

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE ENGENHARIA, CIÊNCIAS AGRÁRIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL

BRUNA SVIECH DE QUEIROZ

ESTUDO DA VIABILIDADE DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO METACALIM POR
AGREGADOS MINERAIS PULVERIZADOS ATUANDO COMO PRECURSORES
EM GEOPOLÍMEROS

PONTA GROSSA

2023

BRUNA SVIECH DE QUEIROZ

ESTUDO DA VIABILIDADE DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO METACALIM POR
AGREGADOS MINERAIS PULVERIZADOS ATUANDO COMO PRECURSORES
EM GEOPOLÍMEROS

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

Orientador: Prof. Me. Elias Pereira.

PONTA GROSSA

2023

BRUNA SVIECH DE QUEIROZ

ESTUDO DA VIABILIDADE DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO METACALIM POR
AGREGADOS MINERAIS PULVERIZADOS ATUANDO COMO PRECURSORES
EM GEOPOLÍMEROS

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. Me. Elias Pereira

Departamento de Engenharia Civil – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Prof. Dra. Eloise Aparecida Langaro

Departamento de Engenharia Civil – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Eng. Matheus Villian Valenga

Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais - Universidade Estadual de Ponta Grossa

Ponta Grossa, 21 de novembro de 2023

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. MSc. Elias Pereira e ao Prof. Dr. Eduardo Pereira pela dedicação e disponibilidade da orientação deste estudo, além dos auxílios necessários durante o período de desenvolvimento deste trabalho.

Aos laboratoristas Paulo Ubirajara dos Santos e Augusto Cesar Preidum pela ajuda durante os procedimentos em laboratório. Ao mestrando Matheus Villian Valenga pelo auxílio na realização dos ensaios.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa pela disponibilidade dos laboratórios de Engenharia de Materiais, de Materiais de Construção Civil localizado no Bloco E e ao complexo C-LABMU.

RESUMO

Sabe-se que a reação álcali-agregado (RAA) é um mecanismo de degradação que ocorre em estruturas de concreto de cimento Portland. Esta desencadeia em tensões internas na peça devido a formação de um gel expansivo derivado da interação entre os álcalis presentes na pasta de cimento hidratada com a sílica reativa de alguns agregados quando em contato com umidade, resultando em fissuras e danos. Um material cimentício capaz de reduzir a RAA são os geopolímeros. Atualmente, existem diversas formulações e metodologias para obtenção de geopolímeros, sendo que uma das formas mais simples de obtenção é pela reação entre aluminossilicatos amorfs, como o metacaulim e as cinzas volantes, em soluções a base de silicatos e hidróxidos alcalinos. Desta forma, este trabalho tem como objetivo a análise da utilização de agregados naturais como precursores em geopolímeros a fim de observar suas interações com o sistema alcalino proposto. O uso desses materiais poderá afetar as propriedades físicas e mecânicas do compósito, tais quais as fases morfológicas da sua microestrutura. Para isso, foram utilizados metacaulim e dois agregados pulverizados, sendo estes caracterizados por fluorescência de raio X (FRX) e difração de raio X (DRX). Para a produção dos corpos de prova, os agregados substituíram o metacaulim em volume nas proporções de 12,5%, 25%, 37,7% e 50%. Os corpos de prova foram submetidos aos ensaios de resistência à compressão diametral e axial aos 7 e 28 dias de cura. Além disso, foram determinadas a absorção de água e amostras foram desenvolvidas para análise de microscopia eletrônica de varredura com intuito de investigar suas microestruturas, além do ensaio de massa específica para os precursores. Foram realizados ensaios de DRX das amostras para identificar as fases cristalinas assim como foi utilizado espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS) para análises quali-quantitativas dos produtos formados, através do ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos indicam uma redução da resistência mecânica dos geopolímeros com o uso dos agregados como precursores, sendo a principal hipótese a de a reatividade do agregado não ser suficiente.

Palavras-chave: geopolímeros, reação álcali-agregado, agregados minerais.

ABSTRACT

It is known that the alkali-aggregate reaction (AAR) is a degradation mechanism that occurs in Portland cement concrete structures. It triggers internal stresses in the piece due to the formation of an expansive gel derived from the interaction between the alkalis present in the hydrated cement paste with the reactive silica in the aggregates when in contact with moisture, resulting in cracks and damage. As an alternative to mitigate the reaction, there are geopolymers. Currently, there are several formulations and methodologies for obtaining geopolymers, and one of the simplest ways to obtain them is through the reaction between amorphous aluminosilicates, such as metakaolin and fly ash, in solutions based on silicates and alkaline hydroxides. Therefore, this work aims to analyze the use of natural aggregates as precursors in geopolymers in order to observe their interactions with the proposed alkaline system. The use of these materials may affect the physical and mechanical properties of the composite, such as the morphological phases of its microstructure. For this, metakaolin and two pulverized aggregates were used, which were characterized by X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD). For the production of the specimens, the aggregates replaced metakaolin in volume in the proportions of 12.5%, 25%, 37.7% and 50%. The specimens were subjected to diametral and axial compression resistance tests at 7 and 28 days of curing. Furthermore, their specific mass, water absorption were determined and samples were developed for scanning electron microscopy analysis in order to investigate their microstructures. XRD tests will be carried out on the samples to identify the crystalline phases, as well as electron dispersion spectroscopy (EDS) will be used for qualitative and quantitative analyzes of the products formed, through the scanning electron microscopy (SEM) test. The results obtained indicate a reduction in the mechanical resistance of geopolymers with the use of aggregates as precursors, the main hypothesis being that the reactivity of the aggregate is not sufficient.

Keywords: geopolymers, alkali-aggregate reaction, mineral aggregates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de um geopolímero.....	13
Figura 2 - Gel característico da RAA em poro presente na matriz cimentícia próximo a interface do agregado e pasta.....	18
Figura 3 - Fissuras causadas pela RAA.....	19
Figura 4 - Reação álcali-agregado.....	20
Figura 5 - Etapas da reação álcali-carbonato.....	21
Figura 6 - Etapas da reação álcali-sílica.....	22
Figura 7 - Agregado antes e depois da RAS.....	23
Figura 8 - Esquemas bidimensionais da estrutura de sílica cristalina (a) e sílica amorfa (b).....	24
Figura 9 - Ruptura das ligações do grupo siloxano pelo pH elevado.....	24
Figura 10 - Neutralização das ligações do grupo silanol pelas hidroxilas.....	25
Figura 11 - Ruptura das ligações do grupo siloxanos pelas hidroxilas.....	26
Figura 12 - Estrutura do gel.....	26
Figura 13 - Troca de íons alcalinos por cálcio e formação de gel não expansivo de cal-álcali-sílica.....	27
Figura 14 - Distribuição dos íons alcalinos na borda de reação.....	28
Figura 15 - Representação esquemática dos polissialatos.....	30
Figura 16 - Reação de formação de geopolímeros.....	31
Figura 17 - Arranjo estrutural do Na-Poli(sialato) e Zeólita A.....	33
Figura 18 - Estrutura tetraédrica do sialato (Si-O-Al-O).....	34
Figura 19 - Aplicações dos geopolímeros em relação a proporção Si/Al.....	35
Figura 20 - Eflorescência de pastas geopolímeros endurecidas em contato com água a uma profundidade em torno de 1 mm.....	38
Figura 21 - Deterioração pela formação de eflorescências em amostras de geopolímeros à base de NaOH.....	38
Figura 22 - Expansão de argamassas com cimento Portland e metacaulim álcali-ativado.....	39
Figura 23 - Expansão das barras de argamassas geopoliméricas e de cimento Portland.....	40
Figura 24 - Planejamento experimental.....	42
Figura 25 - Agregado A.....	43

Figura 26 - Agregado B.....	44
Figura 27 - Moldagem.....	48
Figura 28 - Corpos de prova geopoliméricos.....	49
Figura 29 - Amostra para ensaio de MEV.....	50
Figura 30 - DRX metacaulim.....	52
Figura 31 - DRX agregado A.....	53
Figura 32 - DRX agregado B.....	53
Figura 33 - Resistência mecânica geopolímeros 12M e 16M à 60 °C (7 dias).....	54
Figura 34 – Resistência à compressão dos geopolímeros à 60 °C.....	55
Figura 35 - Resistência à tração dos geopolímeros à 60 °C.....	55
Figura 36 - Resistência à compressão dos geopolímeros à 80 °C.....	56
Figura 37 - Resistência à tração dos geopolímeros à 80 °C.....	56
Figura 38 - Ensaio de absorção dos corpos de prova de 60 °C.....	57
Figura 39 - Ensaio de absorção dos corpos de prova de 80 °C.....	58
Figura 40 - MEV metacaulim.....	59
Figura 41 - DRX geopolímero MK12 60 °C (7 dias).....	60
Figura 42 - DRX geopolímero MK-A 87,5% 60 °C (7 dias).....	60
Figura 43 - DRX geopolímero MK-B 87,5% 60 °C (7 dias).....	61
Figura 44 - DRX geopolímero MK-A 75% 60 °C (7 dias).....	61
Figura 45 - DRX geopolímero MK-B 75% 60 °C (7 dias).....	62
Figura 46 - DRX geopolímero MK-A 62,5% 60 °C (7 dias).....	62
Figura 47 - DRX geopolímero MK-B 62,5% 60 °C (7 dias).....	63
Figura 48 - DRX geopolímero MK-A 50% 60 °C (7 dias).....	63
Figura 49 - DRX geopolímero MK-B 50% 60 °C (7 dias).....	64
Figura 50 - DRX geopolímero MK12 60 °C (28 dias).....	64
Figura 51 - DRX geopolímero MK-A 87,5% 60 °C (28 dias).....	65
Figura 52 - DRX geopolímero MK-B 87,5% 60 °C (28 dias).....	65
Figura 53 - DRX geopolímero MK-A 75% 60 °C (28 dias).....	66
Figura 54 - DRX geopolímero MK-B 75% 60 °C (28 dias).....	66
Figura 55 - DRX geopolímero MK-A 62,5% 60 °C (28 dias).....	67
Figura 56 - DRX geopolímero MK-B 62,5% 60 °C (28 dias).....	67
Figura 57 - DRX geopolímero MK-A 50% 60 °C (28 dias).....	68
Figura 58 - DRX geopolímero MK-B 50% 60 °C (28 dias).....	68
Figura 59 - DRX geopolímero MK12 80 °C (7 dias).....	70

Figura 60 - DRX geopolímero MK-A 87,5% 80 °C (7 días).....	70
Figura 61 - DRX geopolímero MK-B 87,5% 80 °C (7 días).....	71
Figura 62 - DRX geopolímero MK-A 75% 80 °C (7 días).....	71
Figura 63 - DRX geopolímero MK-B 75% 80 °C (7 días).....	72
Figura 64 - DRX geopolímero MK-A 62,5% 80 °C (7 días).....	72
Figura 65 - DRX geopolímero MK-B 62,5% 80 °C (7 días).....	73
Figura 66 - DRX geopolímero MK-A 50% 80 °C (7 días).....	73
Figura 67 – DRX geopolímero MK-B 50% 80 °C (7 días).....	74
Figura 68 – DRX geopolímero MK12 80 °C (28 días).....	74
Figura 69 - DRX geopolímero MK-A 87,5% 80 °C (28 días).....	75
Figura 70 - DRX geopolímero MK-B 87,5% 80 °C (28 días).....	75
Figura 71 - DRX geopolímero MK-A 75% 80 °C (28 días).....	76
Figura 72 - DRX geopolímero MK-B 75% 80 °C (28 días).....	76
Figura 73 - DRX geopolímero MK-A 62,5% 80 °C (28 días).....	77
Figura 74 - DRX geopolímero MK-B 62,5% 80 °C (28 días).....	77
Figura 75 - DRX geopolímero MK-A 50% 80 °C (28 días).....	78
Figura 76 - DRX geopolímero MK-B 50% 80 °C (28 días).....	78
Figura 77 - MEV geopolímero MK12 60 °C (7 días).	80
Figura 78 - EDS geopolímero MK12 60°C (7 días), (a) Espectro 1 (b) Espectro 2....	80
Figura 79 - MEV geopolímero MK16 60 °C (7 días).	81
Figura 80 - EDS geopolímero MK16 60°C (7 días).....	82
Figura 81 - MEV geopolímero MK-A 87,5% 60 °C (7 días).....	82
Figura 82 - MEV geopolímero MK-B 87,5% 60 °C (7 días).....	83
Figura 83 - MEV geopolímero MK-A 75% 60 °C (7 días).....	83
Figura 84 - MEV geopolímero MK-B 75% 60 °C (7 días), (a) Agregado (b) Zeólitas.	84
Figura 85 - MEV geopolímero MK-A 62,5% 60 °C (7 días).....	85
Figura 86 - MEV geopolímero MK-B 62,5% 60 °C (7 días).....	86
Figura 87 - MEV geopolímero MK-A 50% 60 °C (7 días).....	86
Figura 88 – MEV geopolímero MK-B 50% 60 °C (7 días).....	87
Figura 89 – EDS geopolímero MK-B 50% 60 °C (7 días).	87
Figura 90 – MEV geopolímero MK12 60 °C (28 días).	88
Figura 91 – MEV geopolímero MK-A 87,5% 60 °C (28 días).....	89
Figura 92 – MEV geopolímero MK-B 87,5% 60 °C (28 días).....	89
Figura 93 – MEV geopolímero MK-A 75% 60 °C (28 días), (a) Matriz (b) Poro.....	90

Figura 94 – MEV geopolímero MK-B 75% 60 °C (28 dias).....	90
Figura 95 – MEV geopolímero MK-B 87,5% 80 °C (7 dias).....	91
Figura 96 – EDS geopolímero MK-B 87,5% 80 °C (7 dias).	92
Figura 97 – MEV geopolímero MK-B 75% 80 °C (7 dias).....	92
Figura 98 – MEV geopolímero MK-B 62,5% 80°C (7 dias).....	93
Figura 99 – MEV geopolímero MK-B 50% 80°C (7 dias).....	94
Figura 100 – MEV geopolímero MK12 80°C (28 dias).	95
Figura 101 – MEV geopolímero MK-A 87,5% 80°C (28 dias).....	95
Figura 102 – EDS geopolímero MK-A 87,5% 80 °C (28 dias).	96
Figura 103 – MEV geopolímero MK-B 87,5% 80 °C (28 dias).....	96
Figura 104 – MEV geopolímero MK-A 75% 80 °C (28 dias).....	97
Figura 105 - MEV geopolímero MK-B 75% 80 °C (28 dias).....	98
Figura 106 - MEV geopolímero MK-A 62,5% 80 °C (28 dias).....	98
Figura 107 - MEV geopolímero MK-B 62,5% 80 °C (28 dias).....	99
Figura 108 - MEV geopolímero MK-A 50% 80 °C (28 dias).....	99
Figura 109 - MEV geopolímero MK-B 50% 80 °C (28 dias).....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proporções dos mols dos óxidos da mistura dos materiais constituintes.	36
Tabela 2 - Composição química dos materiais (%).	45
Tabela 3 - Traço de geopolímero.	46
Tabela 4 - Relações para traço de geopolímero.	46
Tabela 5 - Teste de Tukey (argamassas geopoliméricas).	46
Tabela 6 - Composições geopolímeros de agregados minerais pulverizados.	48
Tabela 7 - Resultados massa específica.	54

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS	14
1.1.1	Objetivo geral	14
1.1.2	Objetivos específicos	14
1.2	JUSTIFICATIVA	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	17
2.1.1	Reação Álcali-Carbonato	20
2.1.2	Reação Álcali-Sílica e Álcali-Silicato	21
2.2	GEOPOLÍMERO.....	28
2.2.1	Precusores e ativadores	35
2.3	REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO EM GEOPOLÍMEROS.....	38
3	METODOLOGIA	42
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	42
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	44
3.3	TRAÇO E PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	45
3.4	CARACTERIZAÇÃO FINAL DO PRODUTO	49
4	RESULTADOS	52
4.1	RESULTADOS - ETAPA 1	52
4.2	RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	54
4.3	ABSORÇÃO	57
4.4	DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX).....	59
4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ELÉTRONS (EDS).....	79
5	CONCLUSÃO	101

1 INTRODUÇÃO

O setor da construção civil é responsável por grande impacto ambiental, sendo o cimento Portland um dos materiais mais utilizados neste ramo (AZEVEDO; STRECKER; LOMBARDI, 2018; MEHTA; MONTEIRO, 2008). Sabe-se que o concreto de cimento Portland apresenta como um das vantagens seu fácil manuseio, além de haver maior quantidade de mão de obra quando comparado a outros elementos para construção (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Todavia, o cimento por si só é causador de cerca de 8% do dióxido de carbono (CO₂) liberado na atmosfera, o qual é gerado durante a produção do clínquer, sua principal matéria-prima (BONET-MARTÍNEZ *et al.*, 2020; RODGERS, 2018). Além disso, as estruturas de concreto de cimento Portland também estão sujeitas a mecanismos de degradação, os quais podem reduzir sua vida útil, sendo uma das principais causas de degradação química a reação álcali-agregado (RAA) (THOMAS; FOURNIER; FOLLIARD, 2013; TIAN *et al.*, 2017).

