**. 257 p. Dissertação (Mestrado) – UFG, Escola de Engenharia Civil. Goiânia, 1999. 257 p.

HASPARYK, N. P. **Investigação de Concretos Afetados Pela Reação Álcali-Agregado e Caracterização Avançada do Gel Exsudado**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

HAWA, A.; TONNAYOPAS, D; PRACHASAREE, W. Performance evaluation and microstructure characterization of metakaoli-based geopolymer containing oil palm ash. **The Scientific World Journal**, v. 2013, 2013.

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.

HOPPE FILHO, J. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: Mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação do concreto**. Tese. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

JANI, Y.; HOGLAND, W. Waste glass in the production of cement and concrete – A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1767-1775, 2014.

KIM, Taehwan; OLEK, Jan; JEONG, HyunGu. 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, 2015.

KIRCHHEIM, A. P.; PASSUELLO, A.; DAL MOLIN, D. C. C.; SILVA FILHO, L. C. P. da. **Capítulo 46: Concreto branco**. Concreto: Ciência e Tecnologia. 1ª Edição. Editora IBRACON. São Paulo. 2 v. 2011.

KOMMITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. **Minerals Engineering**. P20, 2007.

LEEMANN, A.; SAOUT, G. L.; WINNEFELD, F.; RENTSCH, D.; LOTHEMBACH, B. Alkali-Silica Reaction: the influence of calcium on silica dissolution and the formation of reaction products. **J. American Ceramic Society**, v. 94, p. 1243-1249, 2011.

LI, N. *et al.* Some Progresses in the Challenges for Geopolymer. 431., 2018, Anais [...] [S.l: s.n.], 2018. DOI: 10.1088/1757-899X/431/2/022003.

LIVI, C. N. **Desenvolvimento de pasta de geopolímeros a base de cinza volante e hidróxido de sódio**. 2013.

LIVI, C. N., REPETTE, W. L. Effect of NaOH concentration and curing regime on geopolymer. **Revista IBRACON de estruturas e materiais**, v. 10, n. 6, p. 1174-1181, dec. 2017.

LONGHI, M. A. *et al.* Efflorescence of Alkali-Activated Cements (Geopolymers) and the Impacts on Material Structures: A Critical Analysis. **Frontiers in Materials**, v. 6, 30 abr. 2019a.

LONGHI, M. A. *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. 2019b.

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.

LOTHEMBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244-1256, dez. 2011.

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. 2020.

MAIA, A. A. B. *et al.* Utilização de rejeito de caulim da Amazonia na síntese da zeólita A. **Ceramica**, v. 5, n. 327, p. 319-324, jul. 2007.

MARAGHECHI, Hamed. **Development and assessment of alkali activated recycled glass-based concretes for civil infrastructure**. The Pennsylvania State University, 2014.

MCLELLAN, B.; WILLIAMS, R.; LAY, J.; RIESSEN, A.; CORDER, G. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, p. 1080-90, 2011.

MITCHELL, J. K.; KENICHI, S. **Fundamentals of Soil Behavior**. Terceira E ed. [s.l: s.n.], 2005.

MEDINA, E. A.. **Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio**. Dissertação. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2011.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. 3ª Edição. São Paulo: IBRACON, 2008.

METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. 4ª Edição. São Paulo: IBRACON, 2014.

MIZUMOTO, C. **Investigação da Reação Álcali-Agregado (RAA) em Testemunhos de Concreto e Agregados Constituintes. Dissertação (Mestrado)**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Estadual Paulista. São Paulo, 2009.

MORAES, R. C. **Efeitos físicos e pozolânico das adições minerais sobre a resistência mecânica do concreto** – Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2001.

NITA, C. **Utilização de pozolanas em compósitos de cimento reforçado com fibras de celulose e PVA**. Dissertação. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 5ª Edição. Porto Alegre: Bookman, 2016.

OLAWALE, M. D. Syntheses, Characterization and Binding Strength of Geopolymers: A Review. **International Journal of Materials Science and Applications**, v. 2, n. 6, p. 185-193, 2013.

OLIVEIRA, A.; DIAS, D.; FRANÇA, F.; Influência da viscosidade da solução ativadora alcalina na trabalhabilidade de argamassas geopoliméricas. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v.23, n. 3, 2018.

