

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

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL

MATHEUS VILLIAN VALENGA

**UTILIZAÇÃO DE CINZA VOLANTE E METACAULIM PARA
PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS E MITIGAÇÃO DA
REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO**

PONTA GROSSA

2022

MATHEUS VILLIAN VALENGA

**UTILIZAÇÃO DE CINZA VOLANTE E METACAULIM PARA
PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS E MITIGAÇÃO DA
REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO**

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

MATHEUS VILLIAN VALENGA

**UTILIZAÇÃO DE CINZA VOLANTE E METACAULIM PARA
PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS E MITIGAÇÃO DA REAÇÃO
ÁLCALI-AGREGADO**

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, 25 de fevereiro de 2022

Dedico este trabalho a meus irmãos, e em especial minha mãe Cleonice Possato de Biassio, pelo seu amor e sua fé em mim a todo momento, e à todos os meus queridos amigos, que estiveram ao meu lado me apoiando até concluir essa jornada. Obrigado.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Eduardo Pereira e ao Prof. MSc. Elias Pereira. Suas contribuições técnicas e científicas tornaram possível a conclusão desse trabalho, além do crescimento pessoal do autor. Suas companhias ao longo desses 3 anos os tornaram bons amigos.

Às acadêmicas Rúbia Catarina Przybysz de Lima, Amanda Budziak e Maria Vitória Rosas pelo auxílio em diversas etapas do trabalho, estando sempre dispostas a ajudar em etapas diversas do trabalho.

Aos laboratoristas Paulo Ubirajara dos Santos e Vanessa Chagury pelo auxílio durante os procedimentos laboratoriais.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa e ao Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG pela disponibilidade de seus laboratórios e equipamentos.

E por último à Fundação Araucária pelo financiamento da bolsa de estudos.

“Eu não sei o que quero ser, mas sei muito bem o que não quero me tornar.”

(Friedrich Nietzsche)

RESUMO

O cimento Portland é um dos materiais de construção mais importantes, entretanto possui um elevado custo energético para produção, o que gera emissão de grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂) além de estar suscetível a processos de degradação de sua matriz cimentícia como a reação álcali-agregado (RAA). Como medida mitigatória é comum o uso de pozolanas como o metacaulim ou cinza volante, para prevenir o desenvolvimento da RAA além de diminuir a quantidade total de cimento Portland por m³ de concreto produzido, contribuindo para a redução de emissão de CO₂. A utilização desses materiais pode proporcionar a formação de produtos chamados de geopolímeros na microestrutura porosa do concreto. A produção desses materiais necessita de um precursor a base de aluminossilicatos que dissolve em uma solução de alcalinidade similar à da solução de poros do concreto. Esses compostos partem para a sua reorganização de cadeias poliméricas a base de sílica e alumínio com boas propriedades químicas e mecânicas. Para avaliar se o uso desses materiais produz geopolímeros na microestrutura das argamassas mitigando a RAA foram moldados corpos de prova de argamassa de cimento Portland com adição de cinza volante e metacaulim, além de barras prismáticas para o ensaio acelerado de barras de argamassa com dois agregados previamente selecionados. Corpos de prova foram rompidos por compressão axial e ensaiados para determinação de absorção de água por imersão, enquanto as barras tiveram suas expansões monitoradas por 28 dias. Após esses ensaios, amostras foram preparadas para caracterização por MEV e EDS. Tanto o uso de metacaulim quanto cinza volante interferiram nas propriedades das argamassas, sendo observado que suas utilizações resultaram em comportamentos diferentes dependendo do tipo de adição utilizado e reatividade do agregado para a RAA. Quanto as barras, a utilização das adições reduziu as expansões características do mecanismo de degradação, indicando que os materiais mitigam as manifestações patológicas da reação álcali-agregado. Nas microestruturas de todas as argamassas foram encontradas fases semelhantes a geopolímeros, indicando que o uso dessas adições não implica somente na formação de C-S-H secundário. Conclui-se que o metacaulim e a cinza volante são capazes de controlar a redução de durabilidade de estruturas de concreto de cimento Portland devido a reação álcali-agregado, o que ocorre pelo consumo dos reagentes necessários para a RAA na produção dos geopolímeros.

Palavras chave: Cimento Portland, Cinza volante, Metacaulim, Reação álcali-agregado, Geopolímeros.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de neutralização de Si – OH e quebra de Si – O – Si da reação álcali-agregado.....	19
Figura 2 - Esquema representando a geopolimerização: a) Reorganização do aluminossilicato; b) Formação do gel a partir dos monômeros; c) Polimerização.	28
Figura 3 - Estruturas monoméricas dos geopolímeros.....	30
Figura 4 – Morfologia e níveis de cristalização dos produtos obtidos após a ativação alcalina de metacaulim: a) Zeólitas tipo A cristalinas; b) Formações reticulares semicristalinas; c) Fase amorfa de geopolímeros.	32
Figura 5 - Fluxograma do desenvolvimento metodológico.	33
Figura 6 - Pórtico de medição com relógio micrométrico: a) com barra metálica de referência; b) com barra de argamassa	39
Figura 7 – Exemplo de corpos de prova cilíndricos de argamassa.	39
Figura 8 - Distribuição granulométrica do agregado A.	42
Figura 9 - Distribuição granulométrica do agregado B	43
Figura 10 - a) Difração de raio X do agregado A; b) Difração de raio X do agregado B.	44
Figura 11 – Expansões das barras prismáticas dos agregados A e B de acordo com a ASTM C-1260/07 para 60 dias	45
Figura 12 – Índice de atividade pozolânica com cal aos 7 dias conforme NBR 5751 (ABNT, 2015).	46
Figura 13 - Resistência à compressão e índice de desempenho da cinza volante e metacaulim, conforme NBR 5752 (ABNT, 2014).....	47
Figura 14 - Resistência à compressão e índice de desempenho da cinza volante e metacaulim reanalisados.....	48
Figura 15 - Relação entre a consistência das argamassas com a quantidade de adição utilizado.	51
Figura 16 - Barras prismáticas de argamassa para monitoramento de variações dimensional lineares.....	51
Figura 17 - Corpos de prova para rompimento por compressão axial aos 28 dias e determinação de teores de absorção.	52

Figura 18 - Expansões lineares das barras com agregado A e substituição de metacaulim e cinza volante de acordo com a ASTM C-1260/07.....	52
Figura 19 - Expansões lineares das barras com agregado B e substituição de metacaulim e cinza volante de acordo com a ASTM C-1260/07.....	53
Figura 20 - Resistência a compressão axial dos corpos de prova compostos de metacaulim e cinza volante.	54
Figura 21 - Teores de absorção dos corpos de prova de argamassa com metacaulim e cinza volante.	56
Figura 22 – Relação entre as resistências a compressão axial dos corpos de prova cilíndricos com seus respectivos teores de absorção de água por absorção.....	57
Figura 23 - Microscopias das argamassas do agregado A nos traços: a) Referência; b) Com 10% de cinza volante; c) com 20% de cinza volante; d) com 10% de metacaulim; e) com 20% de metacaulim.....	59
Figura 24 - Microscopias das argamassas do agregado B nos traços: a) Referência; b) Com 10% de cinza volante; c) com 20% de cinza volante; d) com 10% de metacaulim; e) com 20% de metacaulim.....	61
Figura 25 - EDS da amostra de argamassa produzida com o agregado B e com 10% de cinza volante.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teores de materiais constituintes do cimento Portland.	15
Tabela 2 – Tipo de cimento com base na NBR 16697 Cimento Portland – Requisitos.	16
Tabela 3 – Diferentes composições químicas de metacaulim utilizados em demais pesquisas.	25
Tabela 4 - Requisitos químicos do metacaulim de acordo com a NBR 15894.	25
Tabela 5 – Requisitos físicos e químicos de materiais pozolânicos - NBR 12653 (2014).	26
Tabela 6 – Aplicações de geopolímeros de acordo com sua proporção Si/Al.	26
Tabela 7 – Quantidades de materiais necessários para determinação do índice de atividade pozolânica com cal das adições estudadas.	35
Tabela 7 – Quantidade de material em massa para moldagem de seis corpos de prova de argamassa de acordo com a NBR 5752 (ABNT, 2014).	36
Tabela 8 – Traços a serem utilizados na misturas das argamassas com cimento Portland para apenas um agregado.	40
Tabela 9 – Propriedades físicas dos agregados.	43
Tabela 10 – Composição química dos agregados.	43
Tabela 11 – Composição química das adições pozolânicas.	45
Tabela 13 – Relação Si/Al das adições pozolânicas.	49
Tabela 14 - Resumo das correção da composição química da cinza volante.	49
Tabela 15 - Quantidades de $Al(OH)_3$ necessárias para as moldagens.	50

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	OBJETIVOS	12
1.1.1	Objetivo Geral	12
1.1.2	Objetivos Específicos	13
1.2	JUSTIFICATIVA	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	CIMENTO PORTLAND	15
2.2	REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	17
2.2.1	Mecanismos de degradação	18
2.2.2	Métodos de prevenção ou mitigação	20
2.3	GEOPOLÍMEROS	22
2.3.1	Materiais precursores	24
2.3.2	Ativadores alcalinos	26
2.3.3	Mecanismos da geopolimerização	27
3	DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO	33
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	34
3.2	MISTURA, MOLDAGEM E CURA DE ARGAMASSAS	37
3.2.1	Barras prismáticas de argamassa	38
3.2.2	Corpos de prova cilíndricos	39
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1	CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS	42
4.1.1	Caracterização dos agregados	42
4.1.2	Caracterização das adições e adequação do teor Si/Al da cinza volante	45
4.2	ARGAMASSAS – MISTURA, MOLDAGEM E ANÁLISES	50
4.2.1	Argamassas no estado fresco	50
4.2.2	Ensaio acelerado das barras de argamassa	52
4.2.3	Compressão axial de prova cilíndricos	53

4.2.4	Determinação dos teores de absorção de água por imersão.....	55
4.2.5	Resistência a compressão axial X absorção de água por imersão.....	56
4.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	58
4.4	DISCUSSÕES.....	64
5	CONCLUSÕES.....	66
6	REFERÊNCIAS.....	67

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas políticas e tecnologias para reduzir os impactos da ação antropológica ao meio ambiente têm sido um dos principais focos de estudos dos pesquisadores ao redor do mundo. Um dos focos dessa pesquisa envolve o meio da construção civil, devido à indústria de produção de cimento se mostrar como uma das principais emissoras de gases de efeito estufa como dióxido de carbono (CO_2) e principalmente por causa dos mecanismos de degradação do concreto (HABERT; D'ESPINOSE DE LACAILLERIE; ROUSSEL, 2011). Esses processos de deterioração contribuem para uma severa redução de sua durabilidade, influenciando negativamente nas suas propriedades químicas e mecânicas além de reduzir sua vida útil (METHA; MONTEIRO, 2008).

Quanto aos métodos de deterioração das estruturas de concreto de cimento Portland, Mehta e Monteiro (2008) os classificaram entre físicos e químicos. Os processos físicos de degradação foram separados em duas categorias: desgaste superficial devido abrasão, erosão e cavitação; ou fissuração devido gradientes normais de temperatura e umidade, cristalização de sais nos poros, carregamento estrutural e exposição a temperaturas extremas, como congelamento ou fogo. Os autores também separaram as causas de deterioração química em três categorias: hidrólise de componentes da pasta de cimento; reações de trocas catiônicas entre fluidos agressivos e a pasta de cimento; além de reações químicas formadoras de produtos expansivos como ataque por sulfato, RAA e corrosão da armadura no concreto. Ressalta-se que alguns desses fatores tem efeitos conjuntos que prejudicam a durabilidade do concreto, sendo as ações de algumas manifestações o necessário para que outros mecanismos de degradação possam desenvolver seus efeitos.

Dentre os processos de degradação, a reação álcali-agregado (RAA) é um dos fatores que pode ser destacado devido à suas características, onde os seus mecanismos ainda não foram completamente entendidos. Porém o que já está bem estabelecido pelos pesquisadores é que ele ocorre pela interação entre álcalis presentes na microestrutura do concreto com fases reativas no agregado na presença de água. O que garante o meio alcalino necessário para o desenvolvimento das manifestações no concreto é o seu processo de hidratação, que produz hidróxidos baseados nas álcalis sódio (Na^+), potássio (K^+) e cálcio (Ca^{+2}) (PEREIRA, 2018; ZEIDAN; SAID, 2017).

As principais fases reativas do agregado consistem em quartzo amorfo, onde o grupo siloxano (Si – O – Si) é atacado por hidroxilas (OH^-) para formar o grupo denominado silanol (Si – OH), que reage novamente com hidroxilas, neutralizando o meio poroso liberando alguns íons como $\text{H}_3\text{SiO}_4^{1-}$ e $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, os quais passam por uma reação com os álcalis livres na microestrutura produzindo o gel expansivo característico da reação álcali-agregado (KIM; OLEK; JEONG, 2015).

Tal processo é caracterizado por ser um fluxo contínuo de reações, pelo fato de o gel resultante da RAA após sua produção ser decomposto em reações de trocas iônicas na solução de poros. Isso acaba liberando os álcalis sódio e potássio, as quais nesse momento começam a intervir nas camadas interiores do mineral com os mesmos processos de deterioração (BROEKMANS, 2012).

Para mitigar tais manifestações, existem algumas opções que podem ser adotadas. Dentre elas a utilização de cimentos de baixa alcalinidade, tendo em vista que o aglomerante é o material que condiciona a maior parte dos álcalis necessárias para o desenvolvimento da manifestações patológicas (METHA; MONTEIRO, 2008). Outra alternativa seria o uso de materiais cimentícios pozolânicos complementares, como sílica ativa, cinza volante e até mesmo metacaulim, tendo em vista seus efeitos nas propriedades físicas, químicas e mecânicas do concreto após sua utilização (POUHET; CYR, 2014).

A utilização das adições pozolânicas proporciona o que é conhecido como efeito pozolânico, que basicamente é a utilização da sílica presente nas adições em reações com a portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), o que resulta na formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) após o endurecimento do concreto (DESCHNER *et al.*, 2012; HASHEMI *et al.*, 2018). Esse processo proporciona melhorias nas propriedades mecânicas do concreto, aumentando a resistência à compressão pela redução da porosidade das estruturas. A diminuição no fluxo de água na microestrutura, pela redução de porosidade, e consumo dos íons Ca^{2+} da solução de poros (AHN; JANG; LEE, 2016) pode resultar em um efeito mitigatório da reação álcali-agregado.

Além das adições pozolânicas, outro processo que pode reduzir os efeitos da RAA é a geopolimerização de adições à base de aluminossilicatos amorfo com ativadores alcalinos na solução de poros da microestrutura. Esse processo acaba gerando cadeias poliméricas a base de sílica e alumínio, que apresentam propriedades químicas e mecânicas variadas com base na proporção entre Si/Al dos precursores (DAVIDOVITS, 1991).

O produto dessas reações tem o potencial de mitigar a reação álcali-agregado, consumindo a sílica reativa e álcalis necessários para o ciclo de formação de gel higroscópico expansivo da RAA, onde esses materiais são utilizados para formação de polímeros inorgânicos em grandes cadeias, que acabam por complementar de forma eficiente a microestrutura do concreto (ZHANG; MACKENZIE; BROWN, 2009). Esses geopolímeros são estruturas semicristalinas formadas por monômeros tetraédricos de sílica e alumínio, que adquirem estabilidade iônica pela sua interação com os álcalis Na^+ e K^+ disponíveis na solução (SINGH; MIDDENDORF, 2020).

O metacaulim é uma adição muito comum para a produção de geopolímeros, pois é um aluminossilicato produzido a partir da calcinação do caulim, o que garante em elevado grau de amorficidade. Esse material também apresenta menos impurezas que demais adições pozolânicas oriundas de processos industriais, como cinza volante que podem não apresentar potencial reativo para formação de geopolímeros (GHARZOUNI *et al.*, 2015; KUENZEL *et al.*, 2014; SARKAR; DANA; DAS, 2015).

Entretanto, acredita-se que cinzas volantes de baixa atividade pozolânica, quando submetidas a processos de beneficiamento para adequar sua composição química, sejam possíveis de adquirir níveis de geopolimerização. Essa adequação pode tornar a cinza volante um material similar ao metacaulim, que é um material precursor de referência para a produção de geopolímeros (KRÓL *et al.*, 2019; LI, C.; SUN; LI, 2010).

Essas reações tem potencial de se desenvolver na microestrutura porosa das estruturas de concreto de cimento Portland, devido a alcalinidade da solução de poros. Isso poderia resultar em um concreto capaz de mitigar as manifestações da reação álcali-agregado, tendo em vista que geopolímeros consomem os materiais necessários para o desenvolvimento das manifestações patológicas da RAA.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi verificar se a utilização de cinza volante e metacaulim tem a capacidade de sofrer ativação alcalina na microestrutura de

argamassas de cimento Portland com agregados reativos para a reação álcali-agregado, mitigando as manifestações patológicas do mecanismo de degradação.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a pozolanicidade dos materiais precursores, sendo este um fator de relevância para a produção de geopolímeros;
- Avaliar se a adequação do teor Si/Al da cinza volante de baixa atividade pozolânica com fontes de alumínio, proporcionam a capacidade do material em reagir para a formação de geopolímeros como o metacaulim;
- Analisar a capacidade dos geopolímeros em mitigar a reação álcali-agregado na microestrutura de argamassas de cimento Portland e agregados reativos;
- Estudar a influência da implementação do geopolímero nas propriedades físico-químicas das argamassas de cimento Portland;
- Caracterizar os produtos formados após a ativação alcalina das adições estudadas de maneira isolada e em conjunto com cimento Portland e agregados.

1.2 JUSTIFICATIVA

De forma convergente, tanto a reação álcali-agregado, quanto o processo de geopolimerização de aluminossilicatos com ativadores alcalinos possuem etapas onde compostos silicosos de baixa cristalinidade se dissolvem em soluções alcalinas para formação de géis silico-alcalinos (DENT GLASSER; KATAOKA, 1981; DESCHNER *et al.*, 2012; HASPARYK, 2005; KRÓL *et al.*, 2019; MIZUMOTO, 2009; PEREIRA, 2018; PROVIS; PALOMO; SHI, 2015; RYU *et al.*, 2013; SARKAR, DANA; DAS, 2015; WILD; KHATIB, 1997). A principal diferença entre esses processos está na não consolidação do gel produzido pela reação álcali-agregado em compósitos que possuem propriedades mecânicas eficientes, mesmo que no geral ambas as reações apresentem mecanismos e fases semelhantes.

Por isso acredita-se que a solução de poros do concreto possa ser um ambiente propício a formação de geopolímeros, quando da utilização de adições

pozolânicas silico-aluminosas em concretos de cimento Portland e agregados de potencial reativo para a reação álcali-agregado. O uso desses agregados deletérios disponibilizaria sílica para o sistema que se incorporaria com os produtos da policondensação complementando a estrutura polimérica. Isso pode proporcionar aumento no desempenho mecânico e na durabilidade das estruturas de concreto de cimento Portland, além de reduzir a preocupação de utilizar agregados propícios a desenvolver a reação álcali-agregado.

Tanto a cinza volante quanto metacaulim são materiais cimentícios complementares à base de aluminossilicatos amorfos, além de bons precursores para produção de geopolímeros, onde geopolímeros produzidos com eles podem apresentar boas propriedades químicas e mecânicas dependendo principalmente do traço utilizado (DUXSON *et al.*, 2007; HUANG *et al.*, 2018; LI, C., SUN e LI, 2010). A utilização desses materiais reduz a quantidade total de cimento no concreto, o que vem a gerar menores impactos ambientais devido aos elevados níveis de emissão de dióxido de carbono para a produção desse aglomerante quando comparado a essas adições pozolânicas (HABERT, D'ESPIROSE DE LACAILLERIE e ROUSSEL, 2011; HANEIN, GALVEZ-MARTOS e BANNERMAN, 2018; LI, N. *et al.*, 2018).

Entretanto, como a cinza volante é um material residual de processos industriais que envolvem queima de carvão ela pode não apresentar uma pureza equivalente ao do metacaulim, que geralmente possui um rigoroso controle tecnológico (WONGSA *et al.*, 2016). A presença de impurezas é um fator que pode interferir na reatividade da cinza volante tanto para uso em concreto quanto para produção de geopolímeros, o que gera enormes quantidades desse material sendo descartados por também não se adequar a demais utilizações (KHALE; CHAUDHARY; 2007; UL HAQ; KUNJALUKKAL PADMANABHAN; LICCIULLI, 2014).

Logo é de interesse econômico e ambiental a reutilização desses materiais, mesmo que seja necessário processos de beneficiamento dos resíduos a serem utilizados. Essa ideia se reforça pelo fato que o uso dessas adições para podem proporcionar incremento nas resistências mecânicas das estruturas de concreto de cimento Portland, se for observado a produção de geopolímeros em sua microestrutura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O trabalho em questão discutirá pontos relacionados ao cimento Portland e um dos processos de degradação dos seus produtos hidratados, a reação álcali-agregado, além de produtos de ativação alcalina de aluminossilicatos amorfos capazes de mitigar as manifestações patológicas da RAA, denominados de geopolímeros. Serão abordados principalmente mecanismos de hidratação, propriedades físicas e químicas dos produtos além de mecanismos de degradação.