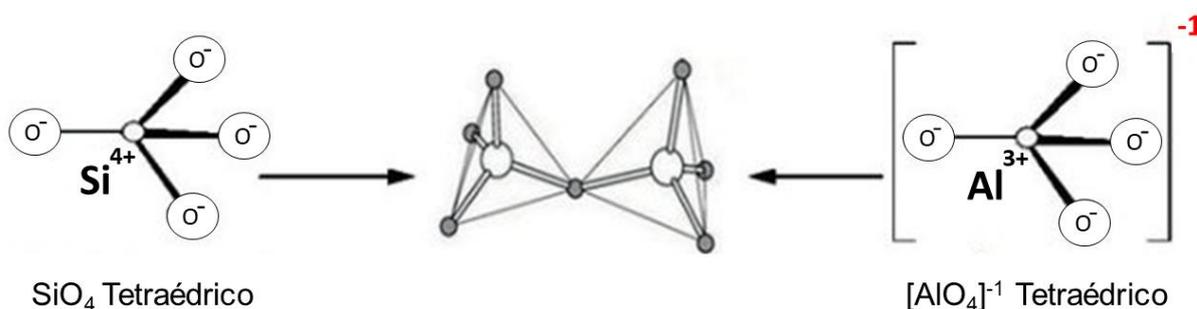
A RAA (reação álcali-agregado) é definida como a degradação dos produtos à base de cimento Portland decorrente da interação dos álcalis encontrados na pasta de cimento hidratado dissolvidos nos poros de concreto com fases reativas dos minerais presentes em alguns agregados (POOLE, 1992; RAJABIPOUR *et al.*, 2015). Quando esta reação ocorre, forma-se um gel na interface entre o agregado e a pasta, também podendo ocorrer dentro do próprio agregado, inicialmente higroscópico, ou seja, é capaz de absorver água presente no ambiente, e com baixo peso molecular, resultando em expansões no concreto (MIZUMOTO, 2009; POOLE, 1992; RAJABIPOUR *et al.*, 2015).

Buscando alternativas para a redução da incidência do processo de degradação devido a RAA, uma das possibilidades é substituir o cimento Portland na produção de compósitos cimentícios (VALENGA, 2022; VASSALO, 2013). Neste contexto, os geopolímeros podem surgir como uma possível solução quanto a utilização de agregados reativos. Isto ocorre devido estes compostos possuírem características mecânicas e químicas com similaridades ao cimento Portland hidratado, sendo alguma delas o bom desempenho mecânico, inércia química, resistência ao fogo, além de possuir baixo calor de hidratação (BONET-MARTÍNEZ *et al.*, 2020).

Os geopolímeros também são considerados materiais de menor impacto ambiental, pois para a sua produção é liberada uma quantidade inferior de CO_2 quando comparada à fabricação do cimento Portland convencional (MACCARINI, 2015; RODGERS, 2018; SANTOS, 2013). A sua substituição é capaz de reduzir até 75% das emissões de carbono emitidas para a produção dos concretos (BONET-MARTÍNEZ *et al.*, 2020).

Os geopolímeros são conhecidos como aluminossilicatos amorfos, podendo ser obtidos através de soluções alcalinas, usualmente à base de potássio ou sódio, e materiais cimentícios, onde a relação entre os reagentes utilizados no traço é diretamente ligado à aplicação do produto final (VASSALO, 2013). O compósito é obtido a partir da dissolução dos aluminossilicatos amorfos presentes nos precursores, onde são reorganizados em uma estrutura tridimensional de unidade de sílica e alumínio em coordenação tetraédrica (KRÓL *et al.*, 2019), conforme Figura 1.

Figura 1 - Estrutura de um geopolímero.



Fonte: Adaptado de Top; Vapur (2020)

Existem diversos materiais precursores que podem ser utilizados para a produção geopolímeros, como a cinza volante e o metacaulim, devido apresentarem altas quantidades de aluminossilicatos com elevado grau de amorficidade (KONG; SANJAYAN; SAGOE-CRENTSIL, 2007). Todavia, fases mineralógicas presentes em agregados também apresentam aluminossilicatos, os quais podem participar do processo de geopolimerização, tendo como exemplo a mica (ARNOULT *et al.*, 2019) ou feldspatos alcalinos (TIAN *et al.*, 2017). Isso indica a possibilidade de agregados minerais serem utilizados como precursores de geopolímeros, conforme sua composição química e mineralógica.

Além do mais, os agregados potencialmente reativos possuem fases amorfas, ou seja, fases em que sua estrutura é desordenada, as quais são possivelmente responsáveis por viabilizar o uso destes como precursores em geopolímeros (LIMA, 2022; VALENGA, 2022; WEI *et al.*, 2019). Isto ocorre devido ao produto das reações de geopolimerização apresentar alguns indícios de possível potencial de mitigação da RAA, sendo eles quando a sílica reativa e os álcalis utilizados para a formação do gel expansivo da RAA são consumidos. Este fato desencadeia na possibilidade da utilização desses materiais para formação de polímeros inorgânicos em grandes cadeias, complementando a microestrutura do concreto (LIMA, 2022; VALENGA, 2022).

Portanto, existe a possibilidade de que os agregados reativos possam ser utilizados no desenvolvimento de geopolímeros devido a presença de silicatos reativos em sua composição (LIMA, 2022). Isto também proporcionaria a redução do custo do compósito em decorrência da diminuição do uso de precursores com maior valor como o metacaulim, material que se torna caro devido ao alto consumo de energia para sua fabricação, por conta das altas temperaturas durante o processo de calcinação (BORGES, 2013; DE SOUZA, 2021; ZAPARTE, 2018). Desta forma, o principal objetivo deste trabalho é a análise da substituição de metacaulim por agregados naturais, sendo um deles potencialmente reativo, como precursores em geopolímeros, visando assim a redução de custos e aumentando a eficiência do processo de fabricação geopolímeros.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a utilização de agregados naturais como precursores em geopolímeros concebidos com o uso de metacaulim, silicato de sódio e hidróxido de sódio.

1.1.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos tem-se:

- Analisar os efeitos da substituição do metacaulim por agregados pulverizados e sua contribuição para a geração de compostos geopoliméricos;
- Identificar e qualificar as alterações físico e mecânicas que o processo de ativação alcalina das fases amorfas dos agregados irão gerar nos geopolímeros produzidos;
- Qualificar as alterações microestruturais geradas pela produção de geopolímeros com precursores mistos de metacaulim e agregado reativo.

1.2 JUSTIFICATIVA

Grande impacto ambiental ocorre por conta da construção civil, tendo conhecimento que para o processo construtivo tem-se muita utilização de matéria-prima virgem e grande gasto energético (RODGERS, 2018; SANTOS, 2013). Além disso, alta liberação de CO₂ ocorre ao longo de todo o processo de desenvolvimento do concreto de cimento Portland, o qual é sujeito a algumas manifestações patológicas, dentre elas a reação álcali-agregado (BONET-MARTÍNEZ *et al.*, 2020; MACCARINI, 2015; MEHTA; MONTEIRO, 2008; RODGERS, 2018; SANTOS, 2013).

Contudo, uma alternativa para a substituição do cimento Portland, em algumas aplicações, tem-se os geopolímeros. Estes materiais possuem um menor impacto ambiental, tendo em vista que o CO₂ gerado durante todo o seu processo de produção é inferior quando comparado ao concreto convencional. Como materiais precursores dos geopolímeros, tem-se o metacaulim como um dos mais utilizados, porém de alto custo. Ademais, sabe-se que a reação de geopolimerização apresenta algumas similaridades com a RAA (MACCARINI, 2015).

O uso dos agregados resulta na disponibilização de sílica para o sistema, a qual complementariza a estrutura polimérica através da incorporação dos produtos da policondensação. Sua utilização nos geopolímeros seria capaz de resultar na melhora da durabilidade das estruturas de concreto de cimento Portland e também no seu desempenho mecânico (LIMA, 2022; VALENGA, 2022).

Desta forma, este trabalho estudou como o agregado se comporta como precursor em geopolímeros em diferentes proporções de composições. A possibilidade desta utilização pode resultar na redução dos custos de produção deste

tipo de compósito, além de auxiliar a implementação do seu uso no mercado, sabendo que o valor do metacaulim é significativamente elevado, além de ser dificilmente encontrado em diversas regiões do Brasil para comercialização.

Sendo assim, ao substituir parte do precursor por agregado pulverizado, terá como consequências reduções do impacto ambiental e do custo do material, sabendo que o metacaulim possui valor elevado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para a produção do concreto de cimento Portland, é necessária a utilização de água, cimento e agregados (miúdos e graúdos), podendo também adotar-se o uso de aditivos e adições. Sabe-se que o concreto convencional possui algumas adversidades quanto aos seus materiais, dentre elas o fato de ser causador de grande liberação de CO₂ na atmosfera durante a etapa de produção do cimento. Além disso, estruturas de concreto podem sofrer degradações químicas e físicas ao longo de sua vida útil, sendo uma delas a reação álcali-agregado (LERMEN; REMONTTI; SILVA, 2022; MEHTA; MONTEIRO, 2008; RODGERS, 2018).

Como alternativa para a solução de problemas em algumas aplicações, tem-se os cimentos geopoliméricos. Estes apresentam menor impacto ambiental devido o material cimentício utilizado não necessitar do processo de clínquerização, o qual é responsável por elevado gasto energético para o cimento Portland. Além disso, tem-se o uso dos agregados reativos para sua produção como tentativa da mitigação ou eliminação da RAA, tendo em vista que esta reação possui semelhanças com a reação de geopolimerização (LERMEN; REMONTTI; SILVA, 2022; LIMA, 2022; RAJABIPOUR *et al.*, 2015; VALENGA, 2022).

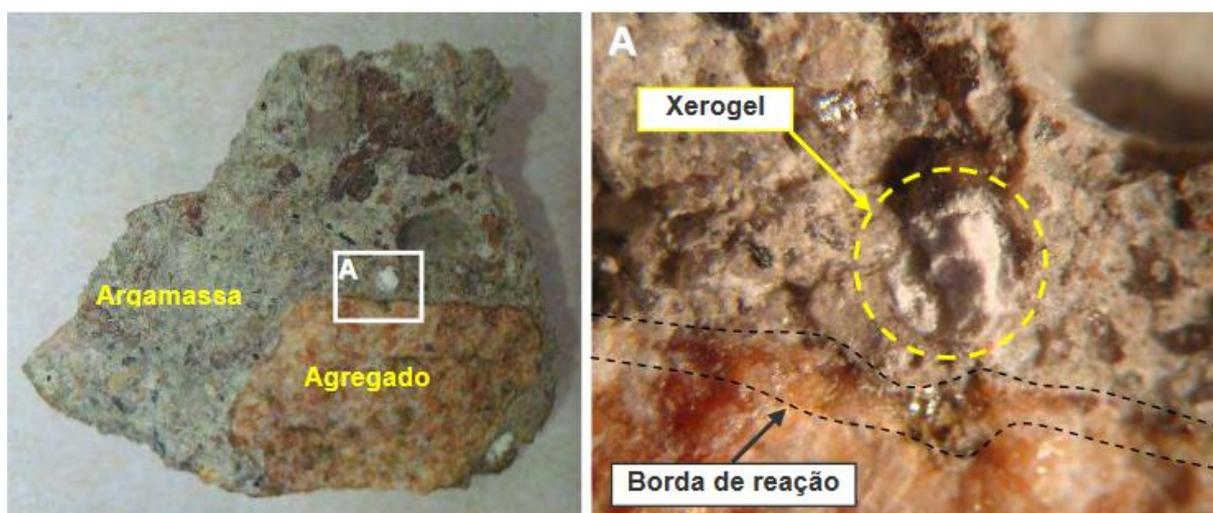
Na sequência será apresentado os conceitos sobre os mecanismos da reação álcali-agregado assim como geopolimerização. Deve-se atentar a similaridade dos processos em suas fases iniciais, sendo que a maior diferença ocorre nos mecanismos de solidificação das precipitações iniciais de silício e alumínio.

2.1 REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

A reação álcali-agregado é um dos principais mecanismos de degradação quando se trata de concretos de cimento Portland (THOMAS; FOURNIER; FOLLIARD, 2013; TIAN *et al.*, 2017). A RAA é uma degradação que consiste na interação das fases reativas existentes nos agregados minerais com os álcalis encontrados nos poros da pasta de cimento que, havendo presença de água, resultam em géis que aumentam de volume fazendo com que ocorra expansão no concreto, ocasionando fissuras (MEHTA; MONTEIRO, 2008; RAJABIPOUR *et al.*, 2015;

THOMAS; FOURNIER; FOLLIARD, 2013). Na Figura 2 é possível observar o gel exsudado presente no agregado.

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



Fonte: Mizumoto (2009).

Os primeiros casos de RAA foram constatados na década de 1930 no estado da Califórnia, nos Estados Unidos, sendo analisados por Thomas Stanton, no ano de 1940 (MEHTA; MONTEIRO, 2008; RAJABIPOUR *et al.*, 2015; THOMAS; FOURNIER; FOLLIARD, 2013). Através do seu estudo, Stanton apontou que as expansões tiveram influência devido a temperatura, existência de umidade, presença de sílica reativa na composição do agregado, além do teor de álcali do cimento (STANTON, 1940 apud THOMAS; FOURNIER; FOLLIARD, 2013). Já no Brasil, segundo o Instituto Brasileiro do Concreto (2016), tem-se que os primeiros acontecimentos datam do ano de 1963, ocorrendo na barragem de Jupuíá, localizada entre os estados de Mato Grosso do Sul e São Paulo.

Inicialmente, deparava-se com a RAA majoritariamente em estruturas de grande porte, como por exemplo as barragens, porém, a partir de meados da década de 2000, vem-se encontrando em sapatas e blocos de fundações (Figura 3), tendo os primeiros registros na região de Recife (IBRACON, 2016). Devido ao desabamento do edifício Areia Branca, onde foram encontradas fissuras decorrentes da RAA nos blocos de fundações, apesar do colapso não ter sido por conta da reação, notou-se a

necessidade de analisar também as bases das edificações, além de aprofundar o conhecimento sobre este fenômeno (FRARE *et al.*, 2023).

O fato de não ser uma reação imediata, mas que pode levar anos para ocorrer, indica que os casos de RAA devem ser muito maiores do que os registrados, além daqueles que são omitidos (PEREIRA, 2018). Sendo assim, ao decorrer dos anos teve-se uma maior atenção para o assunto e estudos vêm sendo elaborados nesta área, assim como normas desenvolvidas, tendo a NBR 15577/2008 como a primeira norma brasileira referente a RAA (FRARE *et al.*, 2023).

Figura 3 - Fissuras causadas pela RAA.