OLIVEIRA, R. A. O Colapso do edifício areia branca e os novos conceitos de vistorias de edifícios. **Revista IBRACON**, São Paulo, v. 46, n. 2, p. 18-21, 2007.

OLIVIA, M; SARKER, P; NIKRAZ, H. Wates Penetrability of Low Calcium Fly Ash Geopolymer Concrete. Conference on Constitution and Building Technol International, 2008.

OLLIVER, J. P.; VICHOT, A. **Durabilidade do concreto: Bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente**. São Paulo: Ibracon, 2014.

OSÓRIO, P. (2006) **Concepção de um Saferrom Anti-Tornado em Betão Geopolimérico**. Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho, Guimarães.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M.T. Alkali-activated fly ashes: a cement for the future. **Cement and Concrete Research**, vol. 29, p.1323-1329, 1999.

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.

PALOMO, A; RUIZ-SANTAQUITERIA, C.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; Cementos de bajo impacto ambiental: activación álcali de aluminosilicatos. **X Congresso Latino Americano de Patologia y XII Congresso de Calidad em la Construcción. CONPAT 2009**. Valparaíso-Chile, 2009.

PAN, J. W. et al. Modeling of alkali-silica reaction in concrete: a review. **Frontiers Of Structural and Civil Engineering**, v.6, n. 1, p. 1-18, 2012.

PHAIR, J. W.; VAN DEVENTER, J. S. J. Characterization of Fly-Ash-Based Geopolymeric Binders Activated with Sodium Aluminate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 17, p. 4242-4251, ago. 2002.

PEREIRA, E. **Efeito da Reação Álcali-Agregado (RAA) Associada ao Ataque Interno por Sulfato (ISA) na Absorção e Porosidade de Compósito de Matriz Cimentícia**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.

PINTO, A. T. **Sistemas Ligante Obtidos por Activação Alcalina do Metacaulino**. [s.l.] Universidade do Minho, 2004.

PINTO, A. T. **Introdução ao Estudo dos Geopolímeros**. Editora UTAD, Portugal, p. 105, 2006.

POOLE, A. B. Introduction to alkali-aggregate reaction in concrete. In: SWAMY, R. N. The alkali-silica reaction in concrete. Glasgow/London: Blackie / New York: Van Nostrand Reinhold, 1992, p.1-29.

PONCE, J. M.; BATIC, Oscar 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, 2006.

POUHET, R.; CYR, M. Alkali-silica reaction in metakaolin-based geopolymer mortar. **Material and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 48, n. 3, p. 571-583, 19 out. 2014.

PRISZKULNIK, S. Inspeção e diagnóstico de estruturas de concreto afetadas pelas reações cimento-agregado, ISAIA, GC (Ed.), **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. São Paulo: IBRACON, v. 2, p. 1017-1071, 2005.

PROVIS, J. L.; DUXSON, P., VAN DEVENTER, J. S. J.; LUKEY, G. C. The Role of Mathematical Modelling and Gel Chemistry in Advancing Geopolymer Technology. **Chemical Engineering Research and Design**, Vol. 83, Issue 7, p. 853-860, 2005.

PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 12, p. 3075-3085, jun. 2005.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J., *Geopolymers: Structures, Progressing, Properties and Industrial Applications* – Google Livros. [s.l.] Elsevier, 2009.

PROVIS, J. L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?. **Materials and Structures**, RILEM, v. 47, p. 11-25, 2014.

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and related alkali-activated materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, p. 299-327, 2014.

PRUD'HOMME, E. *et al.* Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams: Monitoring during formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 4, p. 1270-1278, 15 fev. 2011.

RAISDORFER, J. W. **Influência da adição ou substituição de adições minerais ao cimento Portland: efeitos na carbonatação, absorção capilar e resistividade de concretos**. Dissertação – Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

RAJABIPOUR, Farshad *et al.* Alkali-silica reaction: current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps. **Cement and Concrete Research**, v. 76, p. 130-146, 2015.

RAMEZANIANPOUR, A. A. **Metakaolin**. [s.l.] Cement Replacement Materials Springer Geochemistry/Mineralogy, 2014.

ROZEK, P.; KRÓL, M.; MOZGAWA, W. **Geopolymer-zeolite composites: A review.** *Journal of Cleaner Production*, v. 230, p. 557-579, 1 set. 2019.