2.1 CIMENTO PORTLAND

Elementos estruturais de concreto de cimento Portland são amplamente utilizados no mundo todo devido às suas características e propriedades tanto no estado fresco quanto endurecido. Logo, o cimento Portland é considerado como um dos materiais de construção de maior importância dentro do meio da engenharia civil. O aglomerante é o responsável por reagir com a água e formar produtos que proporcionam resistências mecânicas às estruturas, onde os agregados minerais são utilizados para redução de custos, controle de retração, etc (NEVILLE, 2016).

O cimento Portland é definido como um aglomerante hidráulico composto por cinco fases distintas a base de cálcio: silicato de bicálcico (C_2S); silicato tricálcico (C_3S); aluminato tricálcico (C_3A); ferro-aluminato tetracálcico (C_4AF) e sulfato de cálcio ($CaSO_4$), sendo esta última fase misturada ao material em etapas finais da produção do aglomerante (PEREIRA, 2018). As quatro fases iniciais são obtidas a partir da queima de rochas a base de cálcio, sílica e alumínio em temperaturas de até 1450 °C (HANEIN; GALVEZ-MARTOS; BANNERMAN, 2018), onde óxidos como MgO , K_2O e Na_2O , ainda que inevitável, são considerados como impurezas que tendem a solubilizar na solução de poros do concreto. A Tabela 1 indica as porcentagens de cada espécie de cálcio no cimento Portland de acordo com Metha e Monteiro (2008).

Tabela 1 - Teores de materiais constituintes do cimento Portland.

Composto do cimento Portland	Faixa de Porcentagem (% em Peso)
C_2S – Silicato Bicálcico	15 – 45
C_3S – Silicato Tricálcico	30 – 60
C_3A – Aluminato Tricálcico	3 – 10
C_4AF – Ferro-Aluminato Tetracálcico	7 – 15
$CaSO_4$ – Sulfato de Cálcio	3 – 5

Fonte: (METHA; MONTEIRO, 2008).

Além dos compostos básicos da Tabela 1, a norma NBR 16697: Cimento Portland – Requisitos (2018) indica que podem haver composições de clínquer e gesso com materiais cimentícios suplementares como adições pozolânicas ou escórias de alto forno e filers à base de calcário. Dependendo da quantidade de cada material utilizado na mistura o tipo do cimento varia, onde cada um pode haver uma aplicação específica com base no efeito que cada adição pode proporcionar ao concreto quando da sua utilização. A Tabela 2 indica tipos de cimento Portland e seus teores de materiais complementares de acordo com a normativa brasileira.

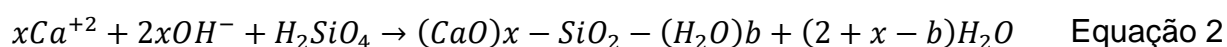
Tabela 2 – Tipo de cimento com base na NBR 16697 Cimento Portland – Requisitos.

Tipo	Classe	Clínquer + gesso (%)	Escória (%)	Pozolana (%)	Fíler Calcário (%)
CP I	25/32/40	95-100	0-5		
CP I-S	25/32/40	90-94	-	-	6-10
CP II-E	25/32/40	51-94	6-34	-	0-15
CP II-F	25/32/40	75-89	-	-	11-25
CP II-Z	25/32/40	71-94	-	6-14	0-15
CP III	25/32/40	25-65	35-75	-	0-10
CP IV	25/32/40	45-85	-	15-50	0-10
CP V*	ARI	90-100	-	-	0-10
CPB Estrutural	25/32/40	75-100	-	-	0-25
CPB Não estrutural	-	50-74	-	-	26-50

Fonte: NBR 16697 Cimento Portland – Requisitos (2018).

Nicoleau e Nonat (2016) indicam que o processo de hidratação silicato tricálcico, o composto de maior quantidade no cimento Portland possui três fases, descritas: dissolução; precipitação em silicato de cálcio hidratado (C-S-H); e precipitação em portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CH); como demonstrado na Equação 1, Equação 2 e Equação 3. Nestas equações, o índice x é a relação molar entre cálcio e silício, $x + y = 3$ e b a quantidade de moléculas de água no C-S-H, que é aproximadamente 1,8.

O produto das reações de hidratação do C_3S é principalmente o C-S-H, que representa entre 50% e 60% dos produtos da hidratação do cimento Portland, sendo este o principal responsável pelas resistências mecânicas do material endurecido (CHIANG; CHANG, 2021). A portlandita é outro produto desse processo de hidratação, e tende a depositar nos poros da microestrutura, onde em etapas posteriores do endurecimento do concreto é suscetível a participar de reações deletérias do tipo álcali-agregado (HASPARYK, 2005; PEREIRA, 2018).



O cimento Portland entretanto, possui alguns pontos que tornam a sua utilização um tanto problemática, como por exemplo o elevado gasto energético para sua produção. Este processo é responsável por emitir quantidades massivas de dióxido de carbono na atmosfera, com teores chegando até 10% das emissões totais mundiais CO₂ (GAO *et al.*, 2017; MCLELLAN *et al.*, 2011; TURNER; COLLINS, 2013).

Outro ponto negativo é o desenvolvimento de mecanismos de degradação como a reação álcali-agregado, que faz uso de álcalis presentes na composição química do aglomerante com fases reativas de agregados para produção de materiais que reduzem a durabilidade das estruturas de concreto (MIZUMOTO, 2009; SHON, 2008).

2.2 REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

A reação álcali agregado (RAA) é uma dos principais mecanismos de degradação química de estruturas de concreto de cimento Portland, principalmente em regiões com elevada umidade e agregados potencialmente reativos (WEI *et al.*, 2019; WILLIAMSON; JUENGER, 2016). A reação é basicamente dada pela interação entre a fases reativas presentes em agregados minerais com álcalis presentes na solução de poros da pasta de cimento, que resulta em géis expansivos na presença de água, proporcionando expansões do concreto (CHAPPEX; SCRIVENER, 2012).

É possível dividir a RAA em dois principais tipos: a reação álcali-sílica (RAS) e reação álcali-carbonato (RAC), onde a mais frequente é a que envolve a dissolução de sílica amorfa para formação de produtos prejudiciais ao concreto (CYR; POUHET, 2015). Este trabalho dedicará maiores esforços em discussões envolvendo as reações álcali-sílica, tendo em vista a similaridade que estas apresentam com os processos de consolidação de geopolímeros, sendo este um dos principais assuntos estudados no desenvolvimento da pesquisa.

A reação álcali-agregado é um processo de deterioração conhecido há quase um século e causa danos irreversíveis às estruturas de concreto devido variações dimensionais e mudanças químicas e macroestruturais (POUHET; CYR, 2014). Para que os mecanismos de degradação ocorram são necessárias a presença de álcalis em solução, agregados reativos em um ambiente de umidade em demasiada (PEREIRA, 2018).

Metha e Monteiro (2008) listam os principais minerais que quando participam da constituição de agregados os tornam suscetíveis a apresentar potencial deletério, e dentre eles estão a opala, a obsidiana, cristobalita, tridimita, calcedônia, andesita, riolito e quartzo tensionado ou metamórfico. Os autores também indicam que a reação ocorre devido alcalinidade da solução de poros do concreto (pH entre 12,5 e 13,5), onde agregados portadores de sílica de baixa cristalinidade como os listados não se apresentam estáveis nesse tipo de ambiente por períodos prolongados de exposição.

O cimento Portland serve como fonte de álcalis para o desenvolvimento da reação devido a sua composição química, que apresenta óxidos de sódio e potássio (Na_2O e K_2O) presentes na sua matéria prima (HANEIN; GALVEZ-MARTOS; BANNERMAN, 2018). Entretanto, os agregados, adições minerais e outros contaminantes podem proporcionar álcalis para o sistema, e devem ser levados em consideração (CYR; POUHET, 2015).

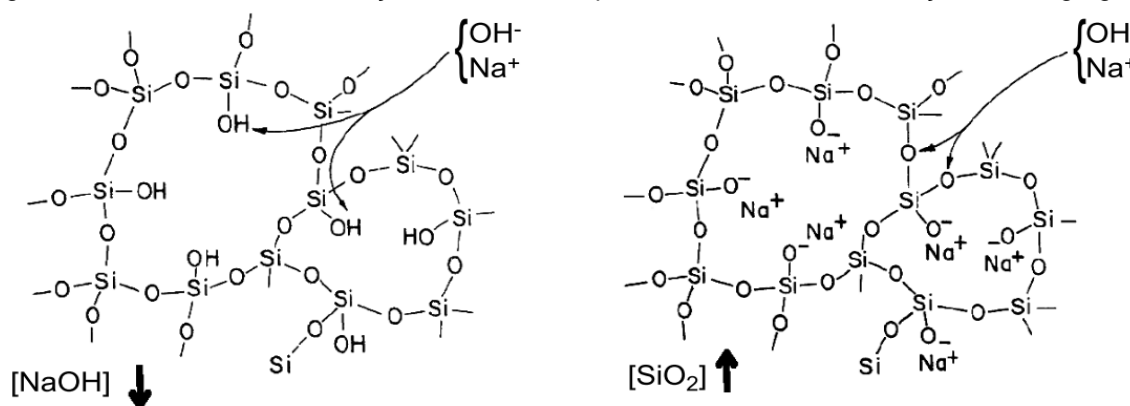
Além dos álcalis, a umidade é um fator de suma importância para o desenvolvimento da reação álcali-agregado, pois os mecanismos de expansão do gel característico envolvem a adsorção da água disponível, para proporcionar tensões na microestrutura. Destaca-se também que para ocorrer a dissolução da sílica amorfa dos agregados, os álcalis e hidroxilas precisam estar em solução, onde cortando a disponibilidade de água do sistema dificilmente a reação desencadearia (BROEKMANS, 2012; HASPARYK, 2005; MIZUMOTO, 2009; SHON, 2008).

2.2.1 Mecanismos de degradação

Atualmente ainda são desenvolvidos estudos para melhores entendimentos dos mecanismos de formação do gel expansivo da RAA, porém já é bem estabelecido que ocorrem interações entre álcalis sódio e potássio (Na^+ e K^+), com íons hidroxila (OH^-) e fases de pouca cristalinidade como sílica amorfa (MOSER *et al.*, 2010).

Estes processos podem ser separados em duas etapas: a primeira envolve reações do tipo ácido/base para neutralização de ramificações do tipo Si – OH, com balanceamento eletroquímico por cátions sódio (Na⁺) e potássio (K⁺); e a segunda ocorre nas pontes de Si – O – Si, que são atacadas por hidroxilas (OH⁻), gerando o colapso das estruturas quartzosas do agregado (GADEA *et al.*, 2010). A Figura 1 apresenta um esquema da dissolução da sílica presente nos agregados devido a RAA.

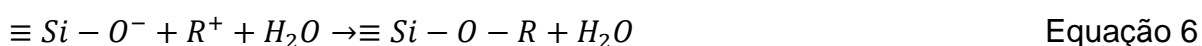
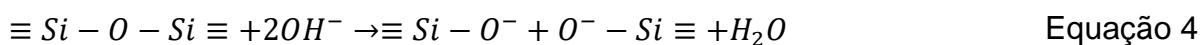
Figura 1 - Processo de neutralização de Si – OH e quebra de Si – O – Si da reação álcali-agregado.



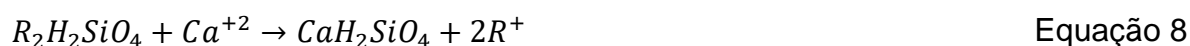
Fonte: Gadea *et al.* (2010).

Esses mecanismos podem ser definidos por equações químicas que demonstram o ataque de hidroxilas a pontes de siloxano (Si – O – Si) e grupos de silanol (Si – OH), liberando água no sistema de acordo com a Equação 4 e a Equação 5 (CYR; POUHET, 2015; KIM; OLEK; JEONG, 2015).

Após a dissolução da sílica os átomos de oxigênio adquirem caráter anódico, e isso consequentemente atrai os álcalis da solução para se ligarem ionicamente, garantindo neutralidade energética. Essa movimentação de Na⁺ e K⁺ também traz íons hidroxila (OH⁻), atingindo camadas de sílica no interior dos agregados, proporcionando a quebra sua decomposição, até o momento em que todos os reagentes sejam consumidos (SHON, 2008). A Equação 6 demonstra a interação entre a sílica dissolvida do agregado com o cátion monovalente disponível R⁺.



Esse processo é contínuo e prossegue atacando as camadas internas de sílica nos agregados, sendo responsável pela liberação de monômeros silicosos solúveis devido a alcalinidade na solução de poros, com fórmula química $H_3SiO_4^{-1}$ e $H_2SiO_4^{-2}$ (DENT GLASSER; KATAOKA, 1981; KIM; OLEK; JEONG, 2015). O gel característico da RAA é formado quando esses íons são contrabalanceados pelos álcalis disponíveis (Equação 7), que expandem pela adsorção de água atraindo o cátion cálcio (Ca^{+2}) para a superfície de sua membrana. Após a penetração de Ca^{+2} para o interior do gel, este tende a substituir os álcalis monovalentes do gel liberando-os novamente para a solução (Equação 8). Essa substituição entre os cátions torna a dissolução de sílica um processo cíclico, até o consumo dos álcalis disponíveis, da sílica não cristalina ou das quantidades de água na solução (PEREIRA, 2018).



Hasparyk (2005) indica que os produtos dessa reação expandem seguindo a teoria de adsorção, onde o gel tem aumento de volume quando está saturado com água com base na sua concentração volumétrica, taxa de crescimento e propriedades físicas. Esse ganho volumétrico do gel sílico-alcálico quando adsorve a água disponível na solução de poros, causa tensões de tração na microestrutura do concreto que podem ser de magnitudes grandes o suficiente para danificar a matriz cimentícia diminuindo sua durabilidade (MIZUMOTO, 2009). Os mecanismos citados podem atingir estruturas diversas de grande volume, como pontes e barragens, e os danos causados proporcionam gastos significantes a sociedade dependendo do grau de degradação que a estrutura apresenta (DÄHN *et al.*, 2016).

2.2.2 Métodos de prevenção ou mitigação

Como discutido, a reação álcali-agregado precisa de algumas condições para se desenvolver nas matrizes cimentícias das estruturas, sendo elas a presença de agregados com potencial reativo, álcalis disponíveis na solução de poros e teores elevados de umidade (CAMPOS *et al.*, 2018; KIM; OLEK; JEONG, 2015; PEREIRA,

2018; RAMLOCHAN; THOMAS; GRUBER, 2000; SHON, 2008; WEI *et al.*, 2019). Uma maneira teoricamente simples de controlar as manifestações deletérias da RAA, seria criar um cenário onde pelo menos um dos requisitos para o desenvolvimento da reação não esteja presente, entretanto isso pode se apresentar como um grande desafio em algumas situações, como por exemplo tentar reduzir a disponibilidade de água nos poros do concreto em barragens ou em pilares de pontes.

Em 1940, quando Stanton publicou seus primeiros estudos sobre a reação álcali-agregado, também demonstrou que os mecanismos de degradação dificilmente se desenvolveriam em concretos produzidos com cimento de baixa alcalinidade, ou teores totais de Na_2O menores que 0,6% (THOMAS *et al.*, 2006). A utilização desses tipos de cimentos é uma opção para impedir a proliferação da RAA, onde a normativa de RAA no Brasil, a NBR 15577-1 (ABNT, 2018), recomenda o teor de álcalis totais no concreto inferior a 2,4 kg/m^3 considerando uma medida preventiva mínima.

Entretanto, os álcalis não são em todos os casos oriundas do cimento Portland, onde tanto agregados, água de amassamento e fatores externos podem disponibilizar os íons necessários para desencadear a reação (HASPARYK, 2005; SHON, 2008). Fazer o uso de agregados que possuem mínimos teores de fases reativas para a RAA também é uma opção para controlar as manifestações patológicas, mesmo que agregados considerados não reativos ainda possam apresentar o desenvolvimento dos mecanismos de deterioração, quando em ambientes extremamente agressivos (PEREIRA, 2018). Nesse caso, ainda deve ser realizada uma análise econômica, para determinar a viabilidade financeira da troca do agregado, que podem encarecer em muito o orçamento do empreendimento.

A NBR 15577-1 (2018) apresenta algumas recomendações além de reduzir o teor de álcalis totais no concreto e realizar a troca do agregado, que envolvem a utilização de outros tipos de cimentos ou adições minerais. A normativa indica o uso de cimentos Portland compostos dos tipos CP II-E, CP II-Z, CP III ou CP IV, ou ainda realizar dosagens de concretos utilizando escória de alto forno ou adições com atividade pozolânica, dependendo do nível da medida preventiva. Esses tipos de adições são já conhecidas por suas capacidades de garantir resistência contra a RAA a concretos, quando em proporções adequadas (LANE; OZYILDIRIM, 1999).

As adições pozolânicas em especial são capazes de reduzir a porosidade da matriz cimentícia pela formação de C-S-H na microestrutura, consumindo a Portlandita da solução de poros após o processo de hidratação do cimento, o que proporciona

também ganhos de resistência mecânica (CHEN; SOLES; MALHOTRA, 1993; GRUBER *et al.*, 2001; METHA; MONTEIRO, 2008; RAMLOCHAN; THOMAS; GRUBER, 2000).

Wei *et al.* (2019) indicam que a utilização de metacaulim, em conjunto com bentonita, reduziram as expansões da reação álcali-agregado em argamassas para teores muito reduzidos, consumindo hidróxido de cálcio e formando de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e sílico-aluminato de cálcio hidratado (C-A-S-H). Carles-Gibergues *et al.* (2008) indicam que essas adições possuem grandes quantidades de sílica pulverizada em sua composição química, e a liberação desse material na microestrutura das argamassas diminui a relação Ca/Si da mistura. Os autores indicam que isso produz um tipo de C-S-H que tem maiores capacidades de fixar os álcalis disponíveis na solução de poros, dificultando-as de atingir as fases reativas dos agregados deletérios, mitigando assim a reação álcali-agregado.

No caso de utilização de materiais cimentícios complementares como metacaulim ou cinza volante, é observado que na alcalinidade da solução de poros ocorre a dissolução de silicatos e aluminossilicatos, oriundos das adições, para consumo de CH do meio e produção de compósitos cimentícios (DESCHNER *et al.*, 2012; WILD; KHATIB, 1997).

2.3 GEOPOLÍMEROS

As primeiras menções a geopolímeros datam da década de 70 e foram introduzidas por Joseph Davidovits, onde este tipo de material foi desenvolvido pela mistura entre rochas cauliníticas contendo aluminossilicatos naturais com ativadores alcalinos, para a produção de materiais semicristalinos (KRÓL *et al.*, 2019; SARKAR; DANA; DAS, 2015).

Esse termo foi assim determinado, pelo fato que o produto da reação entre esse tipo de cimento álcali ativado com os ativadores, resultou em estruturas moleculares semelhantes a zeólitas, que se caracterizavam por apresentar estruturas poliméricas (LI, C.; SUN; LI, 2010; LOGESH KUMAR; REVATHI, 2016).

Geopolímero é um termo então usado para descrever polímeros inorgânicos à base de aluminossilicatos, que podem ser produzidos sintetizando compostos pozolânicos ou materiais fonte de aluminossilicato com soluções altamente alcalinas (KONG; SANJAYAN; SAGOE-CRENTSIL, 2007). Outra definição que pode ser dada

para geopolímeros é que são materiais similares a feldspatos de baixa cristalinidade, mas produzidos como polímeros orgânicos termoendurecíveis, sendo este um processo irreversível (KHALE; CHAUDHARY, 2007).

Estes produtos apresentam em geral propriedades específicas similares ao do cimento Portland hidratado. Bonet-Martínez *et al.* (2020) indicam que algumas das suas principais características são um baixo calor de hidratação, boas propriedades mecânicas e durabilidade contra agentes agressivos, como ambientes ácidos, fogo e ataque por sulfatos. Duxson *et al.* (2007) indica que geopolímeros podem também apresentar, não concomitantemente, as seguintes propriedades:

- Relativamente altas resistências a compressão;
- Resistência a abrasão;
- Cura e endurecimento rápidos quando submetidos à temperaturas controladas;
- Resistência a temperatura (em alguns casos maiores que 1000 °C);
- Não suscetibilidade a ataques ácidos ou de soluções salinas além das ações da reação álcali-agregado;
- Baixa fissuração e condutibilidade térmica;
- Boa adesão a substratos diversos, como concreto, aço, vidro e materiais cerâmicos;
- Capacidade de proteger a armadura quando utilizados em concreto armado, devido sua baixa difusão de cloretos e o pH elevado em sua microestrutura.

De modo geral, todas essas características são interessantes para concretos estruturais ou de baixa resistência, onde esses produtos da geopolimerização podem se mostrar mais eficientes que os produtos da hidratação do cimento Portland dependendo de certas condições (LI, N. *et al.*, 2018). Entretanto, para garantir que esses materiais apresentem alto desempenho, é preciso considerar diversos fatores ligados aos materiais precursores, ativadores alcalinos e métodos de cura (LOGESH KUMAR; REVATHI, 2016). Quanto ao material precursor, a principal consideração que deve ser verificada para garantir boa performance mecânica está ligado a proporção entre sílica e alumínio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou Si/Al) de sua composição química.

Já para o ativador alcalino, considera-se os teores entre seus álcalis totais em relação à sílica e ao alumínio do material precursor $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$ e $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (onde R

pode ser Na⁺ ou K⁺) (SINGH, B. *et al.*, 2015). A cura é um processo de extrema importância para os geopolímeros, onde tanto o seu tempo de execução quanto a temperatura de exposição dos materiais precursores, influenciam nas propriedades mecânicas desses produtos endurecidos (RYU *et al.*, 2013).