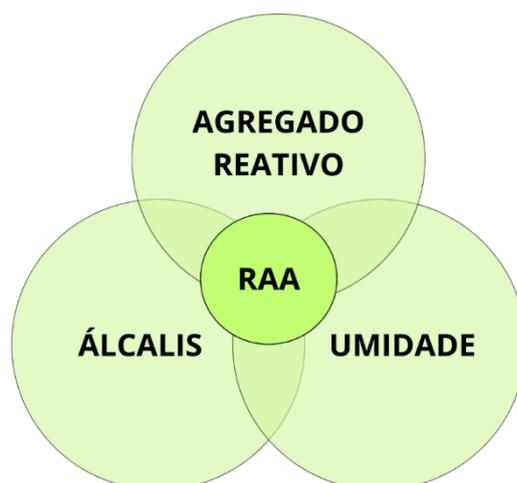
Fonte: Couto (2008).

Para a ocorrência da reação álcali-agregado é necessário que haja três fatores simultâneos, sendo eles a existência de concentrações de hidróxidos alcalinos suficientes na solução dos poros do concreto para reagir com o agregado, umidade suficiente e agregados reativos, exemplificado pela Figura 4 (LIMA; OLIVEIRA, 2020). Já a velocidade e intensidade com que a RAA se propaga é dependente de diversas condições, sendo algumas delas a própria natureza do agregado, a presença de umidade, nível de álcalis no cimento (LIMA; OLIVEIRA, 2020; RAJABIPOUR *et al.*, 2015).

O agregado é influente tanto com sua natureza e fases mineralógicas, quanto com sua granulometria, tendo em vista que quanto maior for a área específica dos agregados miúdos, maior será a absorção de álcalis, facilitando a formação de gel inicial da RAA (HASPARYK, 2005; RAJABIPOUR *et al.*, 2015). Além disso, outro

aspecto que interfere é a temperatura, pois sabe-se que quando elevadas, atuam como catalisador para as reações químicas da formação do gel, já que estas são vulneráveis ao calor (LIMA, 2022; PEREIRA, 2018).

Figura 4 - Reação álcali-agregado.



Fonte: Adaptado de Mehta; Monteiro (2008).

Outro aspecto significativo é a permeabilidade dos produtos da matriz cimentícia por conta da migração dos produtos produzidos pela RAA. A permeabilidade depende de vários fatores, como a proporção de finos no concreto e o fator água cimento (LIMA, 2022). Além disso, tem-se que as reações podem ser divididas em reação álcali-sílica (RAS) e reação álcali-carbonato (RAC), sendo diferenciadas, principalmente, pelos constituintes que as envolvem, ou seja, os diferentes tipos de minerais que formam os agregados (THOMAS; FOURNIER; FOLLIARD, 2013).

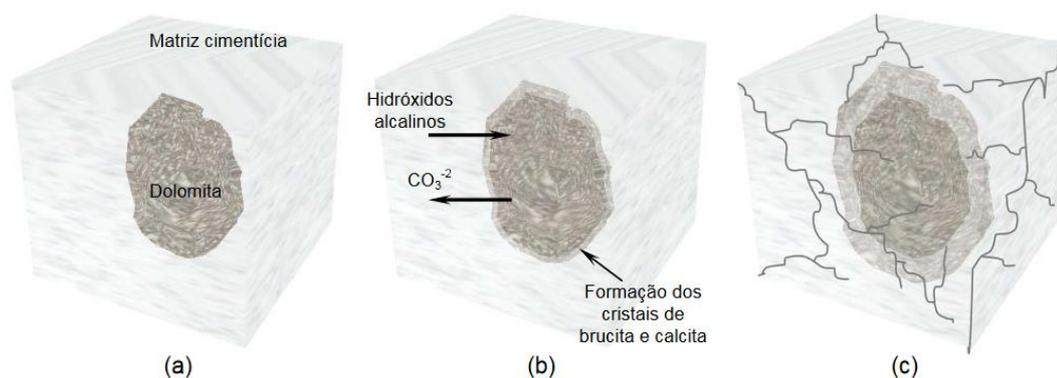
2.1.1 Reação Álcali-Carbonato

A RAC é derivada da expansão dos agregados carbonáticos devido sua interação com os álcalis presentes no cimento, esta reação é conhecida como desdolomitização (ABNT, 2018; HASPARYK, 2005; THOMAS; FOURNIER; FOLLIARD, 2013). Os cristais formados durante este processo resultam em tensões internas por conta do espaço limitado, tendo como consequência a fissuração de toda a peça, tendo em vista que estes fazem com que haja expansão do seu entorno

(COUTO, 2008; LIMA; OLIVEIRA, 2020). Estas etapas podem ser observadas através da Figura 5.

Outras características relevantes sobre a RAC são o fato de não ocorrer a formação do gel, além de acontecer com menor frequência quando comparada à RAS (IBRACON, 2016; LIMA; OLIVEIRA, 2020).

Figura 5 - Etapas da reação álcali-carbonato.



Fonte: Couto (2008).

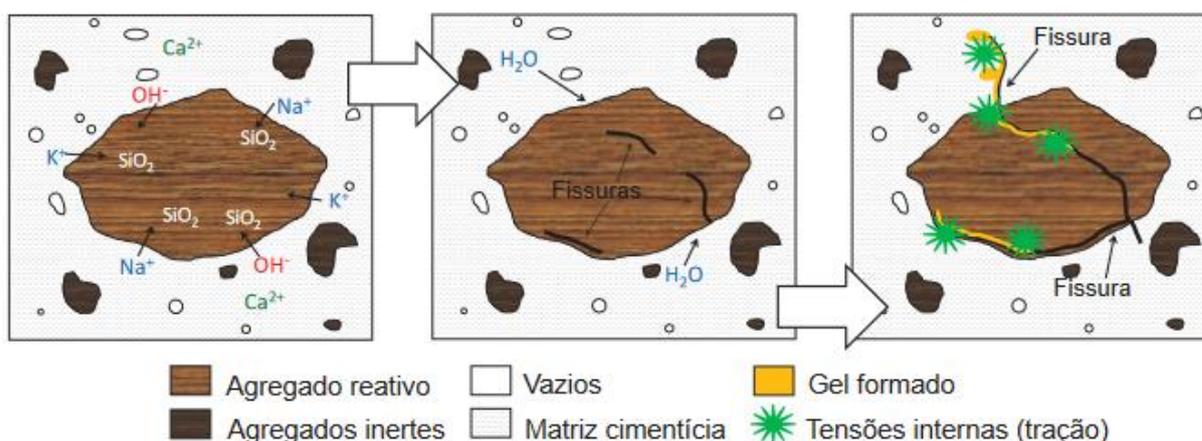
2.1.2 Reação Álcali-Sílica e Álcali-Silicato

Com base nos compostos silicosos de baixa cristalinidade envolvidos na reação, a RAS ocorre mais rapidamente do que a RAC (LIMA; OLIVEIRA, 2020). A RAS acontece quando as hidroxilas presentes nos álcalis do cimento reagem com a sílica na fase amorfa presente no agregado, resultando na dissolução da mesma para o desenvolvimento de elementos prejudiciais ao concreto e fazendo com que haja degradação na peça em decorrência da formação do gel expansivo (ABNT, 2018; GLASSER; KATAOKA, 1981; HASPARYK, 2005; KIM; OLEK; JEONG, 2015; THOMAS; FOURNIER; FOLLIARD, 2013).

Segundo a NBR 15577-1 (ABNT, 2018), também existe a reação álcali-silicato, que nada mais é que uma espécie de reação álcali-sílica, a qual ocorre de maneira mais demorada. Isto acontece por conta da disseminação dos minerais reativos no retículo cristalino ser maior, sendo os silicatos com melhor cristalização promotores da reação álcali-silicato, enquanto os de baixa cristalinidade desencadeiam na álcali-sílica (COUTO, 2008; HASPARYK, 2005; TIECHER, 2010).

Na Figura 6 é possível observar as fases da RAS, na qual a primeira consiste no ataque ao agregado, sendo realizado entre os íons hidroxila (OH^-) presentes nos poros da solução, os íons K^+ e Na^+ , na presença de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) provenientes da hidratação do cimento. Com isso, estes hidróxidos alcalinos entram em contato com a sílica (SiO_2) do mineral reativo, decorrendo na formação do gel ao redor do agregado. Quando em contato com umidade torna-se prejudicial, pois ocorre sua expansão e quando não há mais espaço disponível para sua percolação, acaba resultando em tensões internas ao elemento (LIMA; OLIVEIRA, 2020; PEREIRA, 2018; THOMAS; FOURNIER; FOLLIARD, 2013).

Figura 6 - Etapas da reação álcali-sílica.

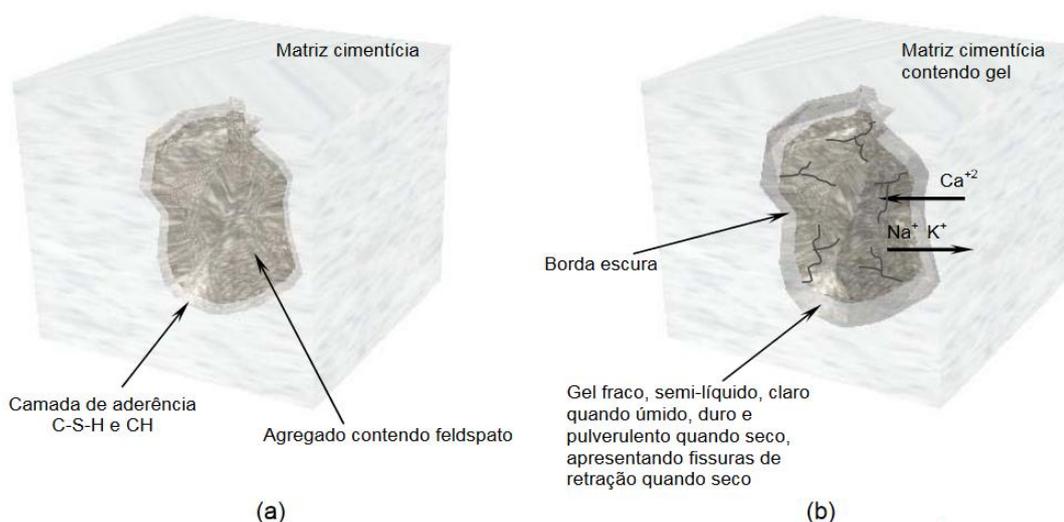


Fonte: Langaro (2023) adaptado de Du e Tan (2014) e Sanchez *et al.* (2015)

Neste caso o gel preencherá todos os vazios presentes no concreto, e não havendo mais espaço para percorrer, resultará em fissuras na peça, também podendo seguir-se de exsudação do produto (THOMAS; FOURNIER; FOLLIARD, 2013). Além das modificações no concreto como um todo, o agregado também sofre alterações por conta da reação, demonstradas pela Figura 7.

Segundo Mizumoto (2009), o conjunto de álcalis presentes nos concretos e argamassas são a soma dos álcalis do cimento, do ambiente e nas possíveis adições. Tem-se a possibilidade de utilizar cimentos com baixo teor de álcalis, mas ainda assim é possível a ocorrência da RAS, devido a liberação dos álcalis para a solução de poros de concreto através dos agregados reativos, ocasionando na continuação da reação e consequentemente na degradação das peças (THOMAS; FOURNIER; FOLLIARD, 2013).

Figura 7 - Agregado antes e depois da RAS.

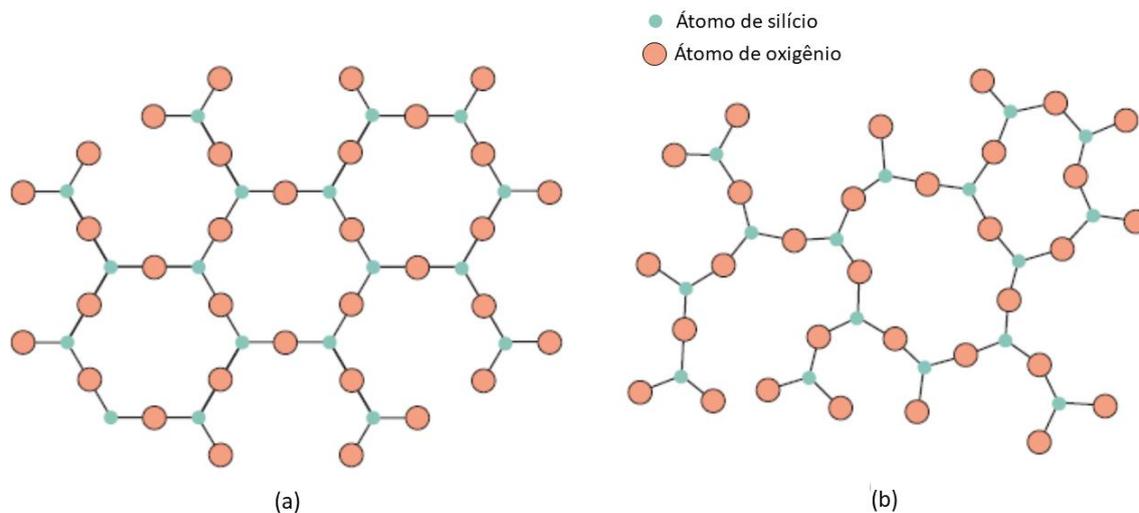


Fonte: Couto (2008).

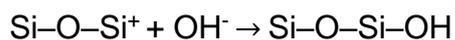
A sílica que compõe o agregado pode estar presente de forma cristalina ou amorfa (MIZUMOTO, 2009; VALDUGA, 2002), sendo a cristalina com a cadeia mais organizada, ou seja, existe uma estrutura padrão que se repete ao longo de grandes distâncias atômicas, já a amorfa possui arranjo mais desordenado e reativo (CALLISTER; RETHWISCH, 2018; RAJABIPOUR *et al.*, 2015). Devido a cadeia estar de forma desordenada, possibilita a penetração dos íons OH⁻, Na⁺ e K⁺ no interior da mesma, resultando na intensificação das reações, diferente da rede cristalina, que é fechada e ordenada, dificultando a entrada destes elementos (PEREIRA, 2018; RAJABIPOUR *et al.*, 2015; VALDUGA, 2002). Na Figura 8 podem ser observadas as diferenças entre sílica cristalina e amorfa.

Apresentando o processo químico da RAA, tem-se primeiramente os íons hidroxila (OH⁻), responsáveis pelo aumento do pH da solução de poros da matriz cimentícia, atacando a superfície dos agregados reativos. Isto resulta na possibilidade da entrada, tanto dos íons quanto dos álcalis, para o interior do agregado, tendo esta interação química representada pela Equação 1 e Figura 9 (COUTO, 2008; GLASSER; KATAOKA, 1981).

Figura 8 - Esquemas bidimensionais da estrutura de sílica cristalina (a) e sílica amorfa (b).

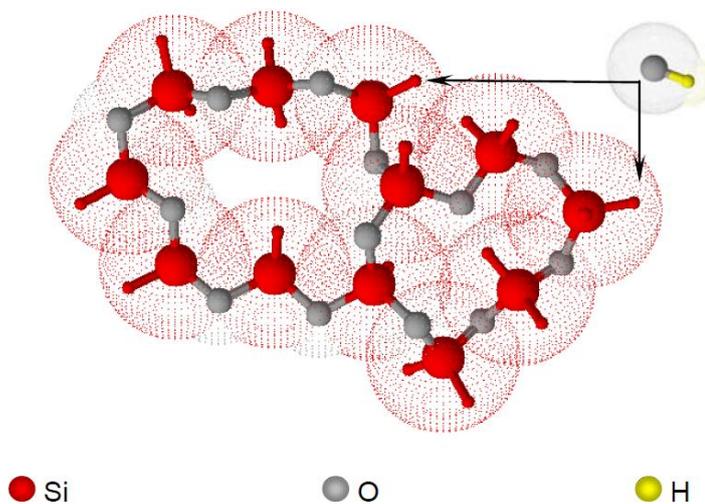


Fonte: Callister; Rethwisch (2018).