SALLES, F. M.; SANTO, T. D. E.; MARQUES, M. L. A reação álcali-agregado em concreto: efeito, diagnostic e prevenção. In: WORKSHOP CONCRETO: durabilidade, qualidade e novas tecnologias, 2., 2003, Ilha Solteira. Anais... Ilha Solteira: Sato, 2003. p. 1-12.

SAKAR, M.; DANA, K.; DAN, S. Microstructural and phase evolution in metakaolin geopolymers with different activadores and added aluminosilicate fillers. *Journal of Molecular Structure*. p. 110-118, 2015.

SCHECKELFORD, J. F.; DOREMUS, R. H. **Ceremic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing.** Segunda Ed ed. [s.l: s.n.], 2008.

SENHADJI, Y.; ESCADEILLAS, G.; MOULI, M.; KHELAFI, H. BENOSMAN. Influence of natural pozzolan, silica fume and limestone fine on strength, acid resistance and microstructure of mortar. *Powder Technology*. 314–323, 2014.

SEVERO, C. G. S.; COSTA, D. L.; BEZERRA, I. M. T.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 8.2, p. 55-67, 2013.

SILVA, F. J. **Reforço e Fratura em Compósitos de Matriz Álcali-ativada.** Tese (Doutorado em ciências dos materiais) Instituto Militar de Engenharia, p. 271, Rio de Janeiro, 2000.

SILVA, P. D.; SAGOE-CRENSSTIL, K.; SIRIVIVATNANOM, V. Kinectis of Geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2 . *Cement and Concrete Research*, v. 37, p. 512-518, 2007.

SILVA, M. G. da. Capítulo 25 – Cimentos Portland com Adições Minerais. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciências e Engenharia de Materiais.** Vol 1. 2ª Edição atualizada e ampliada. IBRACON. São Paulo, 2010.

SILVA, C. A. **Fabricação e caracterização de compósitos de matriz geopolimérica a base de metacaulim com incorporação de argila expandida como fase dispersa.** Dissertação (Pós graduação). Universidade Federal de São João Del-Rei, São João Del Rei, 2016.

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Geopolymers as na alternative to Portland cement: Na overview. *Construction and Building Materials*, v. 237, 117455, 2020.

SHI, C.; JIMÉNEZ, A. F.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of na alternative to Portlan cement. *Cement and Concrete Research*. Elsevier Ltd, 2011.

SKVÁRA, F. *et al.* Aluminosilicate polymers-influence of elevated temperatures efflorescence. *Ceramics-Silikáty*. [s.l: s.n.], 2009.

STANTON, T. E. Expansion of Concrete Through Reaction between Cement and Aggregate. **Proceedings of the American Society of Civil Engineers**, v. v. 66, p. 1781-1811., 1940.

SWADDLE, T. W.; SALERNO, J.; TREGLOAN, P. A. Aqueous aluminates, silicates and aluminosilicates. **Chemical Society Reviews**, 1994.

TEMUJIN, J.; WILLIAMS, R. P.; VAN RIESSEN, A. 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.

THOMAS, M.D.A, FOURNIER, B., FOLLIARD, K.J. Alkali-Aggregate Reactivity (AAR) Facts Book. Washington: Federal Highway Administration, 211 p. 2013.

TURNER, L. K.; COLINS F. G. *Constr. Build. Mater.* 43 (2013) 125.

VADULGA, L. **Reação Álcali-Agregado: Mapeamento de Agregados Reativos do Estado de São Paulo**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, 2002.

VADULGA, L. PAULON, V. A. **Reação Álcali-agregado: mapeamento de agregados reativos do estado de São Paulo**. In: 46° Congresso Brasileiro do Concreto, 2004, Florianópolis. Anais do 46° CBC, 2004. v. 1. p. 143-152.

VAN JAARSVELD, J. G. S., VAN DEVENTER, J. S. J.; LORENZEN, L. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications, *Miner. Eng.* 10, p. 659-669, 1997.

VASSALO, E. A. S. **Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado**. Dissertação (Pós graduação). Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. The Effect of the Alkalis Metals on the Formation of Geopolymeric Gels From alkali-Feldspars. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineer Aspects**, v. 216, p. 27-44, 2003.

ZAMPIERI, V. A. **Mineralogia e Mecanismos de Ativação e Reação das Pozolanas de Argilas Calcinadas**. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo 1989.

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.

ZHANG, Z. *et al.* Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, porosity and efflorescence. **Cement and Concrete Research**, v. 64. P. 30-41, 2014.