2.3.1 Materiais precursores

Os precursores de geopolímeros podem ser considerados como qualquer material com propriedades pozolânicas, ou que em sua composição química possua sílica e alumina amorfa, para que quando submetidos a ativação alcalina possam realizar a geopolimerização dos reagentes em produtos cimentícios (KHALE; CHAUDHARY, 2007).

Król *et al.* (2019) indicam o metacaulim, haloisita, cinza volante, escória de alto forno e lama vermelha, como opções suscetíveis a policondensação de aluminossilicatos hidratados pela ação dos ativadores. Dentre as adições mencionadas, o metacaulim e a cinza volante são as principais alternativas para a produção de geopolímeros, devido à sua composição química e disponibilidade.

O caulim calcinado, ou metacaulim, é uma adição pozolânica do cimento Portland que teve sua primeira utilização na Usina Hidrelétrica de Jupia, situada no Rio Paraná, e apresenta reatividade similar ou até superior que a sílica ativa (LI, C., SUN e LI, 2010). Seu processo de produção, se dá pelo tratamento térmico de aluminossilicatos derivados de caulinita, em temperaturas entre 600 °C e 900 °C com base na sua pureza, e é encontrado com abundância e preço relativamente barato (KONG; SANJAYAN; SAGOE-CRENTSIL, 2007).

A calcinação realizada no caulim lhe proporciona aumento de amorficidade, o que resulta em maior potencial reativo com os ativadores para a produção de geopolímeros, além de apresentar maior pureza quando comparado aos demais precursores, devido ao controle tecnológico rigoroso para sua produção (SARKAR, DANA e DAS, 2015).

Sua composição química é composta geralmente por mais de 90% em massa de sílica e alumina com uma proporção SiO₂/Al₂O₃ (% de massa/% de massa) variando entre 1,0 e 2,0 podendo conter algumas impurezas como óxido de titânio (TiO₂), óxidos de ferro (Fe₂O₃) e dióxido de carbono (CO₂) (KONG; SANJAYAN;

SAGOE-CRENTSIL, 2007; LOGESH KUMAR; REVATHI, 2016; ZHANG; MACKENZIE; BROWN, 2009).

A Tabela 3 possui as porcentagens em relação a massa de sílica e alumina em exemplares de metacaulim de outros trabalhos e suas respectivas proporções $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabela 3 – Diferentes composições químicas de metacaulim utilizados em demais pesquisas.

Compostos químicos	Kong, Sanjayan e Sagoe-Crentsil (2007)	Zhang; Mackenzie; Brown (2009)	Logesh Kumar; Revathi (2016)
SiO_2	55,90%	52,00%	53,18%
Al_2O_3	37,20%	43,80%	42,72%
Outros	6,90%	4,20%	4,10%
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,50	1,19	1,24

Fonte: Adaptado de Kong, Sanjayan e Sagoe-Crentsil (2007); Logesh Kumar e Revathi (2016); Zhang, Mackenzie e Browns (2009).

A norma brasileira que prescreve as qualificações técnicas e químicas do metacaulim é a NBR 15894: Metacaulim para uso com Cimento Portland em concreto, argamassa e pasta (2010). Em sua primeira parte, são descritos os requisitos e métodos de ensaio para o metacaulim ser utilizado não necessariamente como precursor de geopolímeros, mas sim em conjunto com o cimentos para proporcionar o efeito pozolânico na microestrutura do concreto. Os teores químicos normativos da adição são demonstrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Requisitos químicos do metacaulim de acordo com a NBR 15894.

Componente	SiO_2	Al_2O_3	$\text{CaO} + \text{MgO}$	SO_3	Na_2O	Eq. Alcalino em Na_2O
Limite (%)	$44,0 \leq x \leq 65,0$	$32,0 \leq x \leq 46,0$	$x \leq 1,5$	$x \leq 1,0$	$x \leq 0,5$	$x \leq 1,5$

NOTA: Eq. Alcalino em $\text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,658\% \text{K}_2\text{O} + \% \text{Na}_2\text{O}$

Fonte: Adaptado da NBR 15894 - 1 Metacaulim para uso com Cimento Portland em concreto, argamassa e pasta: Requisitos (2010).

A cinza volante é uma adição pozolânica que já é utilizada para a substituição do cimento Portland na produção de concreto, reduzindo o gasto energético elevado da produção do aglomerante (WULANDARI *et al.*, 2021). Entretanto, esse material pode ser utilizado também como material precursor de geopolímeros, por apresentar em sua composição química sílica e alumina como o metacaulim (CHINDAPRASIRT *et al.*, 2009; WONGSA *et al.*, 2016).

Esse uso se mostra muito interessante, pois ao contrário do metacaulim e do cimento Portland, a cinza volante é um material obtido completamente a partir de resíduos industriais, apresentando um gasto energético muito menor para sua obtenção quando comparado aos demais materiais (WILLIAMSON; JUENGER, 2016).

Quanto a normativas, para a cinza volante tem-se a NBR 12653 (ABNT, 2014) - Tabela 5. Um dos principais fatores de influência nas propriedades dos geopolímeros é a relação entre as quantidades de Si/Al ou $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ do precursor, onde a mudança dessa proporção resulta em produtos com características distintas (LUUKKONEN *et al.*, 2018). Alterar o teor Si/Al do material precursor impacta em propriedades como resistência, condutibilidade e resistência térmica e módulo de elasticidade (LIMA JUNIOR, 2016). A Tabela 6 indica demais proporções dos aluminossilicatos passíveis de geopolimerização e suas respectivas aplicações.

Tabela 5 – Requisitos físicos e químicos de materiais pozolânicos - NBR 12653 (2014).

Propriedades	Classificação		
	N	C	E
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	$70 \leq x$	$70 \leq x$	$50 \leq x$
SO_3 (%)	$x \leq 4$	$x \leq 5$	$x \leq 5$
Alcalis disponíveis em Na_2O (%)	$x \leq 1,5$	$x \leq 1,5$	$x \leq 1,5$
ID com cimento Portland aos 28 dias (%)	$90 \leq x$	$90 \leq x$	$90 \leq x$
Atividade pozolânica com cal aos sete dias (MPa)	$6 \leq x$	$6 \leq x$	$6 \leq x$

Fonte: Adaptado da NBR 12653 Materiais pozolânicos: Requisitos (2014).

Tabela 6 – Aplicações de geopolímeros de acordo com sua proporção Si/Al.

Relação Si/Al	Aplicação
$20/1 \leq \text{Si/Al} \leq 35/1$	Compósitos fibrosos resistentes ao calor e fogo
$5/1 \leq \text{Si/Al}$	Selantes e adesivos
$2/1 \leq \text{Si/Al} \leq 5/1$	Cimentos e concretos; Encapsulamento de elementos tóxicos
$\text{Si/Al} = 1/1$	Tijolos

Fonte: Lima Junior (2016).

2.3.2 Ativadores alcalinos

Os ativadores alcalinos são outro ponto de suma importância para a produção dos geopolímeros. São comumente soluções de alta alcalinidade, a base de sódio (Na^+) ou potássio (K^+), como soluções de hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH), ou soluções de silicato de sódio (Na_2SiO_3) ou de potássio (K_2SiO_3) usados isoladamente ou em conjunto (SINGH, *et al.*, 2015; WONGSA *et al.*, 2017). A sua importância se dá pela sua capacidade de dissolver os aluminossilicatos amorfos dos

precursores, o que os torna suscetíveis a condensarem em unidades poliméricas (GHARZOUNI *et al.*, 2015).

Huang *et al.* (2020) indicam que há conversão de álcalis livres da solução para álcalis combinados a estrutura, reduzindo drasticamente o pH do meio para valores menores que 13,0, sendo este um fator que pode prejudicar a policondensação (HUANG *et al.*, 2018). Entretanto, quando a solução ativadora possui molaridades elevadas de álcalis, o sistema mantém o valor do pH elevado durante toda a reação, potencializando o desempenho mecânico dos produtos (HUANG *et al.*, 2020). Ressalta-se que o autor também indica que quando há o excesso de álcalis no ativador, a taxa de conversão para álcalis combinados diminui, prejudicando a resistência dos produtos, logo soluções ativadoras devem ser produzidas de maneira que possam disponibilizar quantidades ideais de álcalis para o sistema.

2.3.3 Mecanismos da geopolimerização.

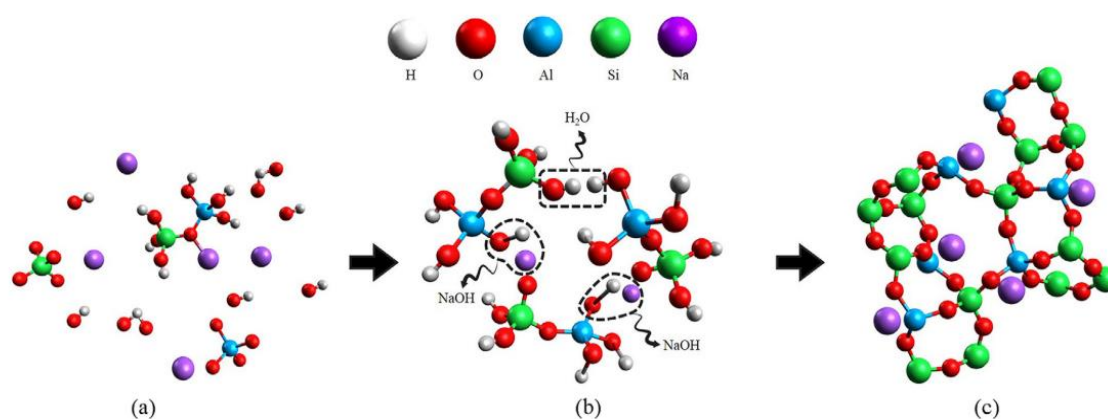
Primeiramente, é de importância destacar que os mecanismos de consolidação dos geopolímeros ainda não foram completamente estabelecidos na literatura, sendo este um dos principais fatores que dificultam a utilização desses materiais em larga escala (KRÓL *et al.*, 2019). Ainda assim, existem diversos estudos perante o assunto que tentam explicar as reações de geopolimerização desses produtos e é possível delimitar algumas etapas do processo de endurecimento desses compósitos mesmo que de maneira aproximada.

Sarkar, Dana e Das (2015) indicam que os mecanismos que produzem geopolímeros possuem três etapas básicas: a dissolução do material precursor em unidades de menor coordenação; movimentação dessas unidades para postos suscetíveis a reorganização estrutural; e precipitação ou policondensação em estruturas tridimensionais a base de tetraedros de sílica (SiO_4^-) e alumínio (AlO_4^-) que compartilham seus átomos de oxigênio. Os autores indicam que o balanceamento da estrutura se dá pela interação dessas unidades com os álcalis do ativador. Já Ul-Haq, Kunjalukkal Pandamanabhan e Licciulli (2014) indicam que esses processos são separados em 4 etapas. A primeira (I) sendo a dissolução de aluminossilicatos do precursor devido o ataque alcalino da solução ativadora; a segunda (II) a formação de oligômeros como $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ e $\text{Si} - \text{O} - \text{Al}$ por polimerização; passando para a policondensação das unidades oligoméricas (III) em estruturas tridimensionais; e a

última (IV) com o preenchimento da malha de aluminossilicatos por álcalis que proporcionam estabilidade e melhoria no desempenho mecânico.

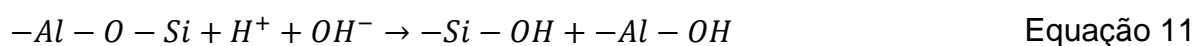
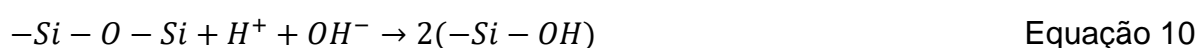
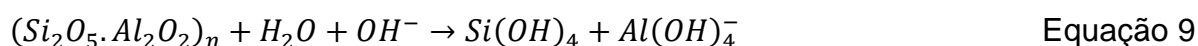
Król *et al.* (2019) também indica que no processo de geopolimerização existem três etapas, sendo elas (1) a dissolução dos reagentes; (2) nucleação e formação do gel amorfo a base de sílica e alumina; e (3) com a solidificação e endurecimento dos compósitos. A Figura 2 apresenta a sequência da reação de geopolimerização de acordo Singh e Middendorf (2020).

Figura 2 - Esquema representando a geopolimerização: a) Reorganização do aluminossilicato; b) Formação do gel a partir dos monômeros; c) Polimerização.



Fonte: Singh e Middendorf (2020).

O que é de conhecimento comum é que a primeira etapa da reação envolve a dissolução do aluminossilicato precursor em meio alcalino, onde esse processo ocorre pelo ataque dos íons hidroxila (OH^-) nas ligações $Si - O - Si$ e $Si - O - Al$ dos aluminossilicatos precursores, liberando a sílica e alumina em forma de tetraedros para o meio segundo o indicado na Equação 9, ou na Equação 10 e Equação 11 (KRÓL *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2015).



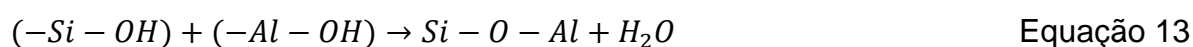
De acordo com Provis, Palomo e Shi (2015) é possível distinguir duas fases no gel a dissolução do precursor: uma etapa onde o gel aparentemente apresenta uma relação Si/Al maior que o calculado previamente, indicando maiores quantidades

de compostos ligados ao alumínio no gel; e outra onde a proporção Si/Al se estabiliza para teores anteriormente estabelecidos. Esse comportamento foi observado após o uso da espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier, ou *Fourier transformed infrared* (FTIR), a qual indicou que o alumínio provavelmente possui uma velocidade de reorganização em compostos do tipo Si – O – Al mais rápida que a sílica, que só apresenta a etapa de condensação de grupos Si – OH num ponto mais tardio da reação.

O comportamento descrito justifica a utilização de silicatos alcalinos em conjunto com os ativadores, pois a sílica disponível na solução reage quase imediatamente com o alumínio para a formação de compósitos cimentícios, proporcionando boas propriedades mecânicas (LI; SUN; LI, 2010). Outro resultado que o uso de silicatos alcalinos proporciona aos produtos da policondensação é a diminuição da cristalinidade dos compostos, onde geopolímeros de NaOH apresentam fases cristalinas similares a sodalita ou zeólitas do tipo Na-A (SARKAR; DANA; DAS, 2015; ZHANG; MACKENZIE; BROWN, 2009).

Após a mistura do material precursor com a solução ativadora, se inicia o já mencionado ataque das álcalis aos aluminossilicatos, e isso altera a coordenação dos átomos de alumínio, convertendo-os todos para uma configuração tetraédrica Al(IV) (LI; SUN; LI, 2010). Enquanto que para a sílica pode ser observado uma variação entre a coordenação Q⁴ já presente no precursor até Q¹ dependendo da quantidade e tipo do ativador alcalino (ZHANG; MACKENZIE; BROWN, 2009).

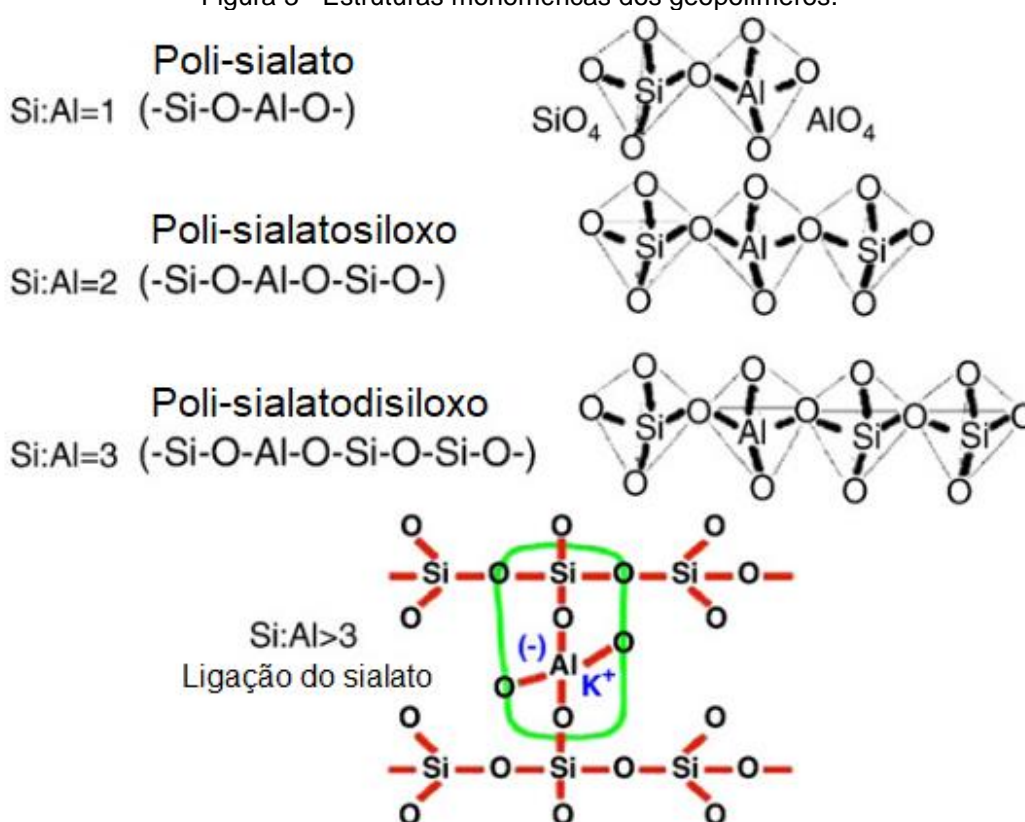
Esses tetraedros apresentam fórmula Si(OH)₄ e Al(OH)₄⁻¹ e a cura com temperaturas elevadas proporciona a desidroxilação das ramificações (Si – OH) e (Al – OH), tornando possível a ligação entre essas unidades pelos átomos de oxigênio (UL HAQ; KUNJALUKKAL PADMANABHAN; LICCIULLI, 2014). O processo de desidratação e reorganização é descrito pela Equação 12 e Equação 13:



A reorganização dos aluminossilicatos dos precursores disponibiliza ao sistema monômeros que dependem nesse caso da proporção entre sílica e alumínio

do material cimentante, gerando estruturas denominadas: poli-sialato (Si – O – Al – O); poli-sialatosiloxo (Si – O – Al – O – Si); ou poli-sialatodisiloxo (Si – O – Al – O – Si – O – Si) (Figura 3) (DAVIDOVITS, 1991; LI; SUN; LI, 2010). Ao utilizar técnicas como a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é possível caracterizar essas estruturas, confirmando que os produtos se conectam em cadeias compartilhando átomos de oxigênio, com balanço de cargas realizado por cátions sódio ou potássio (KRÓL *et al.*, 2019; LOGESH KUMAR; REVATHI, 2016; SARKAR; DANA; DAS, 2015; SINGH *et al.*, 2015; SINGH; MIDDENDORF, 2020).

Figura 3 - Estruturas monoméricas dos geopolímeros.



Fonte: Adaptado de Li, Sun e Li (2010).

Os produtos dessa reação podem ser denominados como aluminossilicatos de sódio ou potássio hidratado (R – A – S – H) após sua consolidação, onde “R” representa sódio (Na₂O) ou potássio (K₂O), “A” equivalente ao alumínio (Al₂O₃), “S” abrevia a sílica (SiO₂) e “H” refere-se à água (H₂O) (ADELIZAR *et al.*, 2020; KRÓL *et al.*, 2019; MAHMOODI *et al.*, 2021; PROVIS; PALOMO; SHI, 2015).

Esses compósitos também são representados por uma fórmula química empírica (Equação 14) apresentada por Davidovits em 1991, mas que ainda é utilizada nos dias atuais para descrever genericamente a composição química dos

geopolímeros (KHALE; CHAUDHARY, 2007; LI; SUN; LI, 2010; LOGESH KUMAR; REVATHI, 2016; RYU *et al.*, 2013; SINGH *et al.*, 2015). Na Equação 14, “M” indica o álcali do ativador, “z” varia ente 1 até 32 e está relacionado a proporção Si/Al do produto formado, e “n” é o grau de policondensação.