Equação 1

Figura 9 - Ruptura das ligações do grupo siloxano pelo pH elevado.



Fonte: Couto (2008).

A Equação 2 demonstra o grupo silanol, o qual é localizado na superfície da sílica reativa, sendo atacado pelos íons hidroxila (OH^-) através de uma reação ácido-base, tornando a sílica e a solução dos poros com aspecto ácido (SiO^-) e básico, respectivamente (COUTO, 2008; GLASSER; KATAOKA, 1981; HASPARYK, 2005). Inicialmente, os álcalis participam da reação apenas para balanceamento das cargas negativas, tendo como consequência sua inserção no gel (Equação 3) (COUTO, 2008;

HASPARYK, 2005). A Figura 10 representa o início da reação, sabendo-se que, devido a solubilidade dos hidróxidos ligados aos álcalis, torna-se possível que a solução dos poros da matriz cimentícia receba a entrada dos íons hidroxila (OH^-) (COUTO, 2008; KIM; OLEK; JEONG, 2015).

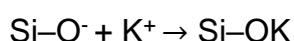
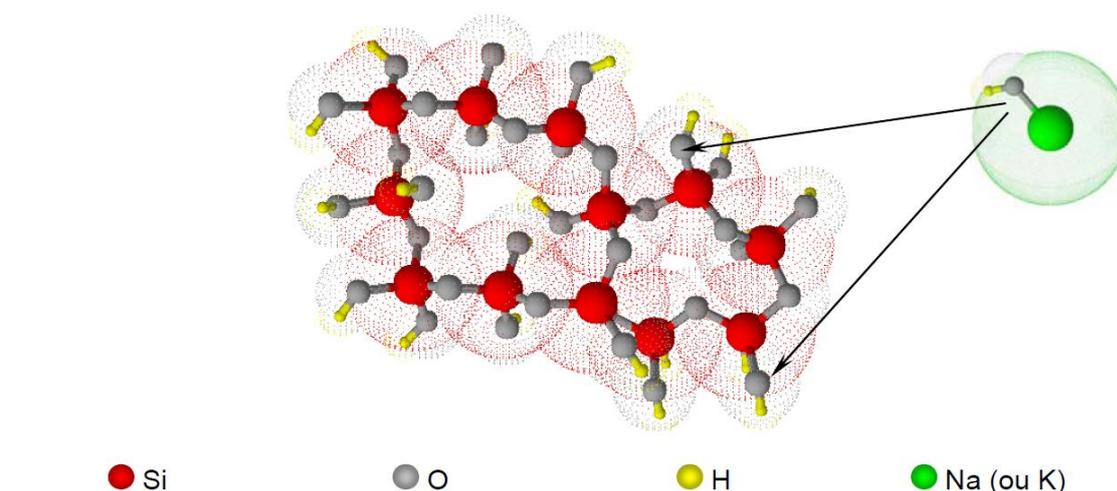


Figura 10 - Neutralização das ligações do grupo silanol pelas hidroxilas.



Fonte: Couto (2008).

Dando sequência, a próxima etapa da reação consiste nas ligações mais internas da sílica sendo atacados pelos íons hidroxila (OH^-). Sabe-se que os grupos siloxano (Si-O-Si) possuem ligações quebradas, as quais constituem pares dissociados de SiO^- , como demonstram a Equação 4 e Equação 5, resultando na dissolução dos silicatos, deixando em solução monômeros de silicatos (H_4SiO_4 , H_3SiO_4^- e $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$) solúveis (Equação 6) (COUTO, 2008; TIECHER, 2010).



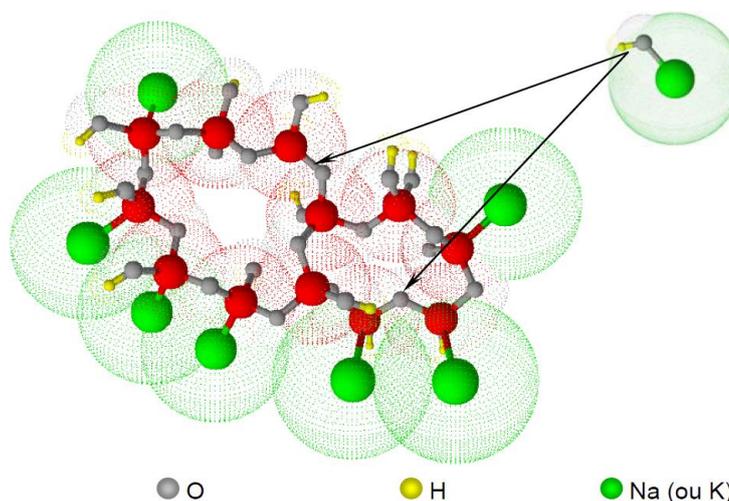
Sendo assim, quando há alto pH acontece a formação de ácido ortosilícico (H_2SiO_4) e com isso é possível a adsorção de água e íons alcalinos, resultando na formação do gel, etapa representada pela Equação 7 (COUTO, 2008; KIM; OLEK; JEONG, 2015; PEREIRA, 2018). O processo em questão é apresentado pela Figura 11 e Figura 12.



Equação 7

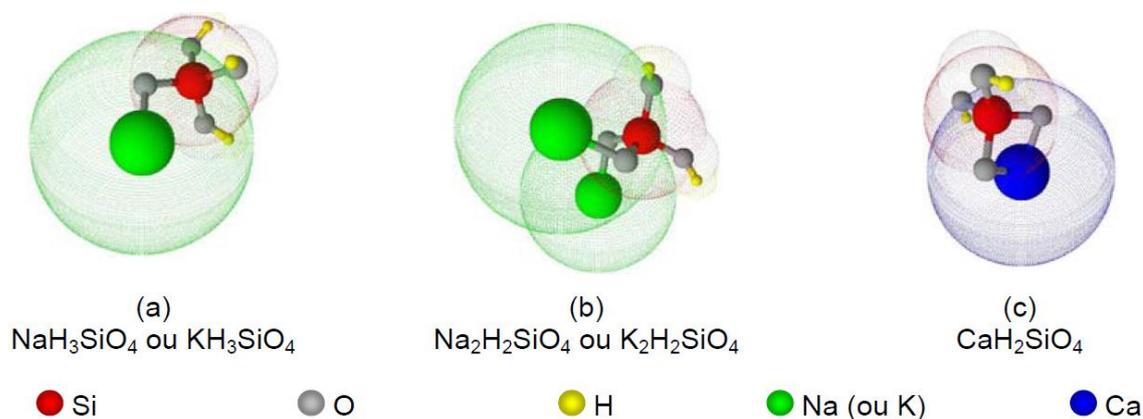


Figura 11 - Ruptura das ligações do grupo siloxanos pelas hidroxilas.



Fonte: Couto (2008).

Figura 12 - Estrutura do gel.

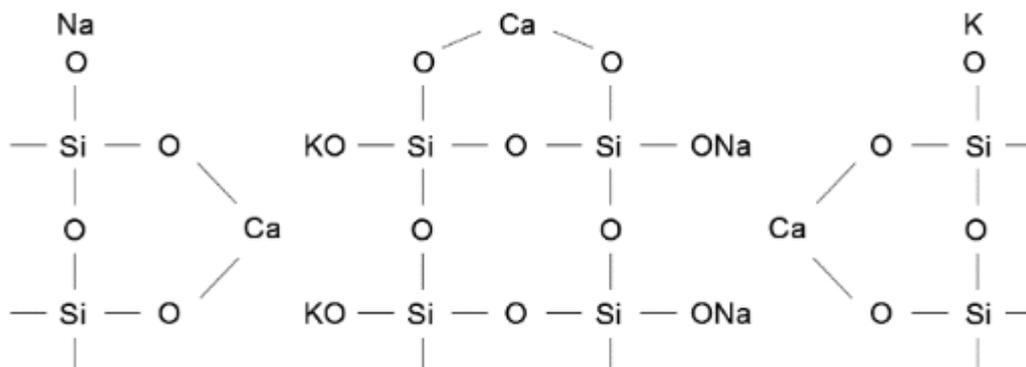


Fonte: COUTO, 2008.

O cálcio (Ca^{++}) tem a tendência de se aproximar do gel em razão da sua capacidade de adsorção de moléculas de água e da sua dupla camada positiva dos íons, junto com uma fase que contém C–S–H, sendo esta menos solúvel em soluções alcalinas quando em comparação aos géis de potássio e sódio. Como o gel tende a gerar um acúmulo de água e isso resulta na sua expansão, ocasiona na abertura de sua membrana, fato que colabora para a entrada dos íons de cálcio. Devido a ligação com cálcio (Ca–O) ser mais forte quando comparada à com os álcalis, os íons Ca^{++} substituem os K^+ e Na^+ , tendo como consequência a continuidade e crescimento da reação alcalina por conta da disposição de materiais expansivos, etapa representada pela Equação 8 e Figura 13 (ANTUNES, 2010; SOARES, 2014; WANG; GILLOTT, 1991).



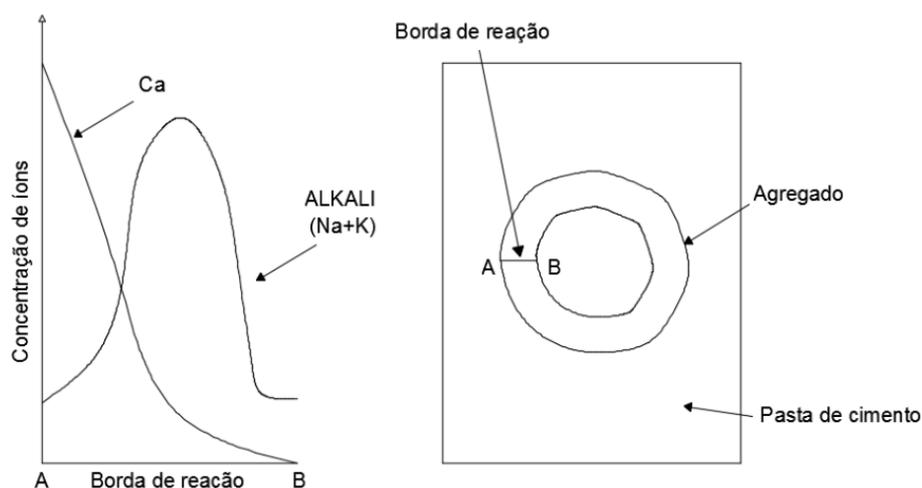
Figura 13 - Troca de íons alcalinos por cálcio e formação de gel não expansivo de cal-álcali-sílica.



Fonte: Wang; Gillott (1991).

Através dos estudos de Wang e Gillott (1991), obteve-se o padrão da borda de reação na superfície do agregado (Figura 14), o qual se dá pela alta concentração de cálcio na parte mais externa da borda, tendo sua redução cada vez maior quanto mais se adentra, por conta da sua baixa taxa de difusão. Já os álcalis Na e K têm sua maior concentração no centro da borda de reação, apontando que os géis compostos pela dissolução de sílica são constituídos por eles.

Figura 14 - Distribuição dos íons alcalinos na borda de reação.



Fonte: Adaptado de Wang; Gillott (1991).

Em tentativa de impedir a ocorrência desta patologia, foram desenvolvidos os cimentos com baixa concentração de álcalis, porém ainda é possível a ocorrência da reação e com isso, estudos vêm sendo realizados com o objetivo de encontrar maneiras de mitigar a reação álcali-agregado e dentre as opções tem-se os geopolímeros (LIMA, 2022; VALENGA, 2022).

2.2 GEOPOLÍMERO

Os geopolímeros, ou polímeros inorgânicos, são conhecidos por serem aluminossilicatos amorfos, os quais podem ser definidos como materiais obtidos através dos ativadores alcalinos, geralmente à base de potássio (K^+) ou sódio (Na^+), juntamente com os precursores (AZEVEDO; STRECKER; LOMBARDI, 2018; DAVIDOVITS, 2008; LERMEN; REMONTTI; SILVA, 2022). Estes materiais cimentícios possuem altos teores de alumina e sílica (aluminossilicatos), tendo como exemplos a cinza volante, escória de alto forno e metacaulim (AZEVEDO; STRECKER; LOMBARDI, 2018; LERMEN; REMONTTI; SILVA, 2022).

A temperatura de cura dos geopolímeros pode ser ambiente ou relativamente elevada, normalmente não ultrapassando $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, tendo em vista que não foram identificados ganhos consideráveis em temperaturas superiores (BONET-MARTÍNEZ *et al.*, 2020; DE SOUZA, 2021; LIMA, 2022; VALENGA, 2022).

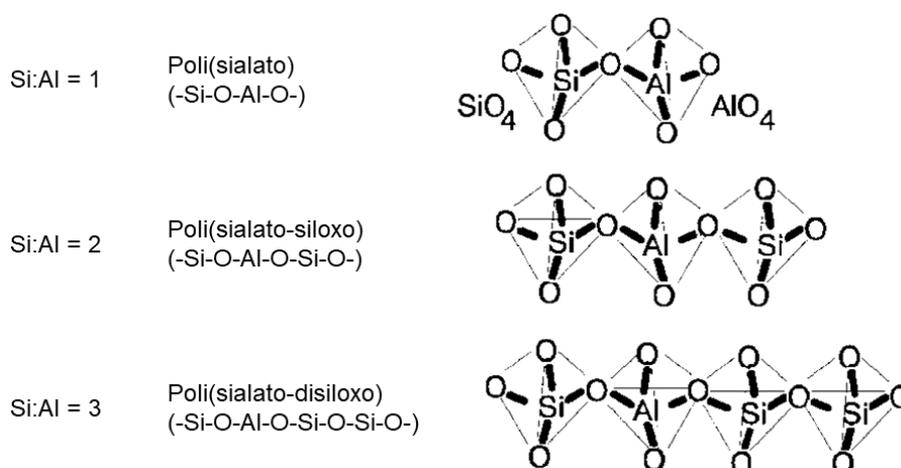
O termo geopolímero foi utilizado pela primeira vez pelo francês Joseph Davidovits, na década de 1970, para descrever cimentos compostos por aluminossilicatos com ativação alcalina (AZEVEDO; STRECKER; LOMBARDI, 2018). Por conta dos diversos incêndios ocasionados na França nesse período, o objetivo do estudo era desenvolver materiais não inflamáveis e não combustíveis, resultando em um elemento com durabilidade satisfatória e custo inferior quando comparado a outras técnicas construtivas (DAVIDOVITS, 2002, 1991).

Algumas das vantagens desse material são sua baixa condutividade térmica, alta resistência mecânica, ao fogo e a ataques químicos, além de possuir melhor resistência a ácidos quando comparado ao cimento Portland (AZEVEDO; STRECKER; LOMBARDI, 2018; KRÓL *et al.*, 2019; LERMEN; REMONTTI; SILVA, 2022). Também tem-se um menor impacto ao meio ambiente devido a emissão de CO₂ ser significativamente inferior ao concreto convencional, além do uso de resíduos industriais para a produção do material cimentante substituto ao cimento Portland (DE SOUZA, 2021; DUXSON *et al.*, 2007; KRÓL *et al.*, 2019; LERMEN; REMONTTI; SILVA, 2022; VAN DEVENTER; PROVIS; DUXSON, 2012).

Durante o processo de polimerização, que consiste na reação química entre alumina e sílica, tem-se como resultado a ligação polimérica Si-O-Al-O, dividindo os geopolímeros em três grupos de acordo com a proporção atômica entre o silício (Si) e o alumínio (Al), sendo eles o polissialato, polissialatossiloxo e polissialatodissiloxo, representados pela Figura 15 (AZEVEDO; STRECKER; LOMBARDI, 2018; DAVIDOVITS, 2002, 1991; LIMA, 2022). Este arranjo consiste numa organização onde os átomos de silício (Si) intercalam com os de alumínio (Al), em coordenação tetraédrica, tendo os átomos de oxigênio também sendo compartilhados entre os demais (DE SOUZA, 2021; KRÓL *et al.*, 2019).