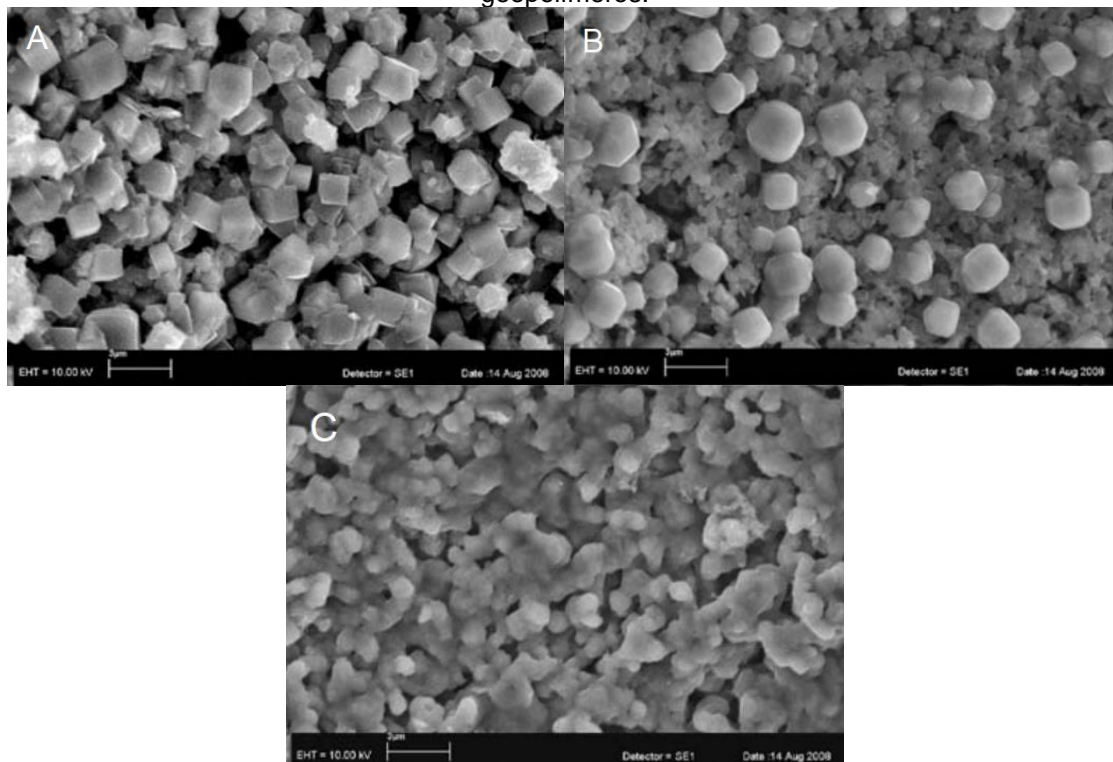


É evidenciado que geopolímeros tendem a apresentar um certo grau de cristalinidade, dependendo da composição química dos precursores e quantidades totais de sílica no sistema, com produtos muito semelhantes a zeólitas (PROVIS, LUKEY e VAN DEVENTER, 2005). Estas estruturas são definidas como aluminossilicatos cristalinos, que possuem nanoporos e propriedades diversas, como elevada área superficial e estabilidade térmica (KRÓL *et al.*, 2019).

Arbel Haddad *et al* (2017) em seus estudos sobre uso de geopolímeros a base de metacaulim para imobilização de Césio, observaram a formação de zeólitas do tipo X e zeólitas do tipo F. Já Król e Mozgawa (2019) encontraram zeólitas do tipo X e do tipo Na-P1, dependendo do tempo de cura que foram expostas as suas amostras. Entretanto, do ponto de vista de resistências mecânicas, a produção de zeólitas cristalinas pode influenciar negativamente essa propriedade, onde a cristalização elevada pode ser visto como defeitos na matriz dos geopolímeros (KRÓL *et al.*, 2019).

A Figura 4 demonstra as microscopias obtidas por Zhang, Mackenzie e Brown em 2009, de geopolímeros a base de metacaulim e solução de hidróxido de sódio em diferentes molaridades. Os autores observaram que a disponibilidade de álcalis também interfere no grau de cristalização desses produtos, onde foi identificado a presença de zeólitas tipo A cristalinas, formações reticulares semicristalinas e morfologias majoritariamente amorfas.

Figura 4 – Morfologia e níveis de cristalização dos produtos obtidos após a ativação alcalina de metacaulim: a) Zeólitas tipo A cristalinas; b) Formações reticulares semicristalinas; c) Fase amorfa de geopolímeros.

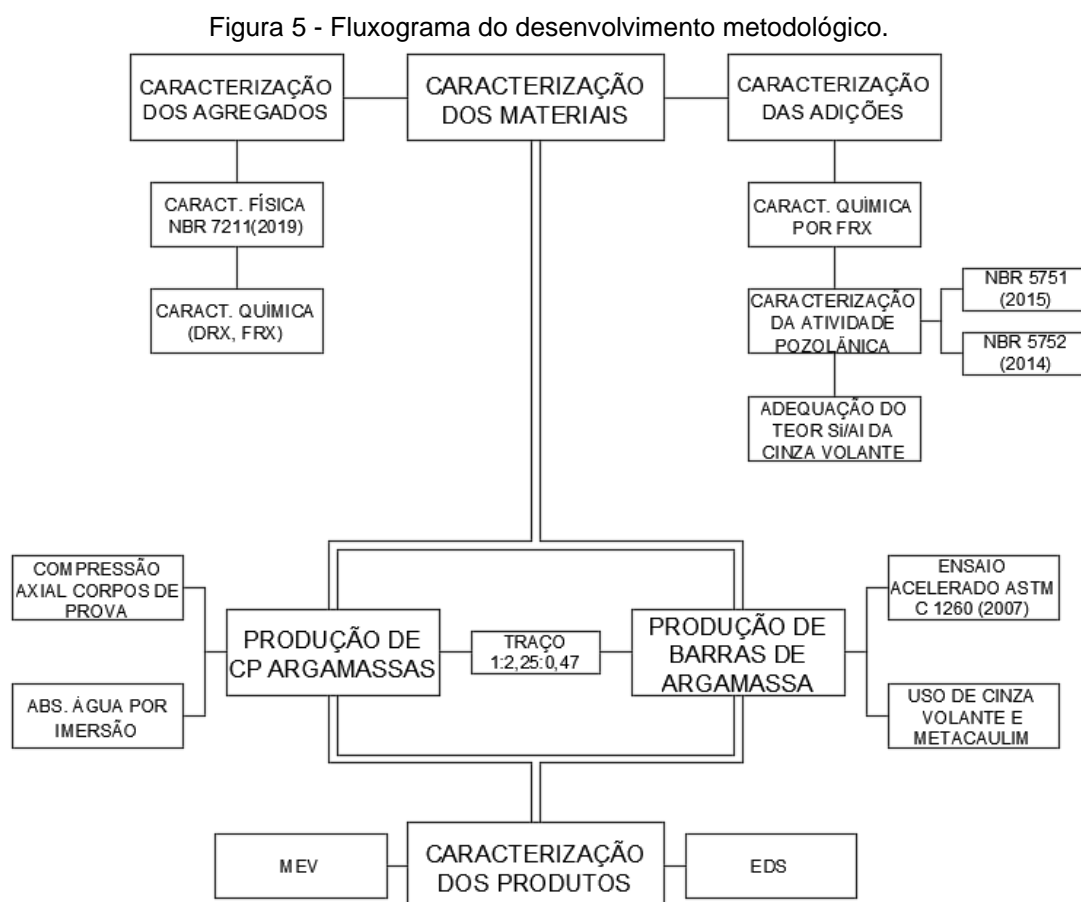


Fonte: Adaptado de Zhang, Mackenzie e Brown (2009).

3 DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO

Os procedimentos realizados tem como objetivo avaliar se é possível adequar a composição química de uma cinza volante de baixa atividade pozolânica, para torná-la um material propício a geopolimerização. Pretende-se também verificar sua capacidade de mitigar os processos de degradação característicos da reação álcali-agregado (RAA), pela formação de geopolímeros no interior da matriz cimentícia de argamassas de cimento Portland com agregados reativos.

A RAA ocorre pela dissolução da sílica amorfa dos agregados com álcalis livres na solução de poros da argamassa, formando um gel expansivo e alcalino que gera tensões internas e fissuras na microestrutura. O processo de geopolimerização pode dissolver e consumir a sílica reativa dos agregados e álcalis da solução de poros, para produzir materiais que complementam as propriedades do concreto, mitigando as manifestações patológicas causadas pela RAA. A Figura 5 apresenta um fluxograma das atividades realizadas em laboratório durante o andamento do trabalho.



Fonte: O autor.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Foram utilizados dois agregados previamente selecionados, sendo o primeiro inócuo (agregado A) e outro classificado como reativo (agregado B), originado dos Campos Gerais – PR. O agregado A se trata de uma rocha a base de granito obtido na cidade de Carambeí no Paraná. Já o agregado B é composto por rochas de gnaiss oriundas de Campo Largo, região metropolitana de Curitiba no Paraná.

Ambos os materiais foram obtidos a partir de processos de britagem de rochas e já foram caracterizados em pesquisas anteriores do grupo, onde foram obtidos suas composições químicas e cristalográficas. Eles também foram ensaiados perante as normas de agregados para construção civil e de potencial reatividade álcali-agregado.

A caracterização física dos agregados foi obtida seguindo a normativa NBR 7211: Agregados para concreto - Especificações (ABNT, 2019), sendo os ensaios requisitados a distribuição granulométrica (NBR NM 248: 2003), determinação da massa unitária (NBR 16972: 2021), massa específica real (NBR 16916: 2021) além da determinação do material pulverulento por lavagem (NBR 16973: 2021).

Já a caracterização química e mineralógica dos agregados foi obtida por meio da DRX (difração de raio X) e FRX (fluorescências de raio X). O ensaio de DRX é uma técnica utilizada para determinar a composição cristalográfica do mineral e o ensaio de FRX apresenta a composição química do material, ambas são técnicas complementares. O preparo das amostras para a obtenção dos difratogramas e fluorescências foi realizado pelo apiloamento do agregado e peneiramento em peneira de abertura de 200 μm .

O equipamento utilizado para obter as fluorescências de raio X foi um SHIMADZU EDX 700. Já para os ensaios de DRX foram procedidos em difratômetro PANalytical EMPYREAN em pastilhas de pó prensados. A mensuração foi realizada entre 5° e 75° em varredura angular 2θ , com passo de 0,02° 2θ e tempo por passo de 1 s. Na análise foi utilizado um tubo com ânodo de cobre, 40 kV/30 mA e uma fenda divergente de 1°. As fases químicas minerais foram identificadas por comparação com os padrões do ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Quanto a cinza volante e ao metacaulim, ambos possuíram duas etapas de caracterização, sendo elas a caracterização química por FRX e caracterização de sua atividade pozolânica. Com a composição química destes materiais, foi possível determinar os seus teores entre silício e alumínio. Tendo como base essas relações,

foi determinado a quantidade de hidróxido de alumínio (Al(OH)₃) necessária para igualar esse valor na cinza volante, com o obtido no metacaulim.

Foi dada sequência para a caracterização do grau de reatividade pozolânica das adições antes dessa adequação, onde foram realizados 2 procedimentos: o índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento Portland da NBR 5752 (ABNT, 2014) e o índice de atividade pozolânica com cal (IAP com cal) da NBR 5751 (ABNT, 2015).

Quanto ao índice de atividade pozolânica com cal da NBR 5751, os materiais ensaiados devem estar secos e com granulometria adequada (aproximadamente 15% do material retido em peneira de 45 µm). A argamassa a ser produzida deve possuir hidróxido de cálcio P.A. (Para Análise, a adição pozolânica a ser estudada e areia na granulometria normal de acordo com a NBR 7214: Areia normal para ensaio de cimento – Especificação (ABNT, 2015).

As quantidades utilizadas para moldagem de três corpos de prova cilíndricos de 5 x 10 cm são: 104 g de hidróxido de cálcio P.A.; a quantidade em massa de adição equivalente ao dobro do volume de hidróxido de cálcio; e 234 g de cada uma das quatro frações da areia normal. A quantidade de adição deve ser calculada de acordo com a Equação 15, onde δ_{poz} é a massa específica do material pozolânico e δ_{cal} é a massa específica do hidróxido de cálcio P.A., ambos valores obtidos pelo procedimento especificado na NBR NM 23 (ABNT, 2000) e a água da mistura deve ser a quantidade que garanta um índice de consistência médio de 225 ± 5 mm.

$$m = 2 \cdot \left(\frac{\delta_{poz}}{\delta_{cal}} \right) \cdot 104g \quad \text{Equação 15}$$

As quantidades necessárias para as moldagens dos corpos de prova estão descritos na Tabela 7, ressaltando que foram 234g de areia de cada uma das 4 frações granulométricas principais.

Tabela 7 – Quantidades de materiais necessários para determinação do índice de atividade pozolânica com cal das adições estudadas.

Adições	Ca(OH) ₂		Materiais pozolânicos		Areia Normal (g)	Água (g)
	Massa específica (g/cm ³)	Massa (g)	Massa específica (g/cm ³)	Massa (g)		
Metacaulim	2,13	104	2,45	239,25	936	312
Cinza volante			1,97	192,38		218,8

Fonte: O autor.

Após a moldagem dos corpos de prova, eles devem ficar em temperatura ambiente pelas primeiras 24 ± 1 horas e durante os próximos 6 dias a 55 ± 2 °C em estufa, para então serem desmoldados e sua resistência à compressão axial caracterizada. A resistência à compressão das amostras para que a adição possa ser considerada como material pozolânico deve ser no mínimo igual ou maior a 6 MPa de acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2014).

Para o índice de desempenho com cimento Portland da NBR 5752 é requerido a utilização de um cimento do tipo CP II-F 32, areia normal de acordo com a NBR 7214 (ABNT, 2015), a adição a ser estudada e água para a moldagem dos CP. Nesse procedimento foram moldados 6 CP por traço, com amostras de referência sem o uso de adições em suas misturas, e traços com substituição parcial do aglomerante pelo metacaulim e cinza volante.

Os traços utilizando os materiais pozolânicos tiveram as adições previamente misturados com o cimento Portland até atingir a homogeneidade. A Tabela 8 possui as quantidades de materiais que foram utilizados no procedimento, e a quantidade de areia representa quatro partes de 468 g das frações de areia normal da NBR 7214.

Tabela 8 – Quantidade de material em massa para moldagem de seis corpos de prova de argamassa de acordo com a NBR 5752 (ABNT, 2014).

Material	Massa (g)	
	Referência	CP + Adição
Cimento CP II-F 32	624	468
Adição Pozolânica	-	156
Areia Normal	1872	1872
Água	300	300

Fonte: Adaptado da NBR 5752 Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias (ABNT, 2014).

A mistura dos materiais, moldagem, cura e determinação da carga de ruptura à compressão axial dos corpos de prova serão feitas conforme a NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da resistência a compressão (ABNT, 2019). Com os valores obtidos pelo rompimento dos corpos de prova foi calculado o índice de desempenho em porcentagem, que se dá pela razão entre a resistência das argamassas pozolânicas com a resistência das argamassas de referência (Equação 16). A NBR 12653 (ABNT, 2014) define que o índice de desempenho com cimento para adições pozolânicas é de 90% ou superior.

$$ID = \frac{R_{POZ}}{R_{REF}} \cdot 100$$

Equação 16

Após a caracterização das adições, foi realizada a adequação do teor entre sílica e alumínio da cinza volante para teores similares ao do metacaulim. O metacaulim é um material que apresenta maior pureza e reatividade devido seus processos de fabricação, por isso foi utilizado como referência para realizar a adequação. O principal motivo de se realizar tal procedimento é reduzir as variabilidades de estudo e caracterização dos produtos, tendo em vista que a relação Si/Al interfere nos produtos da geopolimerização.

Essa relação molar entre estes compostos seria corrigida pela adição de fontes externas ou de sílica ou de alumínio. Com os dados obtidos nos ensaios de FRX para esses materiais foi possível calcular os valores de Si/Al das adições, sendo possível determinar qual material seria utilizado além das quantidades necessárias. Com as correções da composição química da cinza volante, o trabalho deu sequência para a confecção de corpos de prova e barras de argamassa.

3.2 MISTURA, MOLDAGEM E CURA DE ARGAMASSAS

Para avaliar a capacidade dessas adições de formar produtos da ativação alcalina foram feitas argamassas de cimento Portland. Essas argamassas indicaram se as adições possuem a capacidade de formar geopolímeros na microestrutura de modo a mitigar a reação álcali-agregado. Tal possibilidade foi avaliada pela produção de corpos de prova cilíndricos ensaiados para compressão axial e absorção de água por imersão, além de barras prismáticas de argamassa para o ensaio acelerado.

Essas amostras foram produzidas com a substituição do aglomerante pelas adições estudadas no trabalho em porcentagens de 10% e 20% da massa de cimento Portland. Desse modo, tanto para os CP's quanto para as barras haviam 5 traços diferentes para cada agregado: o traço de referência; 10% de metacaulim; 20% de metacaulim; 10% de cinza volante; e 20% de cinza volante. Em quantidades totais de amostras, foram moldadas 30 barras prismáticas e 60 corpos de prova de argamassa.

O uso dessas adições pode interferir no aspecto reológico das argamassas e concretos, devido ao tamanho e formato de suas partículas. Para avaliar o impacto do

uso de cinza volante e metacaulim nas consistências das argamassas produzidas, foi realizada a determinação do índice de consistência médio. Após tal procedimento, as argamassas foram moldadas para em barras e em corpos de prova cilíndricos.

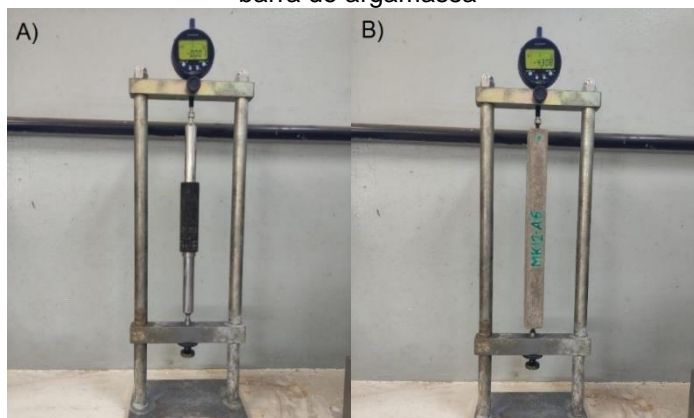
Ressalta-se que após moldagem e um dia de cura a temperatura ambiente, tanto as barras quanto os CP's foram submetidos a um banho em solução de 1 mol/l de hidróxido de sódio (NaOH) a 80 °C por 27 dias. A solução utilizada para a cura dessas amostras foi produzida pela mistura de 40,00g de NaOH por litro de água, com agitação das micro pérolas até a solução se tornar incolor. Essa cura em ambiente rico em álcalis e hidroxilas potencializará os efeitos da RAA e da geopolimerização das adições utilizadas.

3.2.1 Barras prismáticas de argamassa

As barras prismáticas para o ensaio acelerado foram moldadas de acordo com a ASTM C – 1260/07. As dimensões das barras são de 2,5 cm x 2,5 cm x 25 cm, e são utilizadas para simular a variação dimensional linear que a reação álcali-agregado pode causar em estruturas de concreto, para caracterizar os agregados com base nos resultados obtidos. Para cada traço e agregado foram moldadas 3 amostras, sendo essa quantidade o mínimo de barras exigido pela normativa.

Os agregados utilizados já foram caracterizados anteriormente perante esse procedimento, e o metacaulim e a cinza volante, devido seus potenciais pozolânicos, podem mitigar as expansões das barras. O traço das argamassas foi 1:2,25:0,47 em relação as quantidades de cimento, agregado e água, e após moldadas tiveram suas expansões aferidas semanalmente em pórtico de medições. O equipamento para medição e as barras moldadas são como demonstrados na Figura 6.

Figura 6 - Pórtico de medição com relógio micrométrico: a) com barra metálica de referência; b) com barra de argamassa

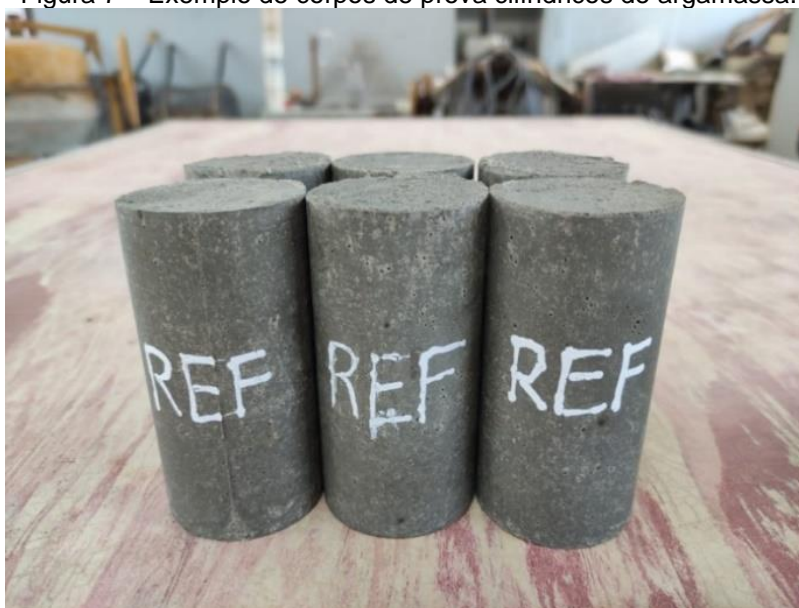


Fonte: O autor.

3.2.2 Corpos de prova cilíndricos

E por fim, moldou-se de corpos de prova cilíndricos de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura de argamassa com cimento Portland com os agregados A e B. Na mistura, houve substituição do aglomerante por metacaulim e cinza volante, para avaliar se os produtos formados pela utilização das adições tem impacto nas suas propriedades físicas e mecânicas. O traço utilizado nessa etapa do trabalho é igual ao definido pela ASTM C – 1260/07, para o ensaio acelerado das barras de argamassa. A Figura 7 demonstra um exemplo de corpos de prova para rompimento por compressão axial e determinação da absorção por imersão.

Figura 7 – Exemplo de corpos de prova cilíndricos de argamassa.



Fonte: O autor.