Com isso, ocorre a geração de cargas negativas devido substituição de Si⁴⁺ por Al³⁺, tendo a estrutura balanceada em seguida através dos íons Na⁺ (sódio) ou K⁺ (potássio), presentes nos ativadores alcalinos, podendo ser introduzidos através do silicato ou hidróxido (KRÓL *et al.*, 2019). Tendo em vista que os ativadores tem como função separar, tanto os tetraedros de sílica quanto os octaedros de alumina que estarão dispersos na solução, modificando a estrutura do alumínio para tetraédrica.

Figura 15 - Representação esquemática dos polissialatos.



Fonte: Davidovits (2002).

Na década de 1950, Glukhovsky através dos seus estudos sugeriu um modelo de ativação alcalina em aluminossilicatos, que consistia basicamente nos estágios de destruição-coagulação, coagulação-condensação, e por fim condensação-cristalização. Este processo tem sido estudado por outros autores, ocasionando na ampliação de conhecimento sobre o mecanismo de geopolimerização (DUXSON *et al.*, 2007).

Segundo Duxson *et al.* (2007), o processo apresenta-se em quatro etapas as quais consistem primeiramente na reorganização dos elementos representada pela alteração do número de coordenação do alumínio, dando sequência com a dissolução do metacaulim e também a formação dos oligômeros, finalizando então com as reações de policondensação. Para San Nicolas, Walkley e Van Deventer (2017) a ativação alcalina compreende-se inicialmente pela dissolução do material inicial, seguindo pela formação do gel amorfo, finalizando com a solidificação e endurecimento do material.

Para Król *et al.* (2019), o principal produto desta etapa é também conhecido como gel N-A-S-H, no qual N refere-se a N_2O , A a Al_2O_3 , S a SiO_2 e H a H_2O . Entretanto, ainda existem conflitos na literatura, principalmente quando se trata do processo de geopolimerização e disposição da sua estrutura (KRÓL *et al.*, 2019).

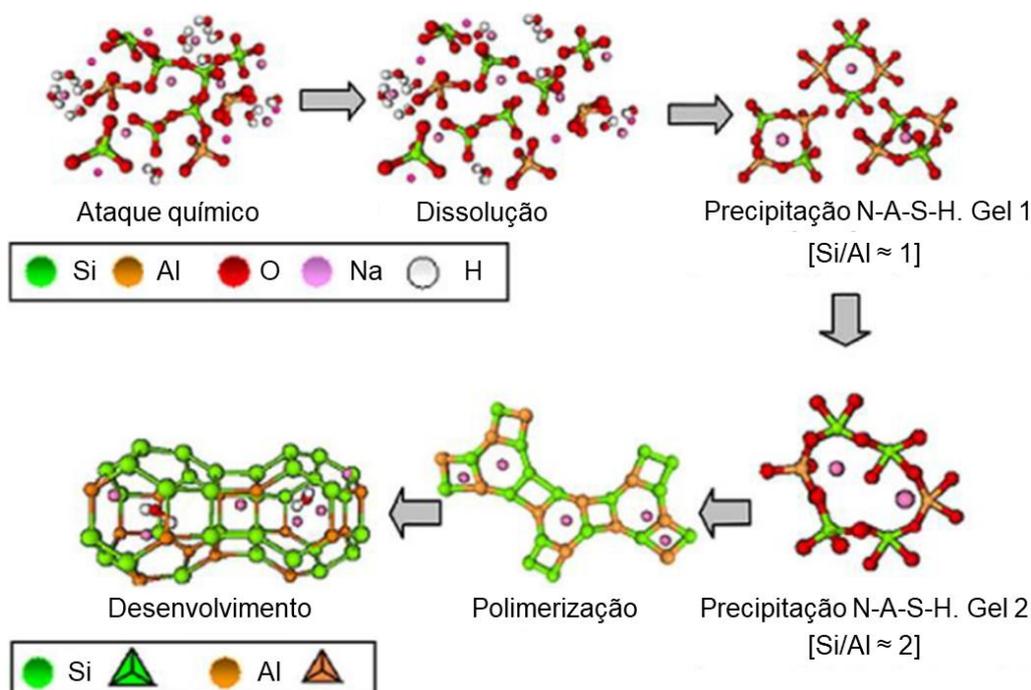
Para que a geopolimerização aconteça de maneira satisfatória, três condições precisam ser atendidas, sendo elas a valência do cátion, além da taxa de dissolução e o raio iônico dos precursores. Este mecanismo possui características semelhantes

com a RAA, como os íons OH^- serem atribuídos à dissolução dos aluminossilicatos, além dos íons de potássio (K^+) e sódio (Na^+) serem responsáveis pelo balanceamento das cargas negativas (DUXSON *et al.*, 2007).

Na Figura 16 é possível observar as etapas da formação dos geopolímeros, onde o processo de policondensação consiste na dissolução da sílica (Si) e da alumina (Al) em meio alcalino, que é resultado do ataque das hidroxilas (OH^-) nas ligações Si-O-Si e Si-O-Al, seguido pela formação do gel que é transformado numa estrutura tridimensional sílico-aluminosa (KRÓL *et al.*, 2019). O produto deste processo é um gel caracterizado pela sua proporção Si/Al ser de aproximadamente 1, por conta da grande quantidade de íons Al^{3+} presentes nos primeiros instantes da reação, consequência da quebra mais rápida das ligações Al-O, devido estas serem mais fracas que as Si-O (LIMA, 2022).

Dando continuidade à dissolução dos precursores, as ligações Si-O apresentam-se em uma proporção maior na solução ao decorrer deste processo, tendo uma relação Si/Al de aproximadamente 2 (DUXSON *et al.*, 2007; LIMA, 2022). Nas etapas consequentes para a formação dos geopolímeros, ocorre a polimerização e o desenvolvimento da reação em si, que também pode ser identificado como o processo de cura do material (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005).

Figura 16 - Reação de formação de geopolímeros.



Fonte: Adaptado de Duxson *et al.* (2007).

Segundo Wallah e Rangan (2006), no processo de cura e secagem ocorre a liberação das moléculas de água ao decorrer de reação química, eliminando os nanoporos descontínuos presentes na matriz do geopolímero e por conta disso, melhora o desempenho do material. Um dos parâmetros que a água tem influência é em relação à resistência mecânica dos geopolímeros, tendo em vista que a perda desta pode resultar em retração devido o material ser muito sensível a este processo (DE SOUZA, 2021; PINTO, 2006).

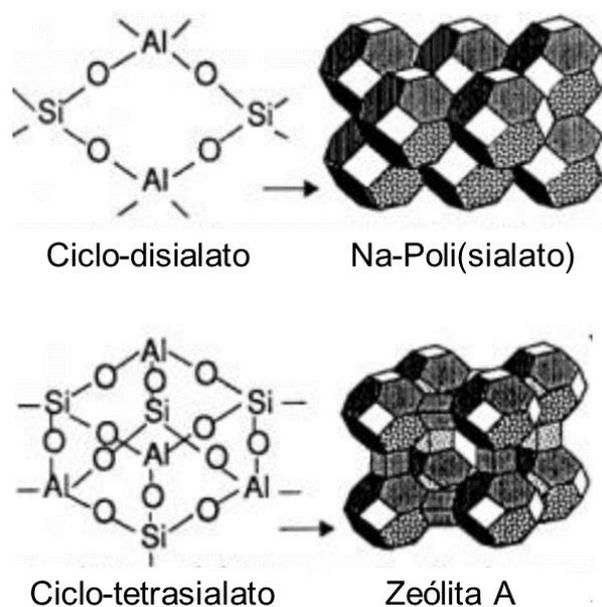
Ainda na etapa de desenvolvimento da polimerização, tem-se a formação de uma estrutura amorfa e tridimensional, a qual tem ocorrência apenas em escala nanométrica. Tratando-se de escala microestrutural, tem-se o gel N-A-S-H (aluminossilicato de sódio hidratado), de característica amorfa, onde sua composição é dependente do ativador e precursor, além das condições da síntese (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005).

Ao decorrer da etapa de geopolimerização, apesar do geopolímero ser constituído de rede amorfa, é possível a ocorrência de estruturas semelhantes a composição química das zeólitas cristalinas, tendo níveis variados na composição das etapas do gel, conforme a fase aluminossilicato reativa presente no precursor reage com os álcalis (DUXSON *et al.*, 2007; VAN DEVENTER; PROVIS; DUXSON, 2012).

Davidovits (1991) apresentou em seus estudos que as zeólitas são desenvolvidas quando há razão Si/Al superior a 2, em sistemas hidrotérmicos com aproximadamente 175°C e em poli(sialato-silixo) e poli(sialatodisiloxo), onde podem variar horas ou até mesmo dias. Pode ser observado através da Figura 17 que a estrutura formada no arranjo de tipo poli(sialato) é semicristalina e possui zeólitas do tipo A.

Algumas das características das zeólitas são sua acidez intrínseca, grande área superficial, estabilidade térmica relativamente alta e seletividade de forma, tendo seu uso empregado nos processos de separação, catálise heterogênea, entre outros (KRÓL *et al.*, 2019). Além disso, alguns autores (KRÓL *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2016) consideram que o material precursor das zeólitas são os geopolímeros, devido muitas vezes terem sua formação durante a etapa de geopolimerização.

Figura 17 - Arranjo estrutural do Na-Poli(sialato) e Zeólita A.



Fonte: Adaptado de Davidovits (1991).

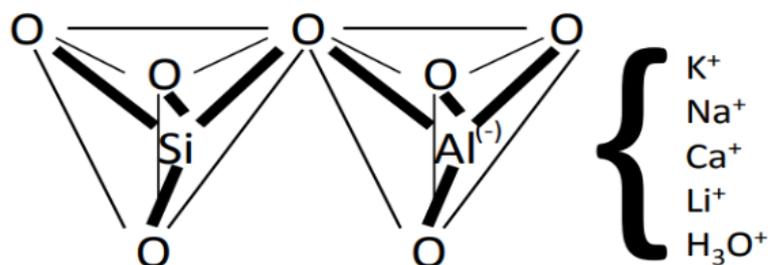
Sendo assim, enquanto o gel que é produto da geopolimerização atua como suporte para as zeólitas, elas são responsáveis em proporcionar maior área superficial, capacidade de troca catiônica, porosidade e volume dos poros (KHALID *et al.*, 2018; KRÓL *et al.*, 2019). Apesar de se ter conhecimento que as zeólitas podem se formar sozinhas na matriz dos geopolímeros, a compreensão sobre a síntese desses materiais ainda é escassa (KRÓL *et al.*, 2019).

A Equação 9 demonstra de maneira empírica a fórmula química responsável pela composição dos geopolímeros, onde M e n são o cátion de metal alcalino e o grau de policondensação, respectivamente (BOCA SANTA, 2012; DAVIDOVITS, 1991). Também pode ser observado pela Figura 18 a estrutura dos monômeros conectados após a dissolução dos precursores na solução alcalina, demonstrando que qualquer material que possua silicatos e aluminatos em sua composição tem a possibilidade de ser utilizado como precursor (DUXSON *et al.*, 2007; SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011).



Equação 9

Figura 18 - Estrutura tetraédrica do sialato (Si-O-Al-O).

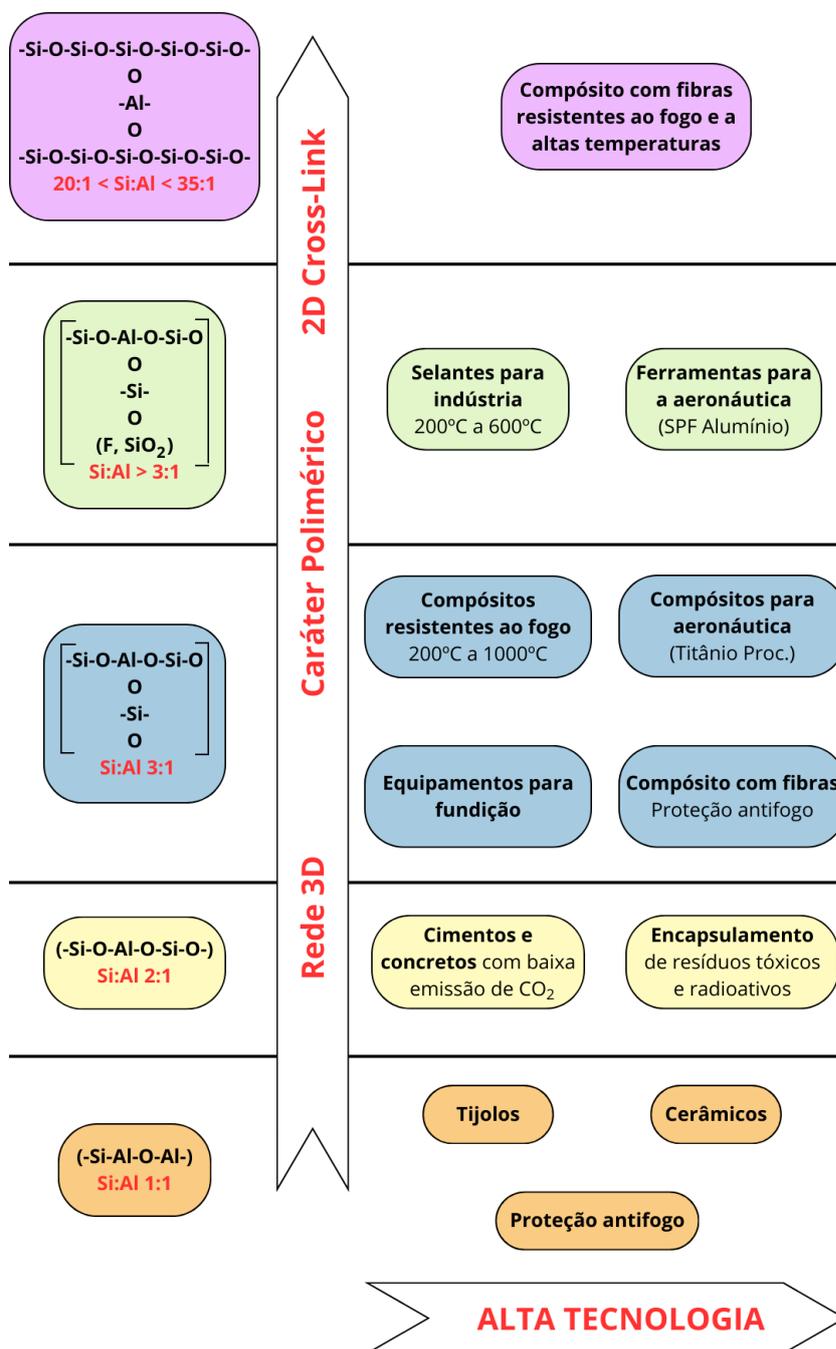


Fonte: Davidovits (2008).

A composição final do gel N-A-S-H e a microestrutura do geopolímero são definidas através das etapas de reorganização estrutural, nos quais estes dois fatores são predominantes para as propriedades físicas dos materiais resultantes (LIMA, 2022). A Figura 19 apresenta algumas das aplicações dos geopolímeros quanto a proporção de silício e alumínio presentes em sua composição.

Além da proporção dos precursores, ou seja, a relação Si/Al, também é importante tanto o nível de reatividade quanto a presença de ativadores alcalinos, além de ter conhecimento das estruturas cristalinas dos respectivos óxidos (DAVIDOVITS, 2008). Um exemplo é quando o silicato possui estrutura cristalina na forma de quartzo, que resulta numa dificuldade de dissolução inicial do material superior quando comparada a amorfa, já que esta possui uma falta de ordenação na estrutura atômica e cargas desbalanceadas, facilitando o processo de dissolução (DAVIDOVITS, 2008; SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011).

Figura 19 - Aplicações dos geopolímeros em relação a proporção Si/Al.



Fonte: Adaptado de Davidovits (2002).