Foram produzidos 6 corpos de prova para cada traço e cada agregado, onde 3 foram utilizados para rompimento por compressão axial de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 2019) e outros 3 para determinação dos teores de absorção por imersão de acordo com a NBR 9778 (ABNT, 2005). As resistências e absorções das misturas contendo somente cimento Portland e agregados A e B foram utilizadas como referência, e esses valores foram comparados com os obtidos nos traços que fazem o uso das adições. A Tabela 9 ilustra as quantidades de materiais utilizados para a moldagem dos CP's e barras de argamassa de cimento Portland com substituições das adições para um agregado.

Tabela 9 – Traços a serem utilizados na misturas das argamassas com cimento Portland para apenas um agregado.

	Unidades	Traço (ASTM C - 1260/07)		1			2,25	0,47
		Amostra		Aglomerante (g)			Agregado miúdo (g)	Água (g)
				CP II-F 32 (g)	MK (g)	CV + Al(OH) ₃ (g)		
Barras Prismáticas	3	REF		440	-	-	990	206,8
	3	10%	MK	396	44	-		
	3		CV		-	44		
	3	20%	MK	352	88	-		
	3		CV		-	88		
Corpos de Prova	6	REF		900	-	-	2025	423
	6	10%	MK	810	90	-		
	6		CV		-	90		
	6	20%	MK	720	180	-		
	6		CV		-	180		

Fonte: O autor.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

A caracterização dos produtos formados foi feita por duas técnicas distintas: microscopia eletrônica por varredura (MEV); e espectroscopia de raio X por energia dispersiva (EDS). Essas técnicas são comumente utilizadas para a determinação dos produtos formados em geopolímeros, sendo capazes de indicar os aspectos de sua microestrutura e provável composição química.

As amostras utilizadas no procedimento foram feitas a partir das barras de argamassa utilizadas para o ensaio acelerado. Após a secagem das barras em estufa, elas foram cuidadosamente rompidas para obtenção das amostras a serem utilizadas nos procedimentos. Ressalta-se que as barras ficaram em estufa por

aproximadamente um mês antes de serem utilizadas para os ensaios de caracterização microestrutural.

Tanto as microscopias quanto as espectroscopias por energia dispersiva foram executadas utilizando-se de microscópio FEG SEM, Tescan, Mira 3, com detectores SE, BSE e microsonda analítica de raio-X Oxford X-Maxn 50 (EDS). Para a aquisição das imagens, as amostras foram previamente metalizadas com ouro. Esse equipamento está instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

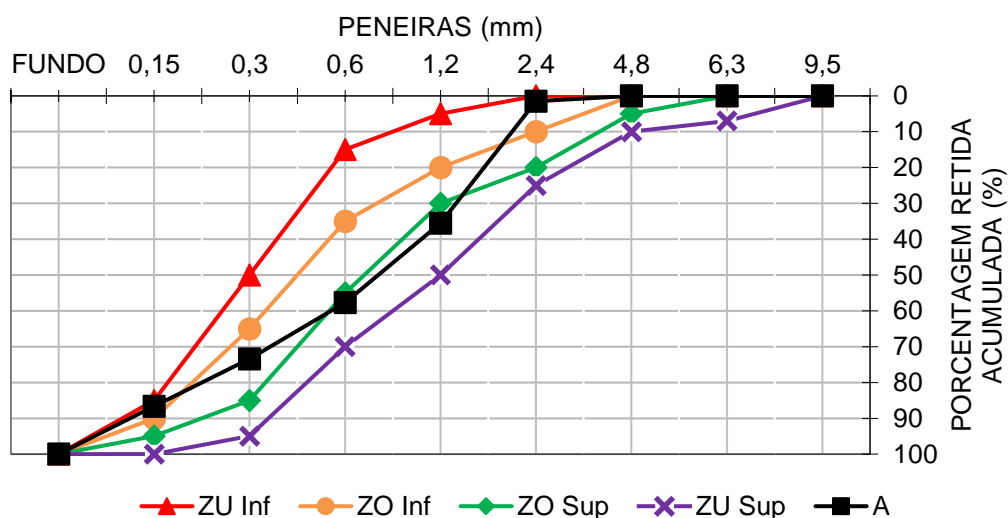
Ao longo deste capítulo serão demonstrados e discutidos os resultados obtidos durante a pesquisa, hipóteses serão formadas com a tentativa de explicar os dados gerados e comportamentos observados nas amostras. Isso será feito com o intuito de concluir as prováveis reações químicas e produtos formados pelo uso das adições pozolânicas para produção de geopolímeros e provável mitigação de reação álcali-agregado em argamassas de cimento Portland.

4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

4.1.1 Caracterização dos agregados

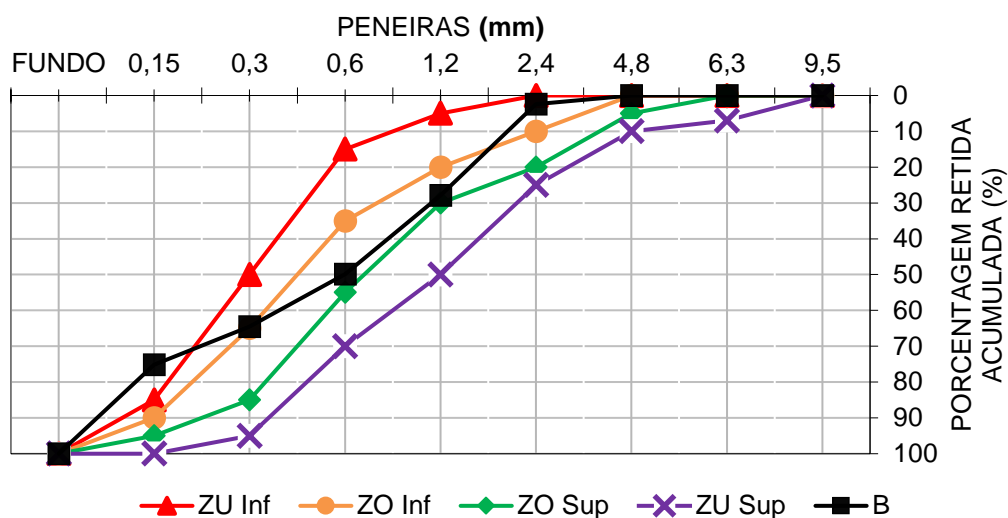
Como o indicado no fluxograma da Figura 5, os primeiros procedimentos realizados seriam referentes às caracterizações físicas dos materiais. Na Figura 8 e na Figura 9 podem ser observadas a distribuição granulométrica dos agregados utilizados. Nas imagens estão as suas granulometrias comparadas com os limites das zonas ótimas (ZO) e zonas utilizáveis (ZU) superiores e inferiores. Percebe-se que ambos possuem frações pulverulentas em grandes quantidades, pelo fato desses materiais serem proveniente de britagem de rochas sãs.

Figura 8 - Distribuição granulométrica do agregado A.



Fonte: O autor.

Figura 9 - Distribuição granulométrica do agregado B



Fonte: O autor.

A partir desses gráficos foram obtidos os valores de dimensão máxima característica (DMC) e módulo de finura (MF) para ambos os agregados. As propriedades físicas e químicas dos agregados podem ser observadas na Tabela 10 e na Tabela 11 respectivamente.

Tabela 10 – Propriedades físicas dos agregados.

Areia	DMC	MF	Massa específica real	Massa unitária	Material pulverulento	Absorção
			(g/cm ³)		(%)	
A	4,8	2,55	2,60	1,43	15,08	2,27
B	2,4	2,2	2,78	1,48	21,08	1,39

Fonte: O autor.

Tabela 11 – Composição química dos agregados.

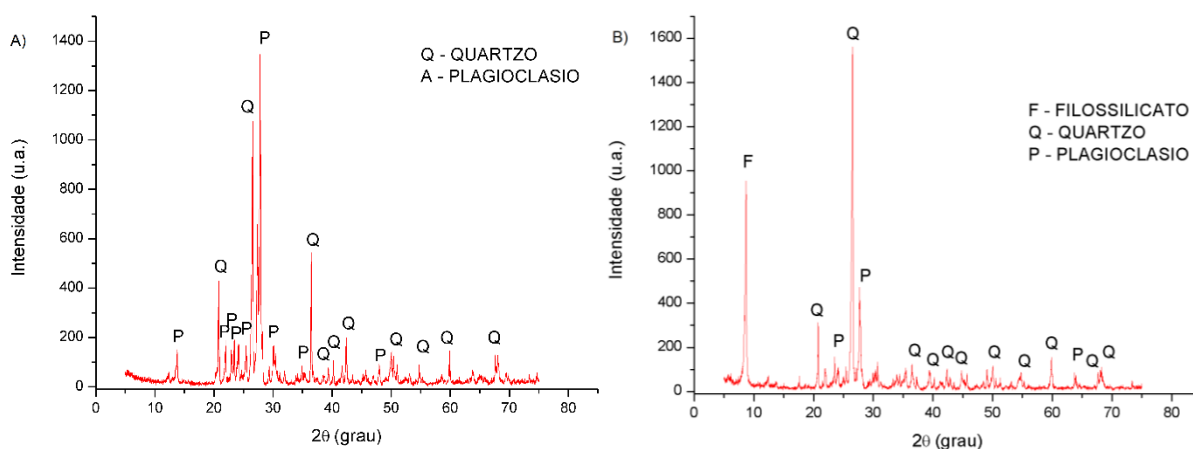
Agregado	Elementos (%)						
	CO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
A	4,87	2,99	15,00	55,90	4,14	4,32	7,64
B	5,52	5,40	14,30	66,00	4,58	1,26	2,51

Fonte: O autor.

Os agregados apresentam diversas semelhanças quanto suas propriedades físicas (Tabela 10), principalmente nas suas massas específicas e unitárias. Quanto suas composições químicas, pela Tabela 11 é visível que ambos possuem predominância de sílica e alumínio, sendo semelhantes também nesse quesito.

Na Figura 10 estão representadas as difratometrias de raio X dos agregados, indicando as formações cristalinas predominantes dos minerais.

Figura 10 - a) Difração de raio X do agregado A; b) Difração de raio X do agregado B.

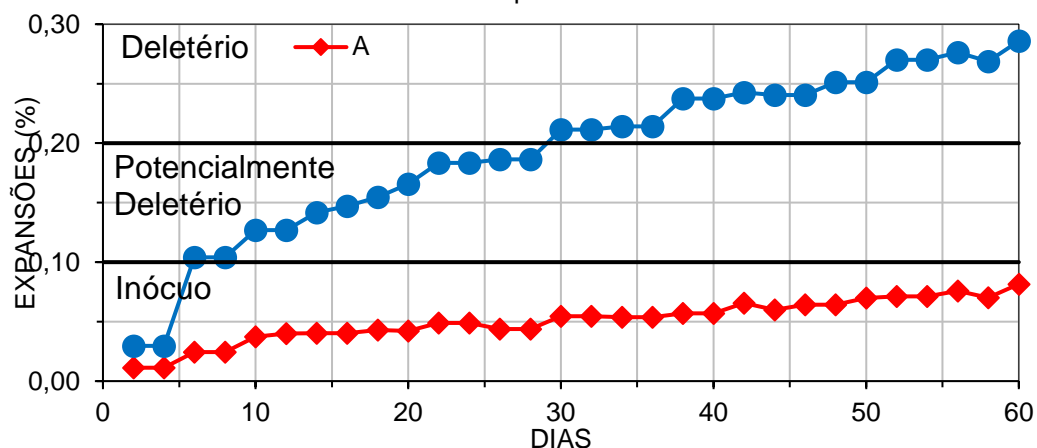


Fonte: O autor.

É possível identificar que os agregados são constituídos de minerais com fases cristalinas bem definidas. As principais composições mineralógicas identificadas são o quartzo (SiO_2) e plagioclásio ($\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{x+1})\text{O}_8$, x entre 0 e 1) para ambos os agregados, além da presença de filossilicato para o agregado reativo B. As fases de filossilicato são indicativos que o agregado pode apresentar potencial de reatividade álcali-agregado (HASPARYK, 2005). Isso justifica o fato do agregado B ser classificado como deletério para RAA, enquanto o agregado A classificado como inócuo para tal mecanismo de degradação.

Como já mencionado no capítulo 3.1, esses agregados já haviam sido caracterizados anteriormente perante a ASTM C-1260/07 pelo grupo de pesquisa do laboratório de materiais de construção civil da UEPG. A caracterização foi realizada principalmente pela análise das expansões lineares das barras de argamassa, e pela análise de aspectos morfológicos em sua microscopias por MEV. A figura Figura 11 demonstra as expansões obtidas para as barras de ambos os agregados, onde observa-se as expansões obtidas para o agregado A e B para um período de 60 dias.

Figura 11 – Expansões das barras prismáticas dos agregados A e B de acordo com a ASTM C-1260/07 para 60 dias



Fonte: Adaptado de Valenga (2019).

4.1.2 Caracterização das adições e adequação do teor Si/Al da cinza volante

O metacaulim e a cinza volante foram ensaiados por fluorescência de raio X para realizar sua caracterização química, onde a Tabela 12 demonstra os principais óxidos que constituem sua composição química em porcentagem da massa total.

Ao comparar as duas adições é visível a nobreza do metacaulim ao lado da cinza volante, devido as elevadas quantidades de CO₂ presentes na cinza. O metacaulim possui quantidades de sílica e alumínio totais equivalentes a 87,6% de sua massa, e teores isolados desses compostos entre os intervalos normativos para ser utilizado como adição com cimento Portland pela NBR 15894-1 (ABNT, 2010).

Tabela 12 – Composição química das adições pozolânicas.

Óxido	Metacaulim	Cinza Volante
	% da massa	
CO ₂	3,82	59,50
Na ₂ O	-	0,73
MgO	0,87	0,57
Al ₂ O ₃	36,60	11,20
SiO ₂	51,00	22,60
SO ₂	-	0,47
K ₂ O	3,09	0,91
CaO	0,11	0,80
TiO ₂	2,09	0,29
Fe ₂ O ₃	2,27	2,76
Outros	0,16	0,16

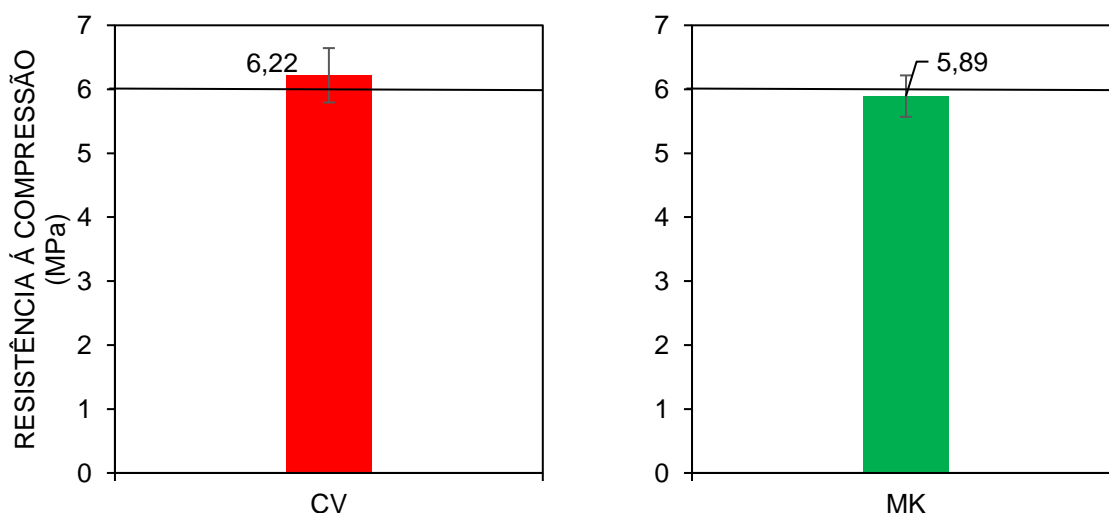
Fonte: O autor.

Quanto a cinza volante, a Tabela 12 indica que 59,5% de sua composição química é dióxido de carbono, enquanto apenas 36,56% de seus óxidos são a base de sílica, alumínio e ferro. Isso faz com que a cinza volante utilizada na pesquisa não ultrapasse os requisitos químicos mínimos para ser utilizada como material pozolânico no Brasil de acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2014).

Para o metacaulim é esperado que seja observado um bom desempenho, com base na sua composição química descrita na Tabela 12. Enquanto que o mesmo não pode ser dito para a cinza volante, tendo em vista que a mesma não apresenta nem mesmo as quantidades mínimas de óxidos a base de silício, alumínio e ferro para ser classificado como adição pozolânica. A soma desses compostos na cinza volante é igual a 36,56% do seu total de massa, enquanto que a NBR 12653 (ABNT, 2014) exige que seja de no mínimo 50%.

O primeiro ensaio realizado ligado a essa caracterização foi referente NBR 5751 (ABNT, 2015), para determinação do índice de atividade pozolânica com cal aos 7 dias. Após um dia em cura ambiente e 6 dias a 55° C em estufa, os corpos de prova foram desmoldados e capeados com enxofre para serem rompidos por compressão axial. As resistências à compressão obtidas com o rompimento das amostras são ilustrados na Figura 12.

Figura 12 – Índice de atividade pozolânica com cal aos 7 dias conforme NBR 5751 (ABNT, 2015).



Fonte: O autor.

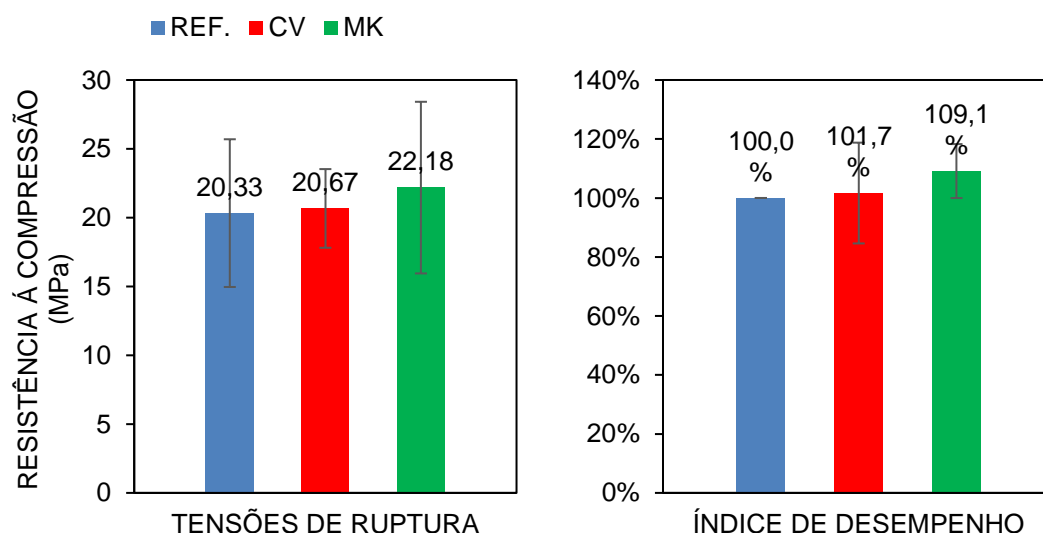
A NBR 12653 Materiais pozolânicos: requisitos (ABNT, 2014), estabelece que para materiais cimentícios complementares serem categorizados com atividade

pozolânica devem apresentar uma tensão axial de ruptura maior ou igual a 6 MPa. Pelo observado na Figura 12 e após analisar a barra de erros, é observado que ambos os materiais apresentaram potencial reativo com o hidróxido de cálcio.

A caracterização das adições teve continuidade para o ensaio de determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias da NBR 5752 (ABNT, 2014). Para tal procedimento foram utilizadas as quantidades de material descritas na Tabela 8 para ambas as adições, resultando em um total de 12 corpos de prova. Como já mencionado, o procedimento normativo requer que estes fiquem em solução de água saturada com cal, pelo período de 27 dias após as 24 primeiras horas de cura ao ar. A Figura 13 demonstra os resultados obtidos no procedimento.

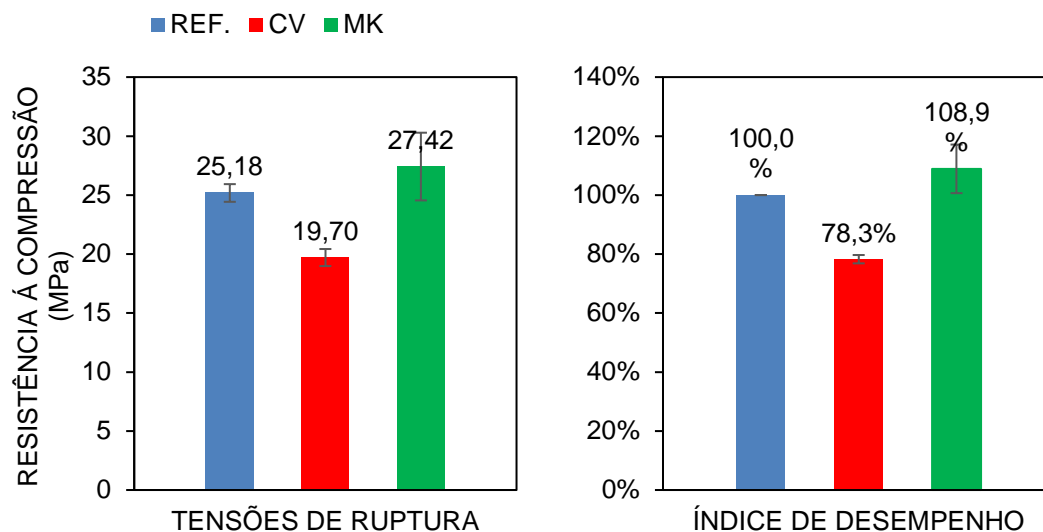
Ao analisar os dados demonstrados na Figura 13, é visível a variabilidade entre os valores, principalmente os relacionados às tensões de ruptura dos corpos de prova de referência e com adição de metacaulim. Decidiu-se então remover os valores de carga de ruptura que ultrapassaram o limite da média \pm o valor do desvio padrão, até sobrar no mínimo 3 dados. Ao remover esses valores foram reanalisados os resultados referentes aos índices de desempenho das adições, que podem ser vistos na Figura 14.

Figura 13 - Resistência à compressão e índice de desempenho da cinza volante e metacaulim, conforme NBR 5752 (ABNT, 2014).



Fonte: O autor.

Figura 14 - Resistência à compressão e índice de desempenho da cinza volante e metacaulim reanalisados.



Fonte: O autor.

Foi observado então que o uso das adições refletiu diretamente no comportamento mecânico dos corpos de prova, e essa influência é coerente com o previsto tanto para a cinza volante quanto para o metacaulim com base em suas composições químicas da Tabela 12. A NBR 12653 (ABNT, 2014) define que adições cimentícias só podem ser caracterizadas como pozolânicas se seu índice de desempenho com cimento Portland for maior ou igual a 90% aos 28 dias.

O metacaulim apresentou um índice superior a 100%, indicando que a substituição do cimento por esse material é benéfica para argamassas e concretos. Já a cinza volante teve um índice de desempenho inferior a 90%, indicando que provavelmente o seu uso nas amostras não acarreta no efeito pozolânico.

Com base nos dois ensaios para a caracterização da atividade pozolânica das adições, é de se ressaltar que seus resultados se apresentaram um tanto controversos. O índice de atividade pozolânica com cal demonstrou que ambas as adições podem ser utilizadas como materiais pozolânicos em argamassas e concretos, por apresentarem resistências a compressão muito próximos a 6 MPa. Já o índice de desempenho indicou que somente o metacaulim apresenta potencial pozolânico. Entretanto o objetivo é observar a formação de geopolímeros na microestrutura das argamassas, então ainda pode-se esperar que a cinza volante se mostre eficaz para tal finalidade apesar do seu desempenho pozolânico não satisfatório.

Ambas as adições apresentam os principais óxidos para produzir geopolímeros, sendo eles referentes a sílica e ao alumínio. E com os valores indicados na Tabela 12, foi possível obter a relação molar entre sílica e alumínio nos dois materiais para efetuar a dosagem de $\text{Al}(\text{OH})_3$ a ser adicionada na cinza volante. A Tabela 13 possui os teores de Si/Al molar dos materiais pozolânicos utilizadas no trabalho. Como as quantidades de compostos descritos na Tabela 12 estão em porcentagens de óxidos em relação à massa dos compostos, eles tiveram de ser convertidos em mol/kg com base na massa molecular dos elementos.

Tabela 13 – Relação Si/Al das adições pozolânicas.

	Metacaulim	Cinza Volante
Si (mol/kg)	8,49	3,76
Al (mol/kg)	7,18	2,20
Relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2,36	3,42
Relação Si/Al	1,18	1,71

Fonte: O autor.

A relação Si/Al da cinza volante se mostra maior que a do metacaulim, sendo que para dar continuidade no trabalho ela teve de passar por um processo de adequação desse teor. O hidróxido de alumínio foi utilizado em conjunto com a cinza para promover a diminuição dessa relação, em quantidades suficientes para alcançar o patamar apresentado pelo metacaulim de acordo com a Tabela 13.

Para determinar a quantidade desse composto a ser adicionado na cinza foram realizados outros cálculos estequiométricos, que levam em consideração a quantidade de mols de alumínio a ser utilizado convertidos em massa de hidróxido de alumínio. O resumo desses procedimentos pode ser verificado na Tabela 14.

Tabela 14 - Resumo das correção da composição química da cinza volante.

Ajuste da cinza volante	
Relação Si/Al do metacaulim	1,18
Si na cinza volante (mol/kg)	3,76
Al teórico (mol/kg)	3,18
Al na cinza volante (mol/kg)	2,20
Diferença entre quantidades de Al (mol/kg)	0,98
mols de Al em 1kg de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (mol)	12,82
$\text{Al}(\text{OH})_3$ a ser adicionado (g/kg de cinza volante)	76,79
Porcentagem de $\text{Al}(\text{OH})_3$ na cinza volante	7,13%

Fonte: O autor.

Com os dados apresentados na Tabela 14 foi possível formular os traços de argamassas com cinza volante, para serem misturados e moldados em barras prismáticas e corpos de prova cilíndricos. As relações obtidas entre a cinza volante e o hidróxido de alumínio são descritas na Tabela 15, onde foi possível então dar início a mistura das argamassas.

Tabela 15 - Quantidades de Al(OH)_3 necessárias para as moldagens.

Substituição	Barras Prismáticas			Corpos de Prova		
	CV + Al(OH)_3	CV	Al(OH)_3	CV + Al(OH)_3	CV	Al(OH)_3
10%	44	40,9	3,1	90	83,6	6,4
20%	88	81,7	6,3	180	167,2	12,8

Fonte: O autor.

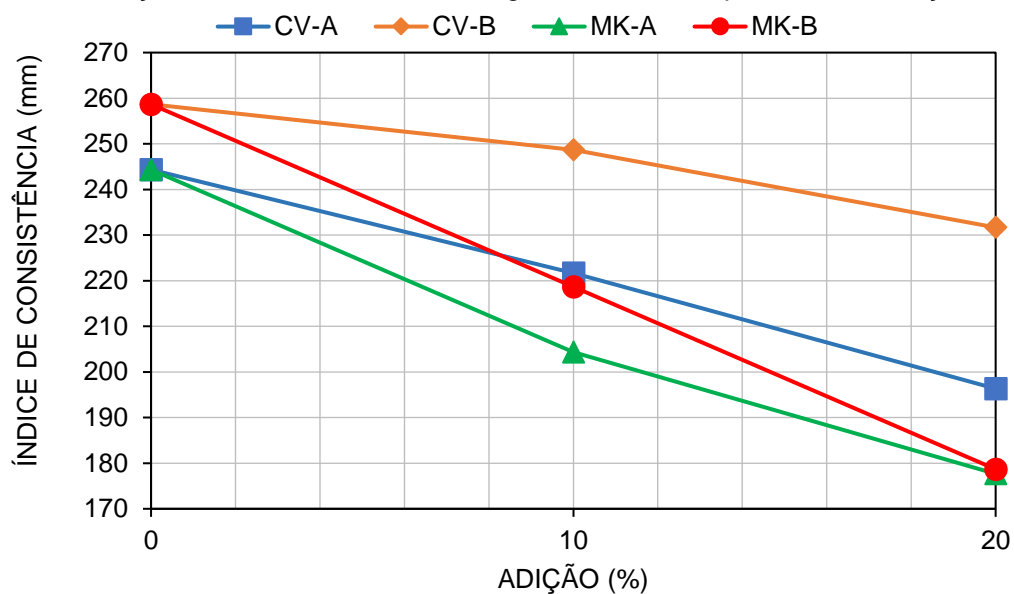
4.2 ARGAMASSAS – MISTURA, MOLDAGEM E ANÁLISES

4.2.1 Argamassas no estado fresco

Após a caracterização dos materiais a serem utilizados na pesquisa, foi dado continuidade para a mistura das argamassas. Com a mistura no estado fresco e devido a facilidade de execução, foi realizado a determinação dos seus índices de consistência médio. O procedimento foi feito em uma mesa de adensamento para avaliar aspectos reológicos do material, além de verificar a influência que as adições proporcionam em sua fluidez. A Figura 15 indica o comportamento obtido pelo uso dos materiais nas argamassas, para os dois agregados utilizados no trabalho em 10% e 20% de substituição do cimento Portland.

As partículas finas das adições tendem a adsorver a água utilizada na mistura, o que acarreta na diminuição de consistência em substituições de elevadas quantidades de cinza volante ou metacaulim. Isso influencia no processo de moldagem das argamassas, onde nos traços com 20% de material substituído foi necessário aplicar mais força para o apiloamento das camadas das amostras.

Figura 15 - Relação entre a consistência das argamassas com a quantidade de adição utilizado.



Fonte: O autor.

Ainda assim as barras e corpos de prova foram moldados de maneira eficiente, sem apresentar falhas de adensamento ou compactação após as desmoldagens. A

Figura 17 demonstra os corpos de prova cilíndricos produzidos, enquanto Figura 16 apresenta as barras de argamassa após a desmoldagem.

Figura 16 - Barras prismáticas de argamassa para monitoramento de variações dimensional lineares.



Fonte: O autor.

Figura 17 - Corpos de prova para rompimento por compressão axial aos 28 dias e determinação de teores de absorção.



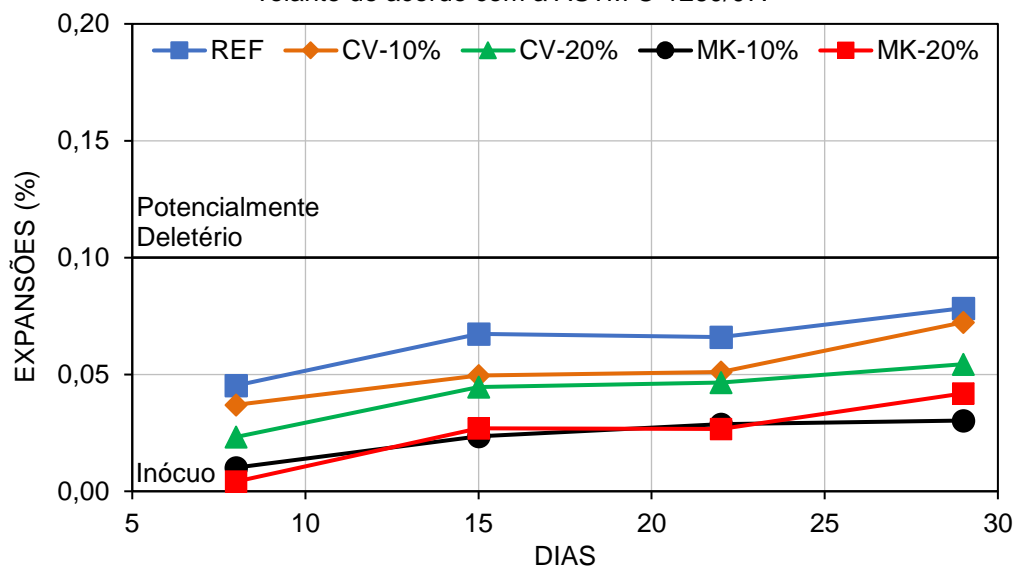
Fonte: O autor.

4.2.2 Ensaio acelerado das barras de argamassa

Quanto às barras de argamassa, seu monitoramento durou 28 dias, após a cura inicial, com medições semanais em pórtico com relógio comparador. As amostras referentes ao agregado A, que não é considerado reativo para a RAA, apresentou expansões menores que 0,1% para todos os traços realizados.

Esse resultado já era esperado, tendo vista que o agregado já havia sido caracterizado anteriormente (Figura 11), onde o uso das adições não apresentaria efeitos significantes para as expansões. Figura 18 apresenta os resultados obtidos das expansões para as barras do agregado A:

Figura 18 - Expansões lineares das barras com agregado A e substituição de metacaulim e cinza volante de acordo com a ASTM C-1260/07.

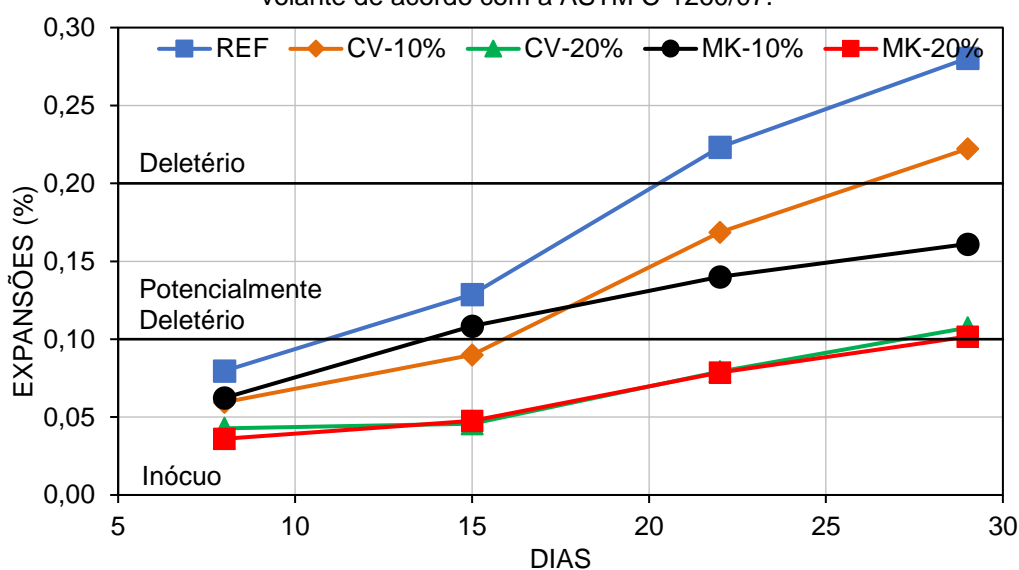


Fonte: O autor.

As barras referentes ao agregado B apresentaram menores expansões devido a RAA de acordo com o aumento das adições utilizadas. Tanto o metacaulim quanto a cinza volante aparentemente mitigaram essa manifestação patológica, onde 20% de substituição do aglomerante pelas adições proporcionou expansões em patamares que agregados inócuos apresentariam.

As substituições de 10% do aglomerante pelas adições, entretanto, proporcionaram redução das expansões até um ponto, onde não é possível definir se o uso dos materiais foi efetivo com assertividade, tendo em vista que as expansões observadas ainda estão em patamares considerados deletérios ou potencialmente deletérios. A Figura 19 demonstra o comportamento observado nas barras de argamassa com o agregado reativo com substituições das adições.

Figura 19 - Expansões lineares das barras com agregado B e substituição de metacaulim e cinza volante de acordo com a ASTM C-1260/07.



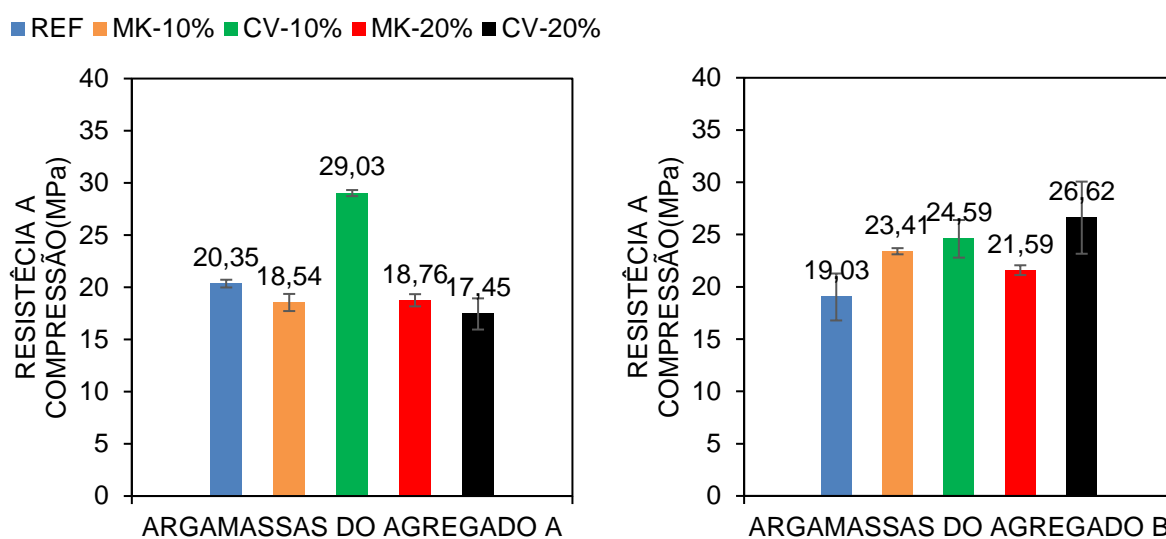
Fonte: O autor.

Os resultados obtidos pelo ensaio acelerado das barras de argamassa são promissores, onde se é observado o potencial mitigatório da RAA pelo uso tanto do metacaulim quanto da cinza volante. E em paralelo ao monitoramento das barras foi realizado a ruptura dos corpos de prova cilíndricos, para caracterização da resistência mecânica dessas argamassas compostas de metacaulim e cinza volante.

4.2.3 Compressão axial de prova cilíndricos

O uso das adições em substituição do cimento proporciona um aumento da relação água/cimento na argamassa, já que é fixado apenas a relação água/aglomerante, o que diminui a resistência obtida pelos corpos de prova. Entretanto, quando esses materiais são consumidos para formação de C-S-H devido ao efeito pozzolânico ou geopolímeros, serão observados ganhos de resistência mecânica para compensar o aumento da relação entre água e aglomerante. A Figura 20 contém os resultados obtidos do rompimento dos corpos de prova à compressão aos 28 dias.

Figura 20 - Resistência a compressão axial dos corpos de prova compostos de metacaulim e cinza volante.



Fonte: O autor.

Pelo observado na Figura 20 as adições de cinza volante e metacaulim apresentaram efeitos distintos nas resistências mecânicas dos corpos de prova de argamassa. Para o agregado A, o uso de metacaulim não interferiu nos valores da resistência a compressão axial, enquanto que o uso de cinza volante proporcionou ganho e redução de resistência com o uso de 10% e 20% respectivamente.

Esse comportamento indica que o uso de cinza volante até 10% em substituição do cimento Portland é benéfico para as propriedades mecânicas das argamassas. Isso provavelmente ocorre devido o formato esférico das partículas do material que proporciona melhor trabalhabilidade no estado fresco e efeito fíler na microestrutura, onde o aumento da relação água/cimento a partir de 10% de substituição de cimento Portland se torna o responsável pela diminuição da resistência.

Já para o agregado B, é observado um comportamento diferente. O uso de metacaulim no geral proporcionou resistências mecânicas à compressão maiores comparados ao traço de referência, entretanto o pico de tensão ocorreu aos 10% de substituição. Enquanto que o uso de cinza volante gerou maiores resistências a compressão nos dois traços realizados. É conhecido que o metacaulim deve ser usado até no máximo de 15%, onde o uso de 20% pode ter gerado o resultado observado (RAMLOCHAN; THOMAS; GRUBER, 2000; ZHOU *et al.*, 2015).

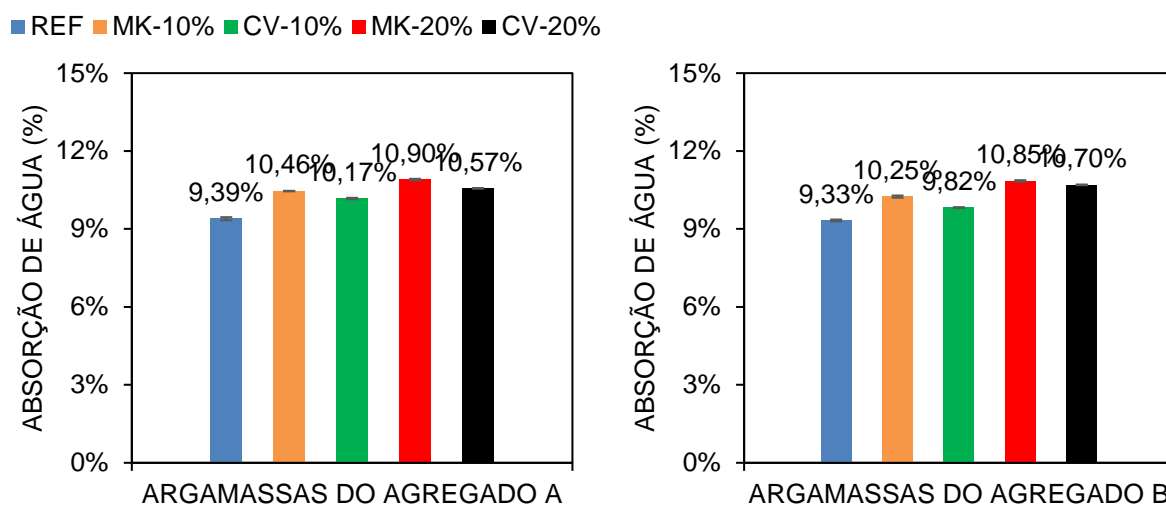
A variação no comportamento mecânico das amostras indica o potencial das fases reativas para RAA dos agregados em influenciar nos produtos formados na microestrutura de argamassas, com o uso de adições a base de aluminossilicatos. Destaca-se o comportamento observado para alguns dos traços utilizando cinza volante, onde seu uso conferiu às amostras resistências mecânicas maiores que o traço de referência. Isso demonstra que a adequação de seu teor de Si/Al lhe proporcionou um melhor desempenho químico.

Entretanto com esses resultados ainda não é possível definir com exatidão se os produtos formados são geopolímeros ou C-S-H secundário. Ainda que pelos resultados obtidos a partir da caracterização da atividade pozolânica desses materiais (Figura 12 e Figura 14), o uso de cinza volante não deveria ter proporcionado ganhos de resistência às amostras. Isso é um indicativo que o efeito do uso das adições não foi para a produção de silicato de cálcio hidratado, mas sim para formação de geopolímeros, e que a adequação de seu teor Si/Al lhe proporcionou melhor desempenho químico.