2.2.1 Precursores e ativadores

Tem-se como precursores do geopolímero qualquer elemento com propriedades pozolânicas, ou ainda, compostos por sílica e alumina amorfa, para que possam produzir a geopolimerização dos reagentes em produtos cimentícios quando

estes forem expostos à ativação alcalina (KHALE; CHAUDHARY, 2007; XU; VAN DEVENTER, 2000). Alguns exemplos de precursores são a cinza volante, escória de alto forno, metacaulim, entre outros, onde cada material é capaz de formar estruturas distintas, resultando em diferentes geopolímeros (AMORIM JÚNIOR, 2020; KHALE; CHAUDHARY, 2007; KRÓL *et al.*, 2019; YUN-MING *et al.*, 2016)

Segundo De Souza (2021), o metacaulim é o precursor mais utilizado nos dias de hoje, porém, seu uso só é possível, tendo como produto desejado o concreto, se os limites das razões apresentadas pela Tabela 1 forem atendidos pela composição da mistura, tendo em vista que esse fator tem influência nas redes poliméricas. Se estas condições não forem atendidas, pode resultar na redução das resistências mecânicas e até mesmo lixiviação na superfície das peças (DAVIDOVITS, 2008).

Tabela 1 - Proporções dos mols dos óxidos da mistura dos materiais constituintes.

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

Fonte: Adaptado de Davidovits (2008).

Também conhecido como caulim calcinado, o metacaulim, é um aluminossilicato amorfo de alta pureza e desempenho, derivado da calcinação controlada da caulinita (KRÓL *et al.*, 2019). A composição química da argila caulinítica pode variar muito em função de características geológicas e mineralógicas da jazida explorada (ROCHA, 2005), mas é basicamente $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, sendo aproximadamente 45,54% de sílica (SiO_2), 39,5% de óxido de alumínio (Al_2O_3) e 13,96% água (H_2O), além dos outros elementos em menores proporções (DE SOUZA, 2021).

Para sua produção, a caulinita passa por um processo de calcinação em temperaturas elevadas, sendo estas aproximadamente entre 600 e 900°C, etapa esta que ocasiona em elevado consumo de energia, tornando-o um material de custo elevado (PIMENTA, 2020; ZAPARTE, 2018). É de suma importância ter-se conhecimento de que pode haver perda de reatividade se a etapa de calcinação não for estritamente controlada e que o produto final pode ser de baixa, média ou alta reatividade, dependendo da sua utilização (ROCHA, 2005).

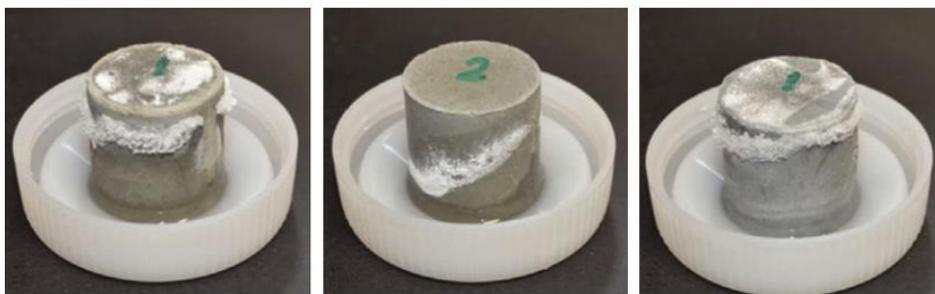
Segundo Singh *et al.* (2015), tratando-se do material precursor deve-se garantir que haja um desempenho mecânico adequado ao produto final, sendo este desempenho diretamente proporcional à relação entre sílica e alumínio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) da sua composição. Já para o ativador alcalino, é preciso levar em conta os teores referentes aos álcalis totais em relação à sílica e ao alumínio do elemento 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 *et al.*, 2015).

A ativação alcalina consiste na formação de ligantes através de soluções alcalinas com materiais com sílica, alumina e/ou cálcio em abundância na sua composição, sendo os ativadores comumente utilizados o hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH), ou ainda soluções de silicato de sódio (Na_2SiO_3) ou de potássio (K_2SiO_3) (SINGH *et al.*, 2015; VALENGA, 2022).

Por fim, tratando-se da cura, a água restante presente nos geopolímeros tende a evaporar através de poros internos, sendo estes os compósitos muito sensíveis a esta etapa, principalmente devido ao risco de retração (DE SOUZA, 2021; LERMEN; REMONTTI; SILVA, 2022). É um processo muito significativo para os geopolímeros, já que as propriedades mecânicas no estado endurecido sofrem influência tanto quanto ao tempo de execução quanto a temperatura em que são expostos os precursores (RYU *et al.*, 2013).

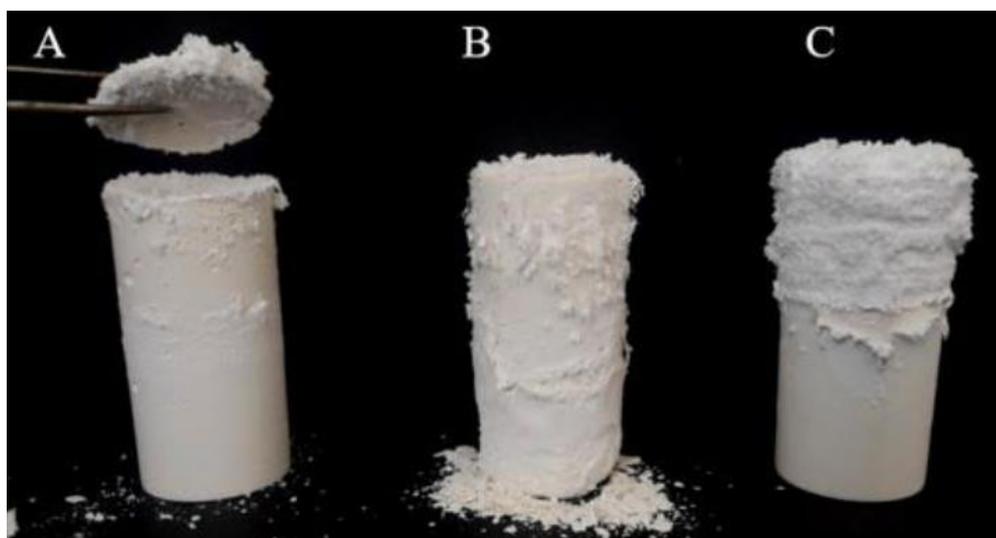
A perda de água também acontece por conta das substâncias que não reagiram na sintetização geopolimérica, ou seja, os sais livres que não participaram da reação (LERMEN; REMONTTI; SILVA, 2022). Tem-se como consequência a eflorescência, fenômeno que consiste na reação dos álcalis lixiviados com o CO_2 presente no ar, formando depósitos de sais na face do geopolímero como demonstra a Figura 20 (ZHANG *et al.*, 2018). Já na Figura 21 observa-se um estado mais avançado do fenômeno, podendo possivelmente ocasionar em circunstâncias indesejáveis quanto a resistência e durabilidade do material (LERMEN; REMONTTI; SILVA, 2022; LONGHI, 2019).

Figura 20 - Eflorescência de pastas geopolímeros endurecidas em contato com água a uma profundidade em torno de 1 mm.



Fonte: Zhang *et al.* (2018)

Figura 21 - Deterioração pela formação de eflorescências em amostras de geopolímeros à base de NaOH.



Fonte: Longhi *et al.* (2020)

Com isso, como já apresentado na Tabela 1, é fundamental que a proporção entre os materiais esteja balanceada, tendo em vista que o descumprimento deste fator ocasionará na sobra de íons, os quais são capazes de deslocar-se até a superfície da peça resultando em efeitos indesejados (DAVIDOVITS, 2008).

2.3 REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO EM GEOPOLÍMEROS

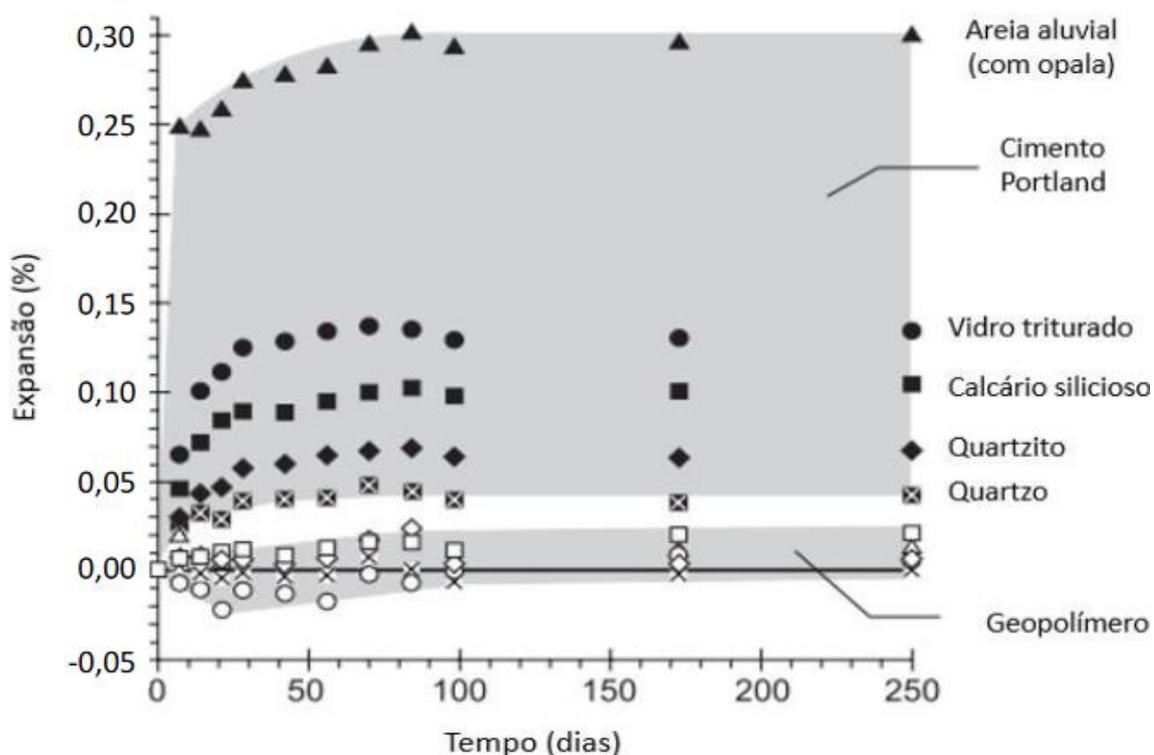
Ainda não se tem muitos estudos de como os geopolímeros se comportam em relação à RAA, mas os poucos existentes demonstram que o compósito é pouco

afetado, sendo inócuos na maioria das vezes (AMORIM JÚNIOR, 2020; CYR; POUHET, 2015; LIMA, 2022; VALENGA, 2022).

No estudo de Cyr e Pouhet (2015) foi realizada a comparação da reação álcali-agregado agindo em argamassas geopoliméricas e de cimento Portland. Para a produção do geopolímero teve o uso do metacaulim como precursor e silicato de sódio industrializado como ativador. Tanto para a argamassa de cimento Portland quanto a geopolimérica foram utilizados cinco agregados diferentes, sendo um deles não reativo (quartzo) e quatro com potencial reativo (areia aluvial com opala, vidro triturado, calcário silicioso e quartzito).

É possível observar na Figura 22 os resultados obtidos para os materiais expostos à temperatura de 60 °C por um período de 250 dias, nos quais o cimento Portland apresenta expansões entre 0,04% e 0,3% e o geopolímero com resultados significativamente inferior, entre -0,02% e 0,03% (CYR; POUHET, 2015).

Figura 22 - Expansão de argamassas com cimento Portland e metacaulim álcali-ativado.



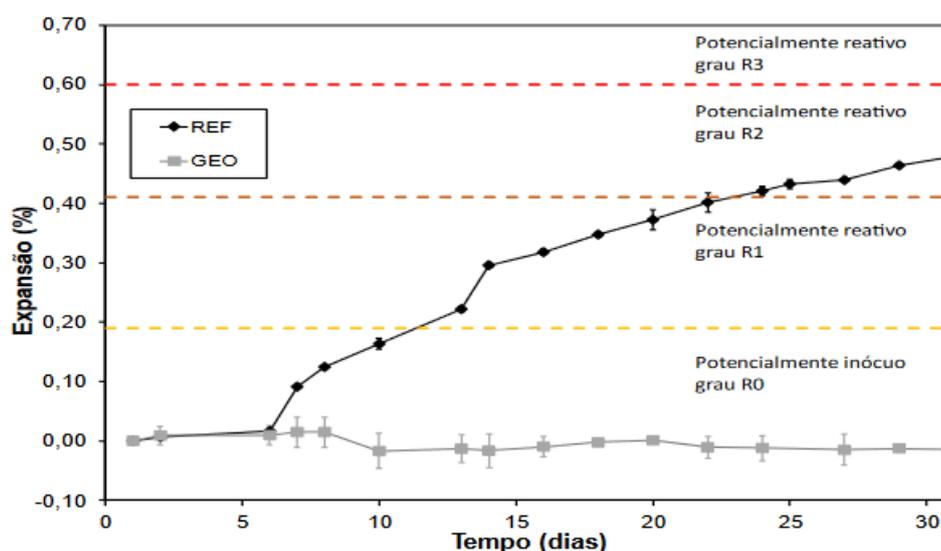
Fonte: Amorim Júnior (2020) adaptado de Cyr e Pouhet (2015)

Já no trabalho de Amorim Júnior (2020), também foram analisadas as expansões em barras de argamassa de cimento Portland e cimento geopolimérico,

porém em temperatura de 80 °C por um período de 31 dias. A brita utilizada para a produção de ambas as amostras foi a mesma.

Segundo o autor, a argamassa geopolimérica apresentou-se inócua durante todo o ensaio, obtendo expansão máxima de 0,015%, diferente da confeccionada com cimento Portland. Esta apresentou expansão máxima de grau R2, segundo a NBR 15577 de 2008, o que indica alto risco de corrosão à corrosão de armaduras externas, enterradas, imersas e expostas à umidade do ar, além de risco muito alto para todas as estruturas em contato com álcalis em serviço (AMORIM JÚNIOR, 2020).

Figura 23 - Expansão das barras de argamassas geopoliméricas e de cimento Portland.



Fonte: Amorim Júnior (2020)

No trabalho de Lima (2022) são apresentadas argamassas geopoliméricas utilizando um agregado com potencial reativo e outro inócua. Ambos demonstraram serem inócuos, apontando que mesmo o agregado com potencial reativo, ainda assim não apresentou expansão, constatando seu possível potencial de mitigação para a reação álcali-agregado.