4.2.4 Determinação dos teores de absorção de água por imersão.

Quanto ao ensaio de determinação de absorção de água dos CP's, os resultados obtidos puderam demonstrar indiretamente o impacto do uso das adições na porosidade e microestrutura das argamassas. Isso se deve ao fato que a rede de poros é responsável pelo espaço disponível a ser preenchido pela água disponibilizada no procedimento. A Figura 20 apresenta os resultados obtidos dos teores de absorção em porcentagem das amostras de argamassa.

Figura 21 - Teores de absorção dos corpos de prova de argamassa com metacaulim e cinza volante.



Fonte: O autor.

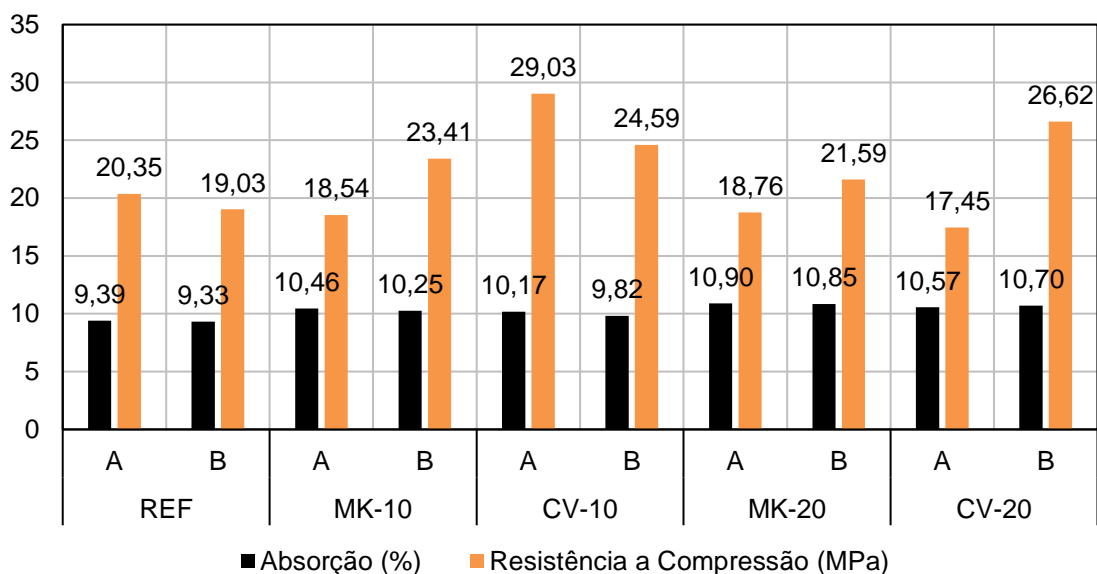
Para ambas argamassas é observado um padrão bem definido nos resultados obtidos referentes aos teores de absorção. O uso das adições proporcionou aumento desses índices, sendo este um comportamento esperado, devido ao aumento da relação água/cimento das argamassas após a substituição do aglomerante pelos materiais cimentícios complementares.

Porém o metacaulim substituindo o cimento causou aumentos de absorção de maior magnitude comparado com a cinza volante, independente do agregado utilizado. Isso indica que o uso da cinza volante produz materiais que preenchem de maneira mais eficiente a microestrutura quando comparado com os produtos obtidos pelo uso do metacaulim. Logo o uso da cinza resulta em uma matriz cimentícia mais densa do que o uso de metacaulim em argamassas de cimento Portland.

4.2.5 Resistência a compressão axial X absorção de água por imersão

Ao conciliar os dados obtidos referentes à compressão axial dos corpos de prova e suas respectivas porcentagens de absorção de água por imersão é observado um comportamento bem definido para as argamassas com metacaulim. A Figura 22 apresenta um gráfico que demonstra os dados referentes a essas propriedades em conjunto.

Figura 22 – Relação entre as resistências a compressão axial dos corpos de prova cilíndricos com seus respectivos teores de absorção de água por absorção.



Fonte: o autor.

Ao analisar os traços de referência, é observado tanto uma diminuição na resistência, quanto na absorção das argamassas com o agregado B quando comparadas com o agregado A. Comportamento este que pode estar relacionado ao efeito da RAA nessas amostras, onde seus produtos preenchem a microestrutura e proporcionam fissuras que podem diminuir a resistência mecânica.

Agora ao analisar as argamassas que possuem metacaulim substituindo o cimento Portland, também é observado que a absorção das argamassas do agregado A é maior quando comparada com as amostras do agregado B. Entretanto, ao invés de apresentar reduções nas resistências a compressão axial como nas amostras de referência, foram observados ganhos de resistência nas argamassas do agregado B com metacaulim comparadas com as argamassas do agregado A com a mesma adição. O que pode ser resultado da formação de produtos que complementaram a microestrutura das argamassas de forma eficiente, pois resultaram em ganhos de resistência mecânica.

Esse comportamento aparentemente representa que as fases reativas dos agregados se incorporam nos produtos obtidos na microestrutura das argamassas com uso das adições base de metacaulim. Essa interação entre a sílica dissolvida dos agregados e as adições na solução de poros formam produtos que podem mitigar a RAA, e incrementar as propriedades mecânicas de argamassas e concretos.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A caracterização dos produtos formados na microestrutura das argamassas se deu através de duas principais técnicas já mencionadas anteriormente: a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia por energia dispersiva (EDS). De modo geral ressalta-se que as imagens obtidas no procedimento foram conclusivas, e contribuíram para a análise dos demais resultados. A Figura 23 apresenta uma imagem obtida da microscopia de cada traço referente ao agregado em questão.

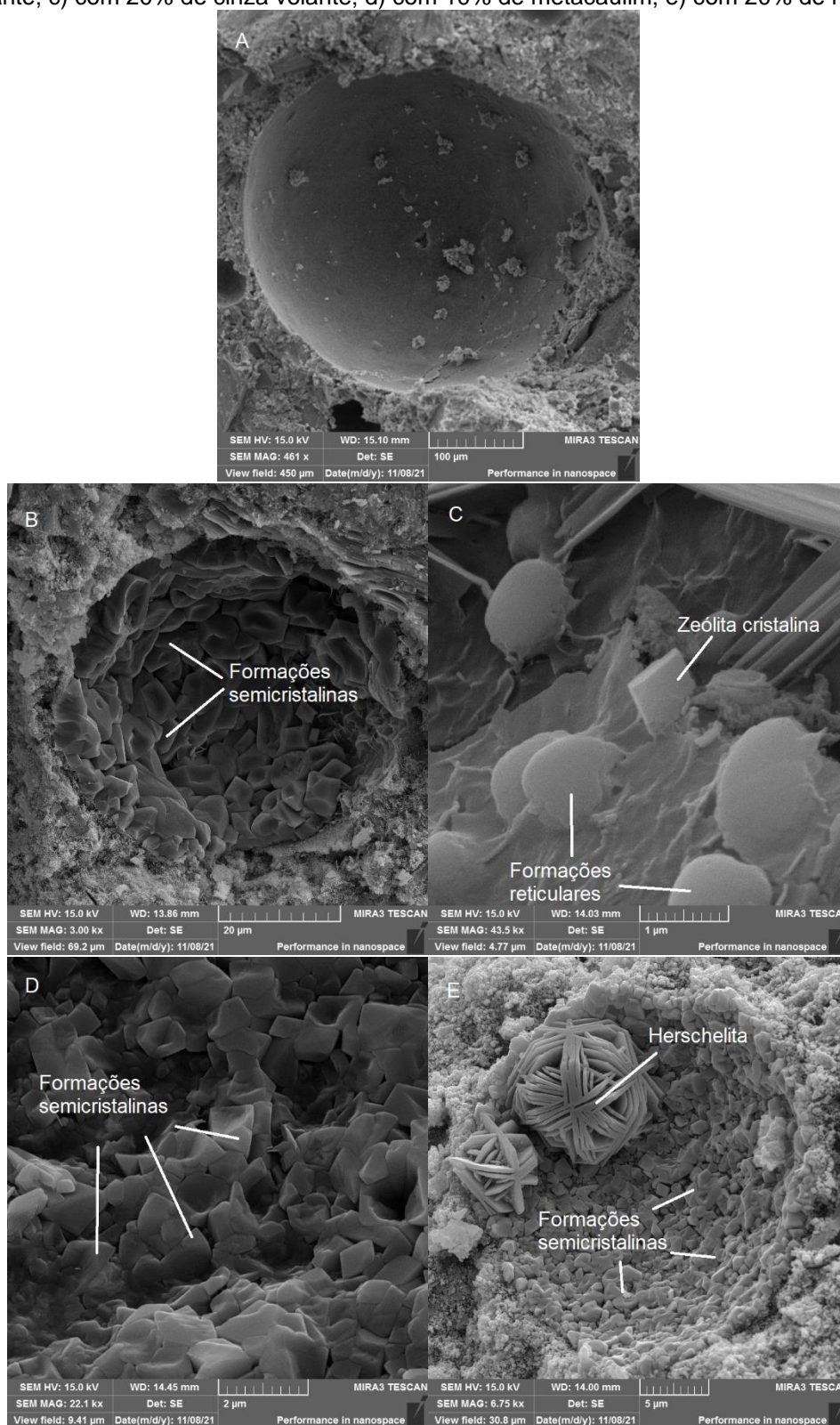
A Figura 23a) demonstra um poro da argamassa de referência que não possui nenhum indício de gel característico da RAA. Além do poro demonstrado, também foram encontrados agregados sãos, sem demonstrar qualquer indício de dissolução devido a alcalinidade do meio. Isso é coerente com os demais resultados observados para a argamassa do agregado e corrobora o fato deste se mostrar não reativa para o processo de degradação estudado.

Já a Figura 23b) e a Figura 23c) são referentes às argamassas com substituição do cimento Portland por cinza volante em 10% e 20% respectivamente. Em ambas as microestruturas foram identificadas fases semelhantes a materiais precursores que passaram pela ativação alcalina, indicando o potencial reativo da cinza volante para produzir geopolímeros.

Na Figura 23b) são observadas depósitos de material nas paredes dos poros, que se assemelham a formações intermediárias de zeólitas devido seu baixo grau de cristalinidade. Zeólitas cristalinas apresentam estrutura cúbica (ZHANG; MACKENZIE; BROWN, 2009), enquanto que os produtos observados apresentam arestas e vértices, porém com geometria desordenada. Isso pode indicar que a cinza volante passou pela ativação alcalina na solução de poros, mas não teve uma consolidação ordenada a ponto de formar produtos com elevado grau de cristalização.

A Figura 23c) demonstra formações reticulares dentro dos poros das argamassas. Król *et al.* (2019) encontraram estruturas similares em seu estudo, concomitantemente com formações cristalinas de zeólitas. Nesse trabalho, os autores indicam que uma baixa cristalinidade é reflexo de alcalinidade em excesso na solução ativadora. Como todas amostras foram submetidas a cura térmica em solução de NaOH, a infinidade de álcalis disponibilizada pelo meio pode ter influenciado negativamente na cristalização dos produtos.

Figura 23 - Microscopias das argamassas do agregado A nos traços: a) Referência; b) Com 10% de cinza volante; c) com 20% de cinza volante; d) com 10% de metacaulim; e) com 20% de metacaulim.



Fonte: O autor.

As Figura 23d) e Figura 23e) representam as microestruturas das argamassas ainda do agregado A mas com substituição do aglomerante por metacaulim, em 10%

e 20% das quantidades de cimento. Nessas imagens é evidente a influência que a adição proporcionou nos produtos formados, sendo visível fases que se assemelham a geopolímeros nos poros. É de se ressaltar que apesar da diferença de qualidade entre o metacaulim e a cinza volante, os produtos identificados se mostram relativamente similares.

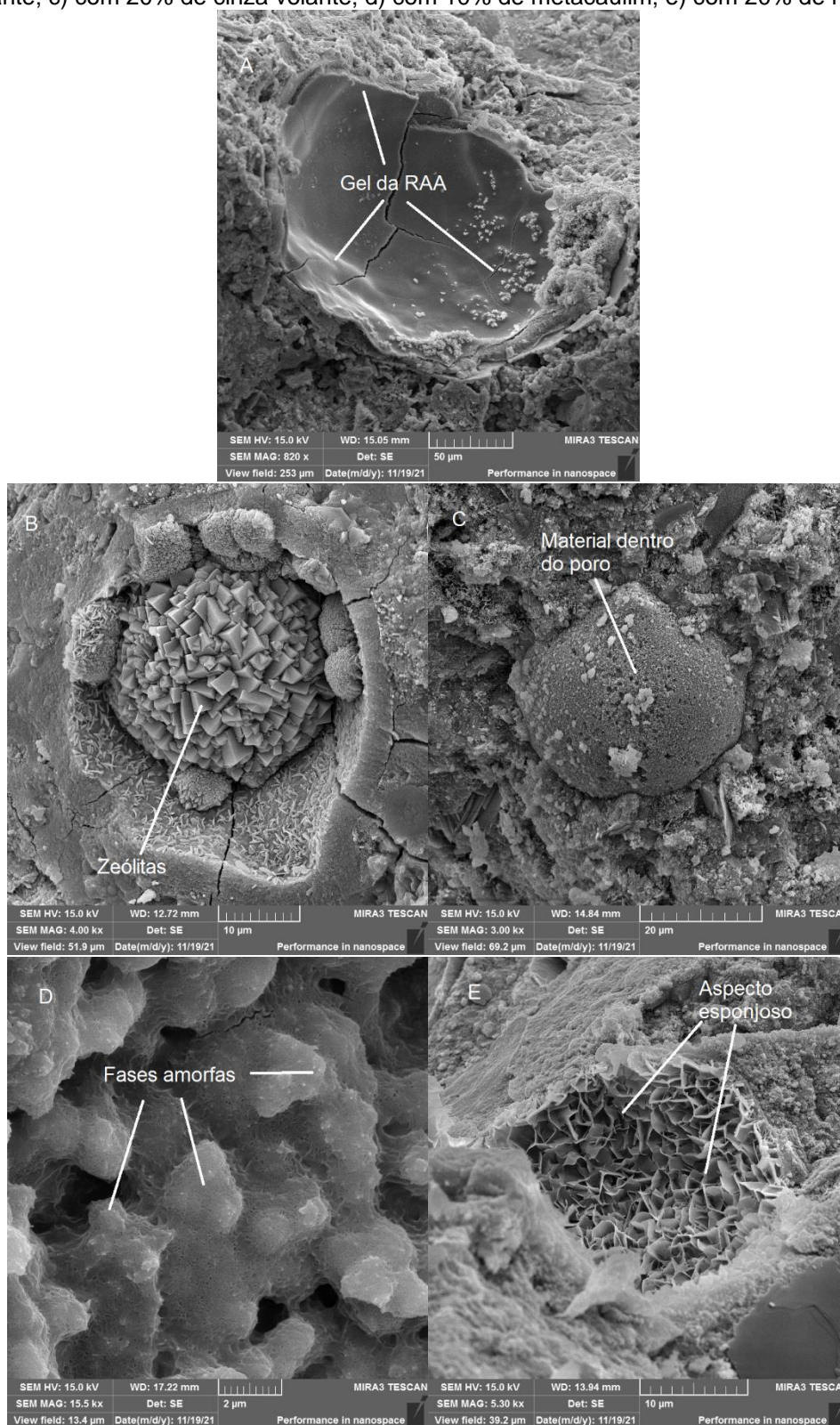
A Figura 23d) em especial demonstra formações um tanto similares às encontradas na Figura 23b), e que provavelmente representam a formação não cristalina de zeólitas. Isso indica que tanto a cinza volante quanto o metacaulim são capazes de formar geopolímeros na microestrutura das argamassas. Isso indica que a classificação de material pozolânico com base na composição química da NBR 12653 (ABNT, 2014) provavelmente não se aplica para precursores de geopolímeros.

Já na Figura 23e) além de ser visível as fases semicristalinas similares a zeólitas parcialmente cristalizadas preenchendo os poros, também foi encontrado em abundância cristais semelhantes a placas hexagonais agrupadas. Esse tipo de estrutura é conhecida como herschelita ou Na-chabazita, sendo esta formação uma fase cristalina análoga a zeólitas (DUXSON *et al.*, 2007). Khale e Chaudhary (2007) indicam que esse tipo de estrutura cristalina pode ocorrer em sistemas compostos de C-S-H e aluminossilicatos álcali ativados, sendo este um produto geopolimérico.

Em seguida foram feitas as microscopias das argamassas com o agregado B e seus traços contendo cinza volante e metacaulim. As imagens obtidas para as amostras preparadas dessas argamassas, como as referentes ao do agregado A, foram conclusivas e coerentes com os resultados apresentados anteriormente. É de importância ressaltar que as amostras do agregado B não possuíam poros evidentes para analisar durante o procedimento. Isso provavelmente é indicativo de que eles foram preenchidos ou por produtos da RAA, ou produtos das reações das adições utilizadas. A Figura 24 apresenta os resultados obtidos para tais procedimentos.

A Figura 24a) do traço de referência contém a imagem de um poro preenchido com os produtos característicos da reação álcali-agregado. Esses materiais se encontram com o aspecto gretado nas paredes do poro, formando uma camada de gel silico-alcálico. Resultado o qual já era esperado para o agregado em questão, tendo em vista suas expansões lineares no ensaio acelerado (Figura 19) e a presença de filossilicatos na sua composição cristalográfica (HASPARYK, 2005).

Figura 24 - Microscopias das argamassas do agregado B nos traços: a) Referência; b) Com 10% de cinza volante; c) com 20% de cinza volante; d) com 10% de metacaulim; e) com 20% de metacaulim.



Fonte: O autor.

Agora referente as Figura 24b) e Figura 24c) que representam a microestrutura das argamassas com o agregado reativo B, e substituição do cimento

Portland em teores de 10% e 20% respectivamente. Nestas amostras foi possível identificar fases semelhantes a zeólitas cristalinas e outros materiais preenchendo a microestrutura, isso em ambas as amostras ensaiadas.

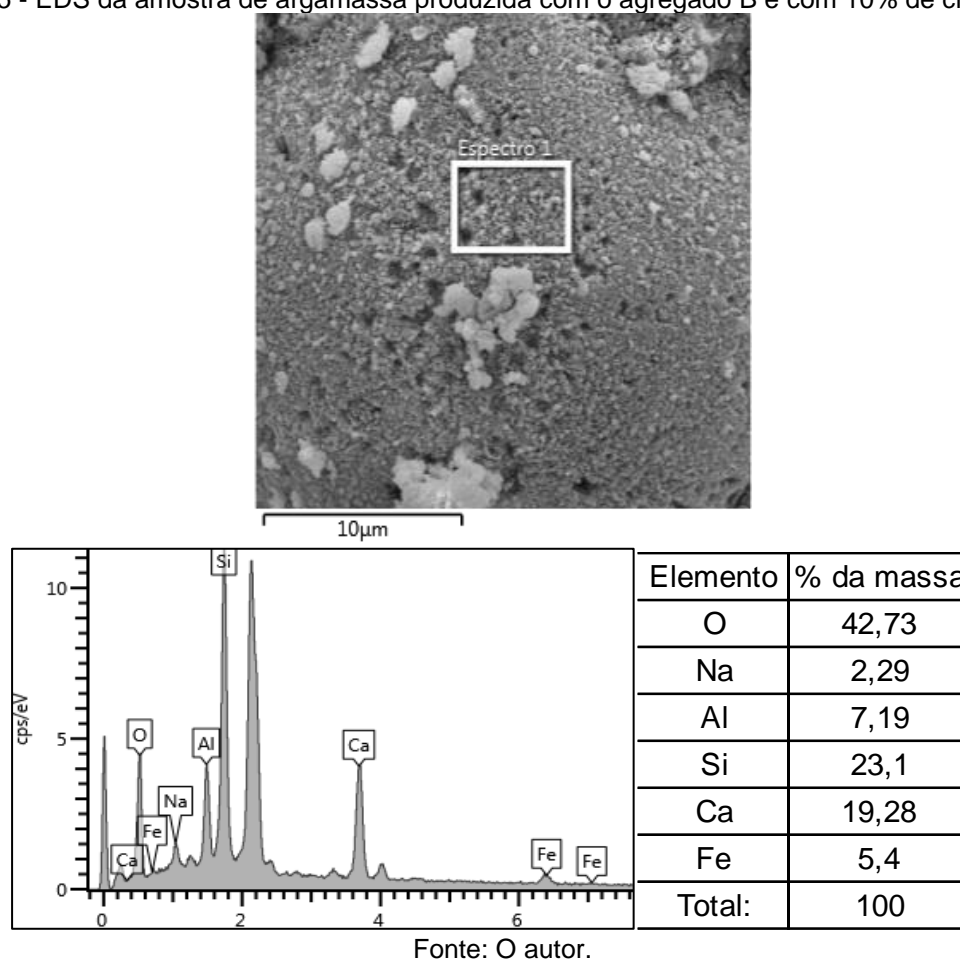
Na Figura 24b) com 10% de cinza volante foi evidente a presença de cristais cúbicos no interior dos poros. Essas estruturas são muito similares às apresentadas em trabalhos que obtiveram zeólitas cristalinas, pela ativação alcalina de materiais precursores formando geopolímeros (KRÓL; MOZGAWA, 2019; ZHANG; MACKENZIE; BROWN, 2009). Esse resultado é um forte indicativo de que a cinza volante passou pela ativação alcalina como o esperado, e pode formar zeólitas cristalinas na microestrutura das argamassas.