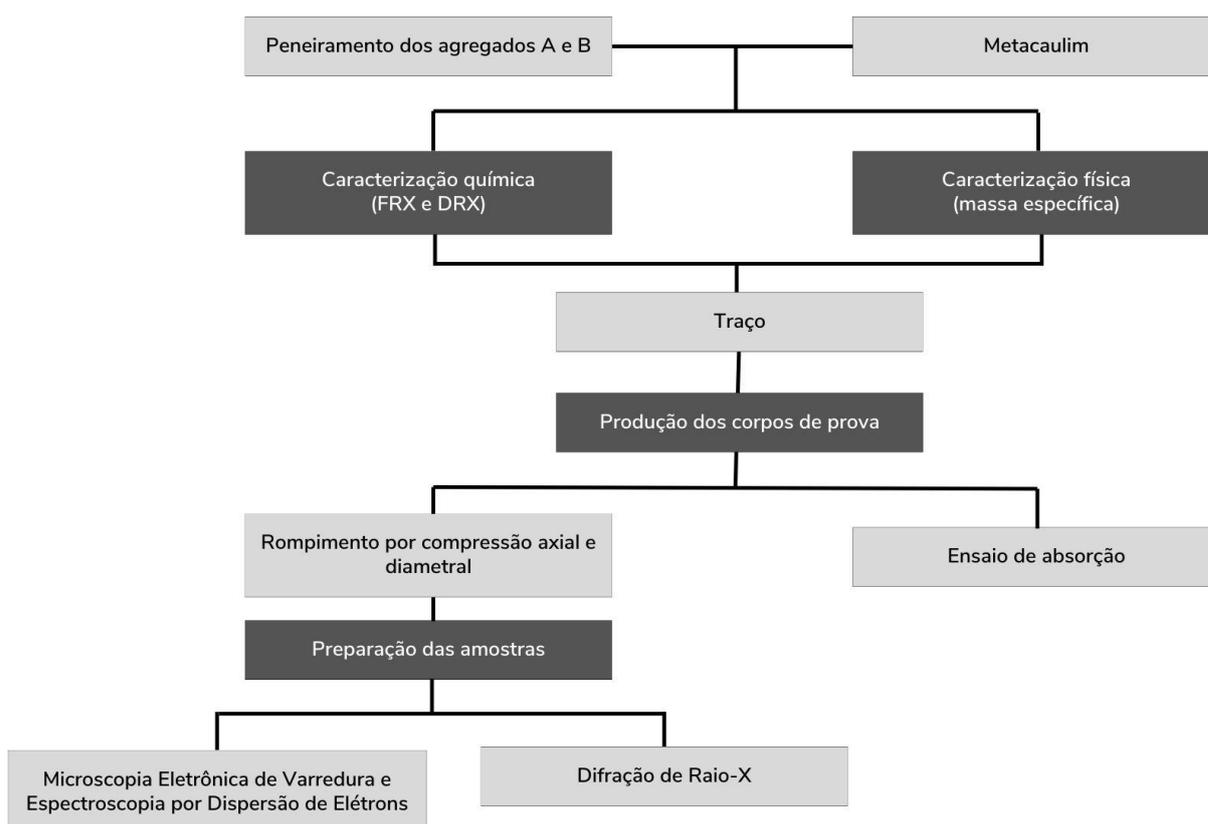
Já Valenga (2022), utilizou dos mesmos agregados que Lima (2022), porém substituindo o aglomerante por adições, sendo elas a cinza volante e o metacaulim em porcentagens de 10% e 20% para ambos. Como resultado teve-se que o agregado não reativo apresentou-se inócua em todas as composições, diferente do reativo que não demonstrou expansão significativa na maioria das combinações, apenas nas substituições em 20%, apontando os precursores terem potencial para mitigação.

Ainda é preciso aprofundar mais os estudos nessa área para se ter certeza dos resultados, sendo até o momento a maioria deles promissores, indicando a possibilidade da utilização dos geopolímeros como agentes mitigadores da reação álcali-agregado, mesmo com a utilização de agregados reativos.

3 METODOLOGIA

Os procedimentos serão executados com o intuito de verificar a viabilidade do uso de agregados minerais reativos pulverizados para a produção de geopolímeros, como forma de reduzir o impacto ambiental com a substituição do concreto convencional pelo compósito em questão. Além disso, diminuir o uso do metacaulim o qual consequentemente reduzirá o custo de produção do compósito, e também analisar o agregado como precursor do geopolímero, agindo como mitigador da RAA. As etapas do desenvolvimento metodológico foram organizadas em um fluxograma, apresentado pela Figura 24.

Figura 24 - Planejamento experimental.



Fonte: A autora.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para o desenvolvimento do geopolímero, foram utilizados hidróxido de sódio e silicato de sódio. Na primeira etapa, utilizou-se apenas o metacaulim como precursor

e soluções de NaOH de diferentes molaridades para comparação de suas resistências, com concentrações de 12 e 16 mols.

Já para as demais composições, os precursores utilizados foram os agregados A (Figura 25) e B (Figura 26), pulverizados, juntamente com o metacaulim, em proporções diferentes. Também usou-se dos materiais já utilizados anteriormente, apenas diferenciando na adoção de apenas uma solução para o desenvolvimento dos demais geopolímeros, sendo esta a resultante da maior resistência mecânica aos compósitos.

Figura 25 - Agregado A.



Fonte: A autora.

Figura 26 - Agregado B.



Fonte: A autora.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para definição dos materiais, como quesito normativo da NBR 15894-1 (ABNT, 2010), foi realizado o peneiramento dos agregados pulverizados utilizando a peneira de abertura de 0,045 mm para que o material a ser substituído disponha de granulometria similar ao metacaulim. Esta medida foi adotada devido a superfície específica dos materiais interferirem na reatividade destes, possibilitando então a comparação entre os mesmos.

Com os elementos peneirados, foram separadas amostras de ambos os agregados e do metacaulim, este obtido da empresa Metacaulim do Brasil, para a realização do ensaio de massa específica, como apresentado pela norma NBR 16605 (ABNT, 2017).

Em seguida, foi possível obter os dados referentes ao volume do metacaulim a ser substituído pelos agregados pulverizados, os quais o agregado A não possui indícios de ser reativo, diferente do agregado B, que apresenta suscetibilidade à

reação álcali-agregado, como demonstrado em trabalhos predecessores (LIMA, 2022; VALENGA, 2022).

Para a caracterização química dos precursores, as amostras preparadas são passantes na peneira de 0,045 mm de abertura e utilizou-se do ensaio de fluorescência de raios X (FRX), através do equipamento SHIMADZU EDX 700, o qual demonstra a composição química do material analisado. Também fez-se uso do ensaio de difração de raios X (DRX) através do difratômetro PANalytical EMPYREAN, que consiste na determinação da composição cristalográfica do mineral em questão, sendo a análise realizada no intervalo do eixo X (2θ) de 5 a 75.

A partir das informações obtidas através do ensaio FRX é possível calcular os traços para a produção dos geopolímeros, sendo que os dados fornecidos por este ensaio consistem nas relações entre Si e Al dos precursores. Como pode ser observado na Tabela 2, a composição de ambos os agregados é majoritariamente silício e alumínio, assim como a do metacaulim.

Tabela 2 - Composição química dos materiais (%).

	CO ₂	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Outros
Metacaulim	3,82	0,87	-	36,6	51,0	3,09	0,11	2,09	2,27	0,16
Agregado A	4,87	-	2,99	15,00	55,90	4,14	4,32	-	7,64	-
Agregado B	5,52	-	5,40	14,30	66,00	4,58	1,26	-	2,51	-

Fonte: A autora.

3.3 TRAÇO E PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para definir o traço apresentado na Tabela 3 foram adotados critérios dispostos na literatura, que se baseiam essencialmente na relação entre as quantidades de sílica, alumínio e álcalis em solução para a produção de geopolímeros, relações estas dispostas na Tabela 4. A manipulação desses critérios ocorre a partir da composição química do metacaulim e dos agregados pulverizados, bem como das concentrações das soluções de silicato e hidróxido de sódio (ARNOULT *et al.*, 2019; SARKAR; DANA; DAS, 2015; WAN *et al.*, 2017).

Tabela 3 - Traço de geopolímero.

	12 Mols	16 Mols
Metacaulim (g)	260	260
Água (g)	40,625	40,625
NaOH (g)	19,50	26,00
Solução NaOH (g)	60,125	66,625
Silicato de sódio (g)	214,50	214,50

Fonte: A autora.

Tabela 4 - Relações para traço de geopolímero.

SiO₂/Al₂O₃	3,60	3,60
SiO₂/Na₂O	4,40	3,98
H₂O/Na₂O	9,19	8,31
Na/Al	0,80	0,90
Si/Al	1,80	1,80
Na/Si	0,45	0,50
Relação I/s	0,59	0,59

Fonte: A autora.

Foram desenvolvidos geopolímeros com ativação alcalina entre o metacaulim, silicato e hidróxido de sódio, com diferentes molaridades, sendo elas de 12 e 16 mols, com o objetivo de analisar qual resultava em um produto de maior resistência mecânica, para então adotar a molaridade em questão para a produção das demais composições. Em trabalhos anteriores, como apresentado por Lima (2022) através da Tabela 5, molaridades inferiores apresentaram resistências mais baixas, por conta disso foram adotados valores maiores.

Tabela 5 - Teste de Tukey (argamassas geopoliméricas).

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

Fonte: Lima (2022)

O teor de Na₂O e SiO₂ do silicato de sódio utilizado possui entre 14,5% e 15,5%, e entre 31,5% e 33% de sua massa total, respectivamente. Já as soluções

ativadoras foram desenvolvidas a partir do uso de água destilada e hidróxido de sódio em micropérolas de pureza de 97%.

A escolha das molaridades se deu com base na composição de cada elemento dos ativadores e do metacaulim, procurando deixar a relação Na/Al próximo a 1 e os geopolímeros foram deixados em cura térmica em estufa à 60 °C por um período de 7 dias.

O material pulverulento resultante dos agregados substituiu o metacaulim em volume no traço de geopolímero, tendo em vista que a superfície específica está associada à reatividade das pozolanas, a qual aumenta quanto maior for a área de contato. Inicialmente nas proporções de 0%, 25%, 50%, 75% e 100% com cura de 7 e 28 dias, em temperatura de 60 e 80 °C. Estas medidas foram adotadas para a comparação das variáveis em cada situação, analisando a influência da temperatura aos parâmetros de geopolimerização dos agregados, além de examinar o comportamento do agregado em conjunto com o metacaulim.

Foi possível calcular o quantitativo de materiais para a produção dos geopolímeros, ocasionando em alterações referente apenas às massas dos materiais devido suas massas específicas serem distintas, mas não modificando o volume total do precursor. Porém, os produtos compostos por 100% e 75% de agregado atuando como precursor não apresentaram endurecimento após a mistura das pastas. Então foram desenvolvidas proporções intermediárias para a produção dos geopolímeros (Tabela 6), sendo estas referentes a 37,5% e 12,5%, com o objetivo de manter o mesmo número de composições.

Com o intuito de obter uma média mais precisa, reduzir o desvio padrão dos dados a serem encontrados e possibilitar a exclusão de resultados com variações excessivas, adotou-se 13 amostras para cada composição. Os precursores, agregado e metacaulim, foram misturados primeiramente, e depois unidos ao hidróxido e silicato de sódio aos poucos, para obter maior homogeneidade no produto final.

Tabela 6 - Composições geopolímeros de agregados minerais pulverizados.

ID	Descrição	Metacaulim (g)	Agreg. A (g)	Agreg. B (g)
GP A - MK87,5	87,5% de MK e 12,5% de A	228	32,270	-
GP A - MK75	75% de MK e 25% de A	195	64,539	-
GP A - MK62,5	62,5% de MK e 37,5% de A	163	96,809	-
GP A - MK50	50% de MK e 50% de A	130	129,079	-
GP B - MK87,5	87,5% de MK e 12,5% de B	228	-	34,394
GP B - MK75	75% de MK e 25% de B	195	-	68,787
GP B - MK62,5	62,5% de MK e 37,5% de B	163	-	103,181
GP B - MK50	50% de MK e 50% de B	130	-	137,575

Fonte: A autora.

Por fim, foram produzidos um total de 468 corpos de prova cilíndricos com 2 cm de diâmetro e 4 cm de altura, sendo todos com as mesmas dimensões. Na Figura 27 é demonstrada a moldagem dos corpos de prova, e na Figura 28 observa-se os corpos de prova já desmoldados após o tempo de cura.

Figura 27 - Moldagem.



Fonte: A autora.

Figura 28 - Corpos de prova geopoliméricos.



Fonte: A autora.

3.4 CARACTERIZAÇÃO FINAL DO PRODUTO

Para o rompimento através de compressão axial e diametral, utilizou-se de 5 corpos de prova para cada ensaio, os quais foram realizados por uma prensa de modelo AUTOGRAPH AG-I da marca SHIMADZU, com carga máxima de uma tonelada força e velocidade de aplicação de carga com base variação linear das amostras de 1 mm/s.

Para a resistência diametral, com base na NBR 7222 (ABNT, 2011), utilizou-se da Equação 10, tendo em vista que houveram pequenas variações nas dimensões dos corpos de prova, sendo F , d e L as variáveis de carga de ruptura (kN), diâmetro (m) e comprimento (m). Ambos os ensaios de rompimento foram realizados após as datas de cura de 7 e 28 dias.

$$f_{ct,sp} = \frac{2 * F}{\pi * d * L} \quad \text{Equação 10}$$

Já para as determinações de absorção de água por imersão foram utilizadas 3 amostras, ensaio que utilizou-se da NBR 9778 (ABNT, 2005) como princípio, adequando alguns processos. Os corpos de prova foram armazenados em estufa a 60 °C e 80 °C até que chegassem à constância de massa, para então colocá-los em imersão em água.

A norma indica que sejam inseridas três camadas de água, mas tendo em vista que os corpos de prova em questão são menores que os convencionais, adotou-se duas camadas de água para o ensaio. Para a primeira camada, os corpos de prova ficaram sob imersão parcial durante 6 horas, em seguida deixando-os completamente imersos. O teor de absorção de água por imersão das amostras foi determinado pela Equação 11, sendo as massas de amostra seca e saturada representadas por A e B, respectivamente.

$$\text{Absorção de água} = \frac{B - A}{A} \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

Em seguida foram coletados os corpos de prova já rompidos para o desenvolvimento das amostras para a caracterização por DRX, com o intuito de comparar os resultados com os obtidos anteriores às reações de geopolimerização. Então foram identificados os picos das fases cristalinas nos espectros de DRX que tiveram sua intensidade reduzida e auxiliaram na formação do geopolímero amorfo.

Por fim, foram produzidas amostras dos corpos de prova para microscopia eletrônica de varredura (FEG) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), conforme apresentado pela Figura 29, com a finalidade de avaliar a interação entre geopolímero e os agregados minerais em meio alcalino, utilizando o microscópio FEG SEM, Tescan, Mira 3, com detectores SE, BSE e microsonda analítica de raios-X Oxford X-Maxn 50 (EDS).

Figura 29 - Amostra para ensaio de MEV.



Fonte: A autora.

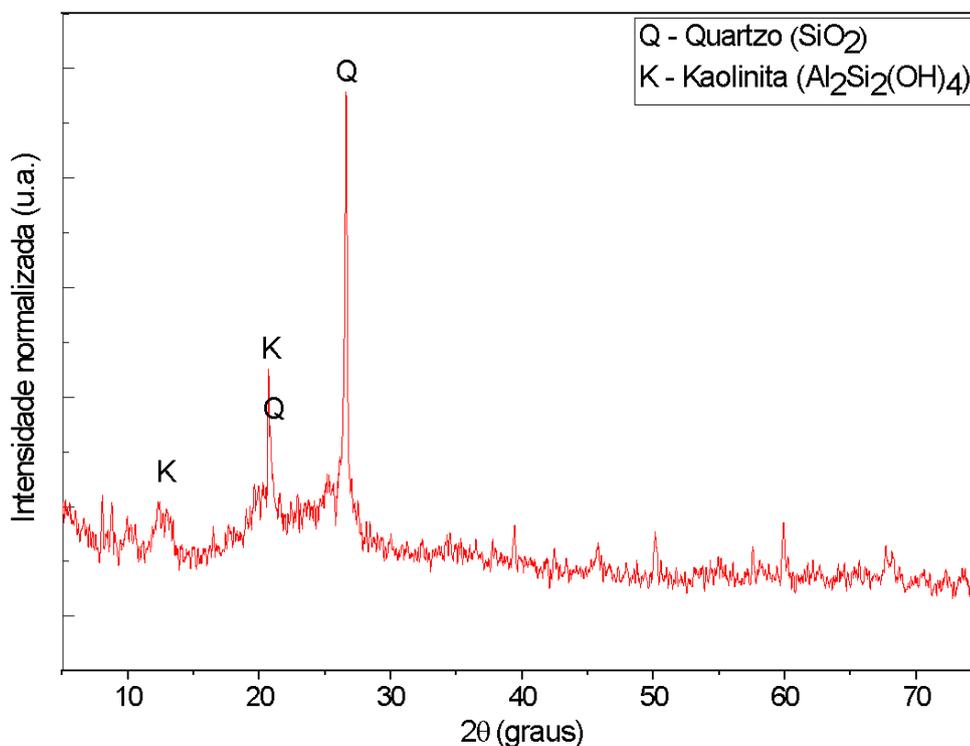
Através dessas análises foram verificadas se as partículas de agregado dissolveram ou não no meio alcalino para produção dos geopolímeros assim como a formação de cristais ou padrões distintos nas amostras.