Já o observado na Figura 24c) é um pouco diferente, onde foram encontrados pouquíssimos poros sem estar preenchidos como o demonstrado na imagem. Visualmente não foi possível identificar o material formado dentro do poro ilustrado, porém foi possível realizar um EDS desse material para obter uma aproximação de sua composição química, auxiliando sua caracterização.

A Figura 25 apresenta os resultados obtidos referentes a espectroscopia de energia dispersiva para a amostra ensaiada em questão. O EDS na Figura 25 indica que o produto analisado possui composição química a base de principalmente silício, cálcio, alumínio, oxigênio e sódio. Todos esses átomos são materiais que podem estar presentes na composição química de geopolímeros, quando se é utilizado precursores a base de Si + Ca ou quando há cálcio presente na solução ativadora (LI, C.; SUN; LI, 2010; MAHMOODI *et al.*, 2021).

Como não foi utilizado tal adição nas argamassas, uma hipótese que pode ser formulada para a formação de tal produto é que a cinza volante sofreu a ativação alcalina na microestrutura da argamassa. Entretanto, ao invés de incorporar somente os álcalis Na⁺ na estrutura do geopolímero, a cinza interagiu também com o cátion Ca²⁺ oriundo do processo de hidratação do cimento Portland na solução de poros. Isso acarretou na formação de um gel do tipo aluminossilicato de cálcio hidratado (C – A – S – H) ao invés de um geopolímero a base de álcali monovalente (KAPELUSZNA *et al.*, 2017).

Figura 25 - EDS da amostra de argamassa produzida com o agregado B e com 10% de cinza volante.



Passando agora para as Figura 25d) e Figura 25e), elas mostram a microestrutura das argamassas com o agregado B e metacaulim entre 10% e 20%. Os produtos identificados apresentam grande variabilidade entre eles, e variabilidade quando comparados com os encontrados nas demais microscopias. Isso representa a capacidade do agregado reativo para a RAA em alterar os produtos formados quando do uso dessas do metacaulim em argamassas de cimento Portland.

Como na Figura 25d), não foi observado nenhuma formação cristalina semelhante a zeólitas na microestrutura. Entretanto, na literatura já foram encontradas fases semelhantes, as quais foram relacionadas a geopolímeros com baixíssimo grau de cristalização (KRÓL *et al.*, 2019; SARKAR; DANA; DAS, 2015). Nesse caso, os mecanismos de geopolimerização provavelmente incorporaram as fases reativas dos agregados que se dissolveram, para então produzir materiais de morfologia diferente do que os encontrados nas argamassas do agregado A.

Algo semelhante foi observado na Figura 25e), onde a sílica reativa dos agregados provavelmente interferiu nos produtos formados novamente. Porém, como

a quantidade de metacaulim nesse traço era maior, os geopolímeros formados apresentaram um aspecto esponjoso (SANCHINDAPONG *et al.*, 2020). Ressalta-se que o padrão de cristalização ilustrado na imagem em questão foi observado na maioria dos poros da amostra ensaiada.

As microscopias e espectroscopia permitiram caracterizar os produtos formados pelo uso da cinza volante e do metacaulim nas argamassas de cimento Portland. O uso dessas adições proporcionou a formação de geopolímeros na microestrutura das argamassas, indicando que a adequação da composição química da cinza volante foi eficaz para produção desses produtos.

4.4 DISCUSSÕES

De modo geral foi observado que o uso de metacaulim e cinza volante em argamassas de cimento Portland e agregados reativos é benéfico para as suas propriedades químicas, mecânicas e físicas. E isso foi observado para ambas as adições, mesmo com a baixa atividade pozolânica da cinza volante caracterizada na Figura 12 e na Figura 14.

O que explica esse resultado muito provavelmente é o fato de sua composição química ter sido adequada com o uso de hidróxido de alumínio, para um teor de Si/Al similar ao do metacaulim. Entretanto, aumentar suas quantidades de alumínio não aumentaria sua atividade pozolânica, mas sim sua capacidade em reagir e produzir geopolímeros similares aos que o metacaulim álcali ativado é capaz.

Analisando as expansões das barras de argamassa do agregado A e B (Figura 18 e Figura 19), pode-se dizer que o uso dos materiais reduziu as expansões até mesmo para o agregado não reativo A. Isso pode indicar que o metacaulim e a cinza volante podem ter garantido um efeito mitigatório da RAA nessas amostras, principalmente nas argamassas com o agregado reativo B.

Não só apresentaram capacidade de mitigação desse mecanismo de degradação, mas também apresentam potencial de complementar a microestrutura das argamassas produzidas. Isso é observado pelos teores de absorção e pelas resistências mecânicas obtidas nos corpos de prova cilíndricos (Figura 20 e Figura 21). O uso de cinza volante e metacaulim interferiram nessas propriedades das argamassas com base na reatividade do agregado utilizado.

Além de que foi identificado na microestrutura dessas argamassas produtos que podem ser relacionados a geopolímeros (Figura 23 e Figura 24), que também se mostram diferentes com base principalmente no agregado utilizado. Muito provavelmente devido às quantidades de sílica que se dissolve do agregado reativo B, e se incorpora nos produtos formados pelo uso das adições.

Todos esse fatores são indicativos que o uso de metacaulim e da cinza volante com relação Si/Al podem apresentar a capacidade de mitigar a reação álcali-agregado em argamassas de cimento Portland. Provavelmente esse efeito mitigatório é resultado da formação de produtos geopoliméricos na microestrutura dessas argamassas, interferindo nas propriedades físicas, químicas e mecânicas desses materiais cimentícios.

5 CONCLUSÕES

Ambos os materiais tiveram suas atividades pozolânicas caracterizadas, onde o metacaulim apresentou um bom índice de desempenho com cimento Portland e a cinza volante um bom índice de atividade pozolânica. Com base em suas composições químicas, o metacaulim se adequa as normas brasileiras referentes a materiais pozolânicos, enquanto a cinza volante não se mostrou dentro dos requisitos mínimos para ser considerada como material pozolânico.

Entretanto, após a adequação do seu teor entre Si/Al ela pôde ser capaz de reduzir as expansões características da RAA em argamassas, aumentar as suas resistências a compressão axial e interferir em seus teores de absorção de água. Além de produzir compostos que foram identificados como produtos de ativação alcalina em suas microestruturas. O material apresentou então um desempenho similar ao metacaulim para produção de argamassas geopoliméricas, devido a esse processo de beneficiamento.

Conclui-se então que o uso de adições pozolânicas como fontes de aluminossilicatos amorfos em argamassas de cimento Portland, produzidas com agregados reativos para a reação álcali-agregado, tem realmente potencial mitigatório. Os produtos formados pelo uso desses materiais estão relacionados a sua ativação alcalina e condensação em estruturas poliméricas a base de sílica, alumínio e álcalis, denominadas de geopolímeros, em conjunto com o efeito pozolânico para formação de C-S-H secundário.

6 REFERÊNCIAS

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS – **American Society for Testing and Materials ASTM C – 1260/07: Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method)**. Philadelphia, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NRB NM 23 Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro: ABNT, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 248 Agregados – Determinação da composição granulométrica**. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5751 Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias**. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5752 Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias**. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7211 Agregados para concreto – Especificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7214 Areia normal para ensaio de cimento – Especificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653 Materiais pozolânicos – Requisitos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15894-1 Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta Parte 1: Requisitos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16605 Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697 Cimento Portland – Cimento Portland - Requisitos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16916 Agregado miúdo – Determinação da densidade e da absorção de água**. Rio de Janeiro: ABNT, 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16972 Agregados - Determinação da massa unitária e do índice de vazios**. Rio de Janeiro: ABNT, 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16973 Agregados – Determinação do material fino que passa pela peneira de 75 µm por lavagem**. Rio de Janeiro: ABNT, 2021.

ADELIZAR, A. S. et al. ***Fly ash and bottom ash utilization as geopolymer: Correlation on compressive strength and degree of polymerization observed using FTIR***, *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/742/1/012042>.

AHN, Y.B.; JANG, J.G.; LEE, H.K. ***Mechanical properties of lightweight concrete made with coal ashes after exposure to elevated temperatures***. *Cement and Concrete Composites*, [s. l.], v. 72, p. 27–38, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.05.028>. Acesso em: 26 jun. 2020.

BONET-MARTÍNEZ, E. et al. ***Effect of olive-pine bottom ash on properties of geopolymers based on metakaolin***. *Materials*, [s. l.], v. 13, n. 4, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13040901>.

BROEKMANS, M. A. T. M. ***Deleterious reactions of aggregate with alkalis in concrete***. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* [S. l.: s. n.], 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.2138/rmg.2012.74.7>.

CAMPOS, A. et al. ***Effects of an internal sulfate attack and an alkali-aggregate reaction in a concrete dam***. *Construction and Building Materials*, [s. l.], v. 166, p. 668–683, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.180>.

CARLES-GIBERGUES, A. et al. ***A simple way to mitigate alkali-silica reaction***. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, [s. l.], v. 41, n. 1, p. 73–83, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-006-9220-y>.

CHAPPEX, T.; SCRIVENER, K. ***Alkali fixation of C–S–H in blended cement pastes and its relation to alkali silica reaction***. *Cement and Concrete Research*, [s. l.], v. 42, n. 8, p. 1049–1054, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.010>.

CHEN, H.; SOLES, J. A.; MALHOTRA, V. M. ***Investigations of supplementary cementing materials for reducing alkali-aggregate reactions***. *Cement and Concrete Composites*, [s. l.], v. 15, n. 1–2, p. 75–84, 1993. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0958-9465\(93\)90039-c](https://doi.org/10.1016/0958-9465(93)90039-c).

CHIANG, Y.; CHANG, S. W. **Bridging the gap between NMR measured mean silicate chain length and nano-scale silicate polymorphism of calcium silicate hydrates.** [S. l.: s. n.], 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106268>.

CHINDAPRASIRT, P. *et al.* **Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers.** *Waste Management*, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 539–543, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.06.023>.

CYR, M.; POUHET, R. **Resistance to alkali-aggregate reaction (AAR) of alkali-activated cement-based binders.** In: *HANDBOOK OF ALKALI-ACTIVATED CEMENTS, MORTARS AND CONCRETES*. [S. l.: s. n.], 2015. p. 397–422. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9781782422884.3.397>.

DÄHN, R. *et al.* **Application of micro X-ray diffraction to investigate the reaction products formed by the alkali-silica reaction in concrete structures.** *Cement and Concrete Research*, [s. l.], v. 79, p. 49–56, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.07.012>

DAVIDOVITS, J. **Geopolymers - Inorganic polymeric new materials.** *Journal of Thermal Analysis*, [s. l.], v. 37, n. 8, p. 1633–1656, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF01912193>.

DENT GLASSER, L. S.; KATAOKA, N. **The chemistry of “alkali-aggregate” reaction.** *Cement and Concrete Research*, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 1–9, 1981. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(81\)90003-X](https://doi.org/10.1016/0008-8846(81)90003-X).

DESCHNER, F. *et al.* **Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash.** *Cement and Concrete Research*, [s. l.], v. 42, n. 10, p. 1389–1400, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.06.009>.

DUXSON, P. *et al.* **Geopolymer technology: the current state of the art.** *Journal of Materials Science*, [s. l.], v. 42, n. 9, p. 2917–2933, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>.

DUXSON, P. *et al.* **The role of inorganic polymer technology in the development of ‘green concrete’.** *Cement and Concrete Research*, [s. l.], v. 37, n. 12, p. 1590–1597, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.018>.

GADEA, J. *et al.* **Reactividad árido-álcali en áridos empleados para hormigón.** *Materiales de construcción*, [s. l.], v. 60, n. 299, p. 69–78, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.3989/mc.2010.48708>

GAO, X. *et al.* **Characterization and application of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash and waste granite powder in alkali activated slag.** *Journal of cleaner production*, [s. l.], v. 164, p. 410–419, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.218>.

GHARZOUNI, A. *et al.* **Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, [s. l.], v. 410, p. 127–134, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.021>.

GRUBER, K. A. *et al.* **Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin.** *Cement and concrete composites*, [s. l.], v. 23, n. 6, p. 479–484, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00097-4](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00097-4)

HABERT, G.; D'ESPIROSE DE LACAILLERIE, J. B.; ROUSSEL, N. **An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: Reviewing current research trends.** *Journal of Cleaner Production*, [s. l.], v. 19, n. 11, p. 1229–1238, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.03.012>.

HANEIN, T.; GALVEZ-MARTOS, J. L.; BANNERMAN, M. N. **Carbon footprint of calcium sulfoaluminate clinker production.** *Journal of Cleaner Production*, [s. l.], v. 172, p. 2278–2287, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.183>

HASHEMI, S. S. G. *et al.* **Microstructural characterization and mechanical properties of bottom ash mortar.** *Journal of Cleaner Production*, [s. l.], v. 170, p. 797–804, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.191>.

HASPARYK, N. P. **Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, BR-RS, 2005.

HUANG, G. *et al.* **Influence of NaOH content on the alkali conversion mechanism in MSWI bottom ash alkali-activated mortars.** *Construction and Building Materials*, [s. l.], v. 248, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118582>.

HUANG, G. *et al.* **The influence of curing methods on the strength of MSWI bottom ash-based alkali-activated mortars: The role of leaching of OH⁻ and free alkali.** *Construction and Building Materials*, [s. l.], v. 186, p. 978–985, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.224>.

IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. [S. l.]: Institute of Physics Publishing, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/742/1/012042>

LIMA JUNIOR, L. C. M. de. **O uso do vidro reciclado como precursor de sistemas cimentantes geopoliméricos.** 116 f. 2016. - Universidade Estadual de Ponta Grossa, [s. l.], 2016.

KAPELUSZNA, E. *et al.* **Incorporation of Al in C-A-S-H gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis.** *Construction and Building Materials*, [s. l.], v. 155, p. 643–653, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.091>

KHALE, D.; CHAUDHARY, R. **Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review.** *Journal of Materials Science*, [s. l.], v. 42, n.

3, p. 729–746, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0401-4>. Acesso em: 28 jun. 2020.

KIM, T.; OLEK, J.; JEONG, H. G. **Alkali-silica reaction: Kinetics of chemistry of pore solution and calcium hydroxide content in cementitious system**. *Cement and Concrete Research*, [s. l.], v. 71, p. 36–45, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.017>

KONG, D. L.Y.; SANJAYAN, J. G.; SAGOE-CRENTSIL, K. **Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures**. *Cement and Concrete Research*, [s. l.], v. 37, n. 12, p. 1583–1589, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.021>.

KRÓL, M. *et al.* **ATR/FT-IR studies of zeolite formation during alkali-activation of metakaolin**. *Solid State Sciences*, [s. l.], v. 94, p. 114–119, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.06.004>

KRÓL, M.; MOZGAWA, W. **Zeolite layer on metakaolin-based support**. *Microporous and Mesoporous Materials*, [s. l.], v. 282, p. 109–113, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.03.028>.

KUENZEL, C. *et al.* **Influence of sand on the mechanical properties of metakaolin geopolymers**. *Construction and Building Materials*, [s. l.], v. 66, p. 442–446, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.058>.

LANE, D. S.; OZYILDIRIM, C. **Preventive measures for alkali-silica reactions (binary and ternary systems)**. *Cement and Concrete Research*, [s. l.], v. 29, n. 8, p. 1281–1288, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00242-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00242-7).

LI, C.; SUN, H.; LI, L. **A review: The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.020>.

LI, N. *et al.* **Some progresses in the challenges for geopolymer**. In: , 2018. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. [S. l.: s. n.], 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/431/2/022003>.

LOGESH KUMAR, M.; REVATHI, V. **Metakaolin bottom ash blend geopolymer mortar – A feasibility study**. *Construction and Building Materials*, [s. l.], v. 114, p. 1–5, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.149>.

LUUKKONEN, T. *et al.* **One-part alkali-activated materials: A review**. *Cement and Concrete Research*, [s. l.], v. 103, p. 21–34, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.001>.

MAHMOODI, O. *et al.* **Development of normal and very high strength geopolymer binders based on concrete waste at ambient environment**. *Journal of Cleaner Production*, [s. l.], v. 279, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123436>

MCLELLAN, B. C. *et al.* **Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement.** *Journal of Cleaner Production*, [s. l.], v. 19, n. 9–10, p. 1080–1090, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.02.010>.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto - estrutura, propriedades e materiais.** São Paulo: Ed. Pini, 2008.

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.

MOSER, R. D. *et al.* **Assessment of binary and ternary blends of metakaolin and class C fly ash for alkali-silica reaction mitigation in concrete.** *Cement and Concrete Research*, [s. l.], v. 40, n. 12, p. 1664–1672, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.08.006>.

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

NICOLEAU, L.; NONAT, A. **A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration.** [S. l.: s. n.], 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.04.009>.

PEREIRA, E. **Efeito da reação álcali-agregado (RAA) associada ao ataque interno por sulfato (ISA) na absorção e porosidade de compósito de matriz cimentícia.** 207 f. 2018. - Universidade Estadual de Ponta Grossa, [s. l.], 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.

POUHET, R.; CYR, M. **Alkali-silica reaction in metakaolin-based geopolymer mortar.** *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, [s. l.], v. 48, n. 3, p. 571–583, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0445-x>

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*, [s. l.], v. 17, n. 12, p. 3075–3085, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm050230i>.

PROVIS, J. L.; PALOMO, A.; SHI, C. **Advances in understanding alkali-activated materials.** [S. l.]: Elsevier Ltd, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.013>.

RAMLOCHAN, T.; THOMAS, M.; GRUBER, K. A. **Effect of metakaolin on alkali-silica reaction in concrete.** *Cement and Concrete Research*, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 339–344, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00261-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00261-6).

RYU, G. S. *et al.* **The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators.** *Construction and Building Materials*, [s. l.], v. 47, p. 409–418, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.069>.

SANCHINDAPONG, S. *et al.* **Microstructure and phase characterizations of fly ash cements by alkali activation.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, [s. l.], v. 142, n. 1, p. 167–174, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10021-5>

SARKAR, M.; DANA, K.; DAS, S. **Microstructural and phase evolution in metakaolin geopolymers with different activators and added aluminosilicate fillers.** *Journal of Molecular Structure*, [s. l.], v. 1098, p. 110–118, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.05.046>.

SHON, C. S. **Performance-based approach to evaluate alkali-silica reaction potential of aggregate and concrete using dilatometer method.** Tese de Doutorado. Texas A&M University. [s. l.], n. May, 2008.

SINGH, B. *et al.* **Geopolymer concrete: A review of some recent developments.** [S. l.]: Elsevier Ltd, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.036>

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. **Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview.** *Construction and Building Materials*, [s. l.], v. 237, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117455>.

THOMAS, M. *et al.* **Test methods for evaluating preventive measures for controlling expansion due to alkali-silica reaction in concrete.** *Cement and Concrete Research*, [s. l.], v. 36, n. 10, p. 1842–1856, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.01.014>.

TURNER, L. K.; COLLINS, F. G. **Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete.** *Construction and Building Materials*, [s. l.], v. 43, p. 125–130, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023>.

UL HAQ, E.; KUNJALUKKAL PADMANABHAN, S.; LICCIULLI, A. **Synthesis and characteristics of fly ash and bottom ash based geopolymers-A comparative study.** *Ceramics International*, [s. l.], v. 40, n. 2, p. 2965–2971, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.012>.

VALENGA, M. V. **Produção de cimentos geopoliméricos para reparo e mitigação da reação álcali-agregado em estruturas de concreto de cimento Portland –** Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2020.

WEI, J. *et al.* **Mitigating alkali-silica reaction induced concrete degradation through cement substitution by metakaolin and bentonite.** *Applied Clay Science*, [s. l.], v. 182, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105257>.

WILD, S.; KHATIB, J. M. **Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars.** *Cement and Concrete Research*, [s. l.], v. 27, n. 1, p. 137–146, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)00187-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)00187-1).

WILLIAMSON, T.; JUENGER, M. C. G. **The role of activating solution concentration on alkali-silica reaction in alkali-activated fly ash concrete.** *Cement and Concrete Research*, [s. l.], v. 83, p. 124–130, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.008>.

WONGSA, A. *et al.* **Properties of lightweight fly ash geopolymer concrete containing bottom ash as aggregates.** *Construction and Building Materials*, [s. l.], v. 111, p. 637–643, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.135>.

WONGSA, A. *et al.* **Use of municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash in high calcium fly ash geopolymer matrix.** *Journal of Cleaner Production*, [s. l.], v. 148, p. 49–59, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.147>.

WULANDARI, K. D. *et al.* **Effect of microbes addition on the properties and surface morphology of fly ash-based geopolymer paste.** *Journal of Building Engineering*, [s. l.], v. 33, n. June 2020, p. 101596, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.101596>.

ZEIDAN, M.; SAID, A. M. **Effect of colloidal nano-silica on alkali-silica mitigation.** *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 126–138, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/21650373.2016.1191387>.

ZHANG, B.; MACKENZIE, K. J.D.; BROWN, I. W.M. **Crystalline phase formation in metakaolinite geopolymers activated with NaOH and sodium silicate.** *Journal of Materials Science*, [s. l.], v. 44, n. 17, p. 4668–4676, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3715-1>.