4 RESULTADOS

4.1 RESULTADOS - ETAPA 1

Foi realizado o DRX para o metacaulim (Figura 30), onde é possível observar principalmente as fases cristalinas de silício, apresentado através do quartzo (SiO_2). Também nota-se a presença de kaolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{OH})_4$), indicando que o material não realizou a calcinação completamente.

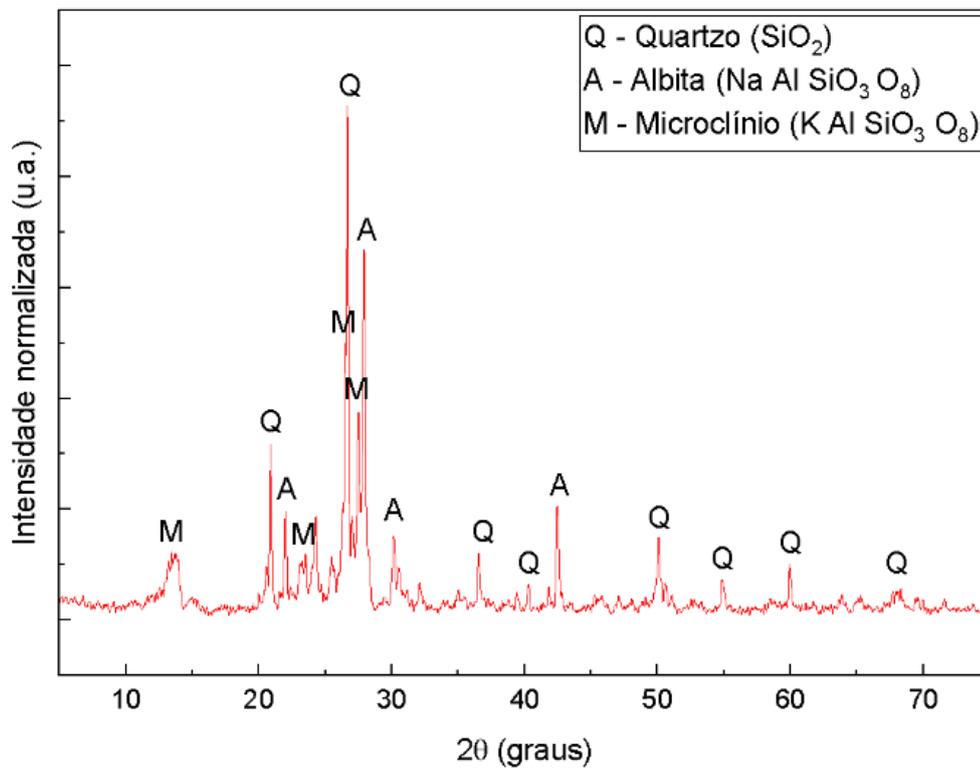
Figura 30 - DRX metacaulim.



Fonte: A autora.

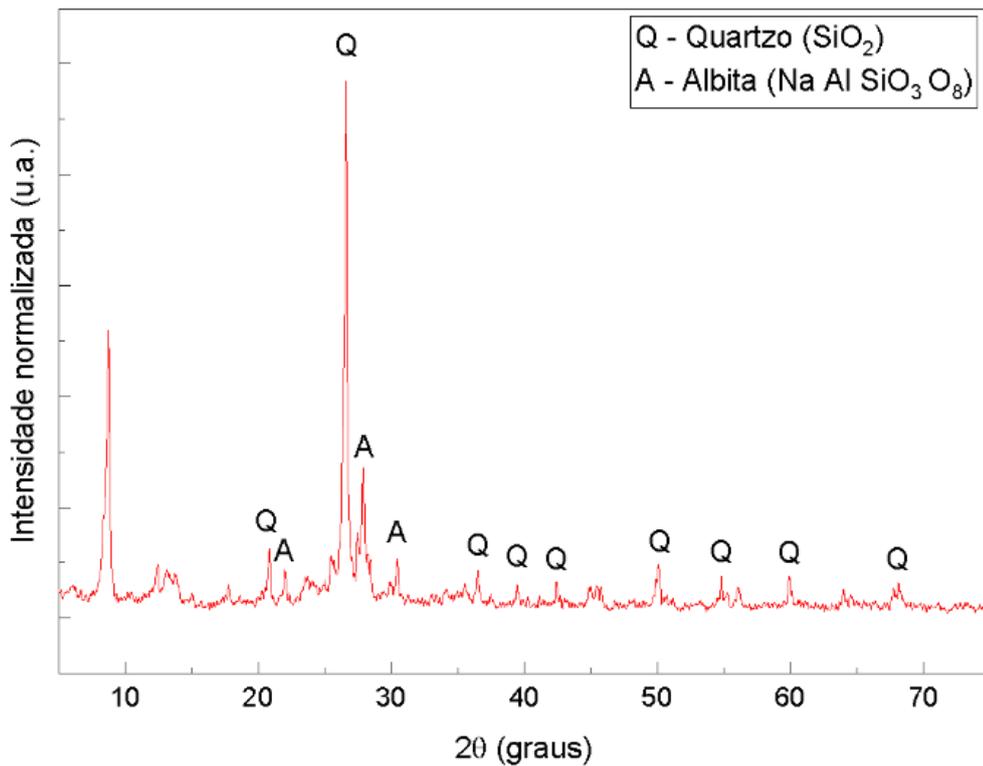
Através deste ensaio, foi possível observar que ambos os agregados possuem fases cristalinas de quartzo (SiO_2) e albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) em sua composição, além do microclínio (KAlSi_3O_8) para o agregado A, tendo os resultados apresentados pela Figura 31 e Figura 32. Estes minerais por apresentarem silício e alumínio em sua composição podem atuar como precursores para a geração de geopolímeros.

Figura 31 - DRX agregado A.



Fonte: A autora.

Figura 32 - DRX agregado B.



Fonte: A autora.

Para o ensaio de determinação da massa específicas dos materiais, os resultados obtidos foram organizados na Tabela 7, podendo então realizar a substituição em volume do metacaulim através do uso dos agregados nas composições.

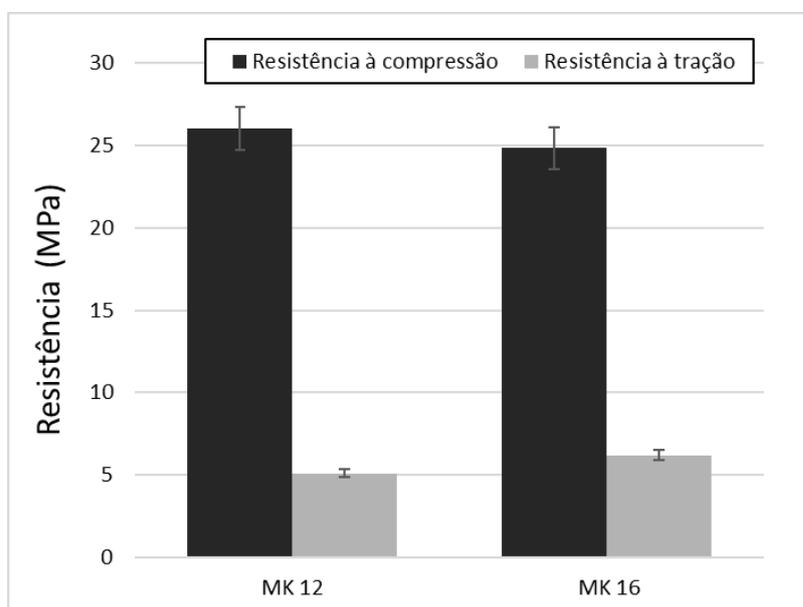
Tabela 7 - Resultados massa específica.

Material	Metacaulim	Agregado A	Agregado B
Massa específica (g/cm ³)	2,540	2,522	2,688

Fonte: A autora

Após o desenvolvimento dos corpos de prova e estes terem atingido o período de cura de 7 dias, realizou-se os ensaios de rompimento à compressão diametral e axial, tendo seus resultados apresentados pelo gráfico da Figura 33. Como a composição que apresentou maior resistência à compressão axial foi a com 12 mols/L, adotou-se esta solução para a produção dos demais geopolímeros.

Figura 33 - Resistência mecânica geopolímeros 12M e 16M à 60 °C (7 dias).



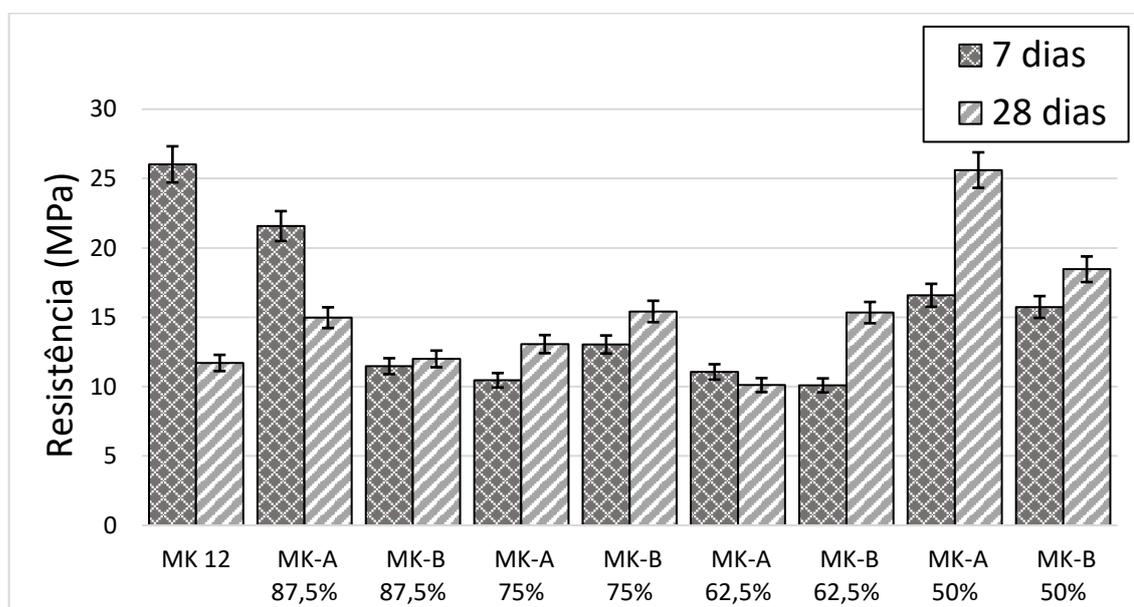
Fonte: A autora.

4.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA

Após moldados e tendo atingido os períodos de cura referente a 7 e 28 dias, foi realizado o rompimento por compressão axial e diametral dos corpos de prova. Os

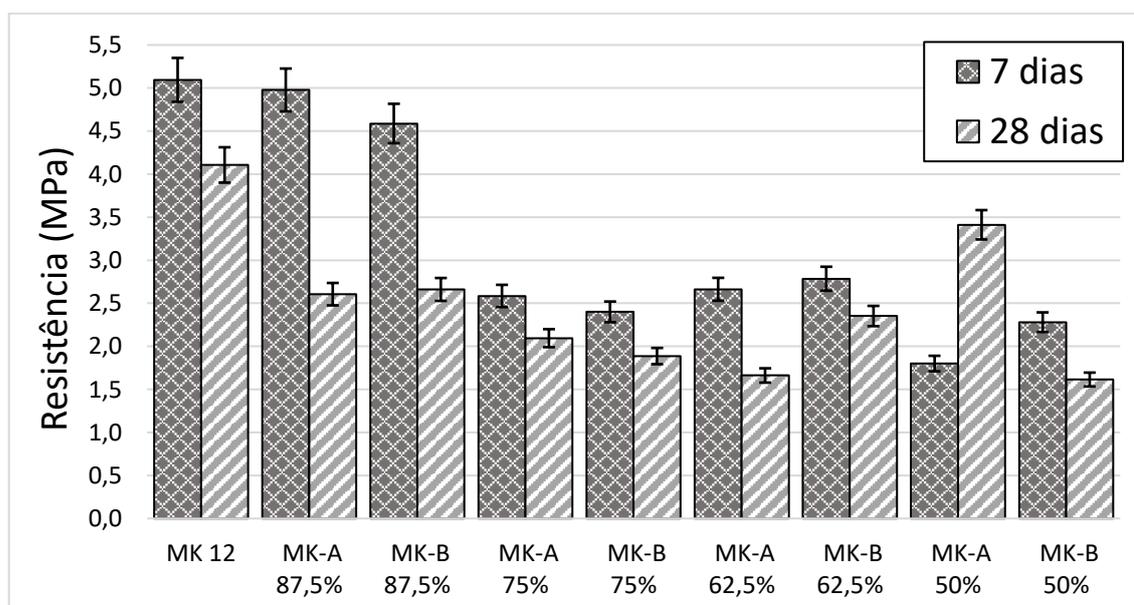
resultados atingidos foram organizados nos gráficos representados através da Figura 34 e Figura 35 para a temperatura de cura de 60 °C.

Figura 34 – Resistência à compressão dos geopolímeros à 60 °C.



Fonte: A autora.

Figura 35 - Resistência à tração dos geopolímeros à 60 °C.



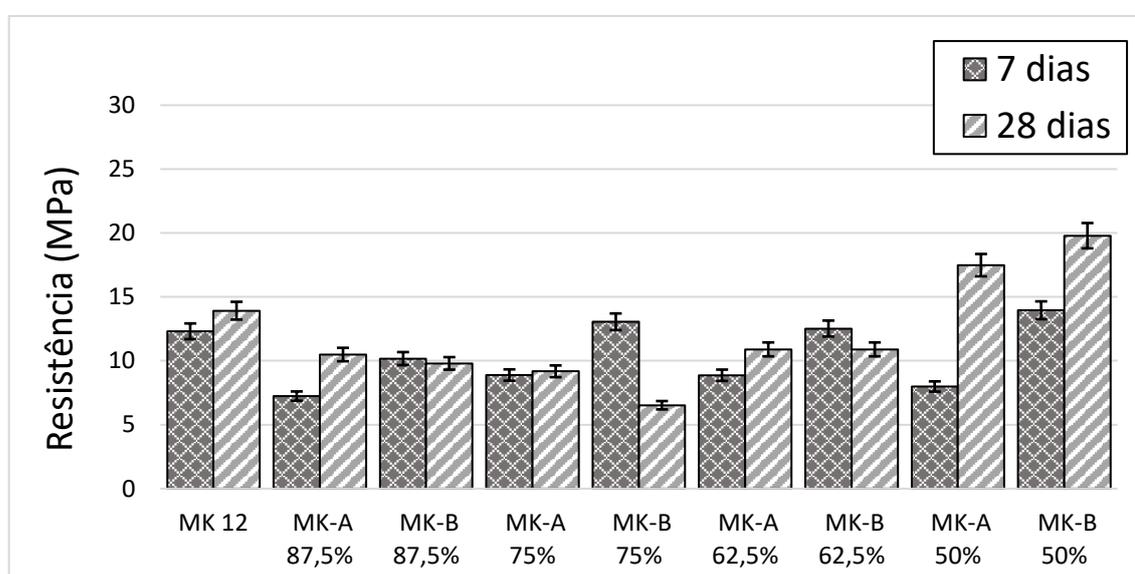
Fonte: A autora.

Pode ser observado que as resistências para 7 dias de cura apresentaram uma queda com o uso dos agregados, porém para o de 28 dias houve aumento em

quase todas as composições. Agora comparando as resistências quanto ao tempo de cura, algumas composições de 7 dias apresentaram valores superiores às de 28. Isso pode ter ocorrido devido ao crescimento de retração durante o tempo de cura em estufa, sabendo-se que o esperado era o ganho de resistência com o passar dos dias. Já na Figura 36 e

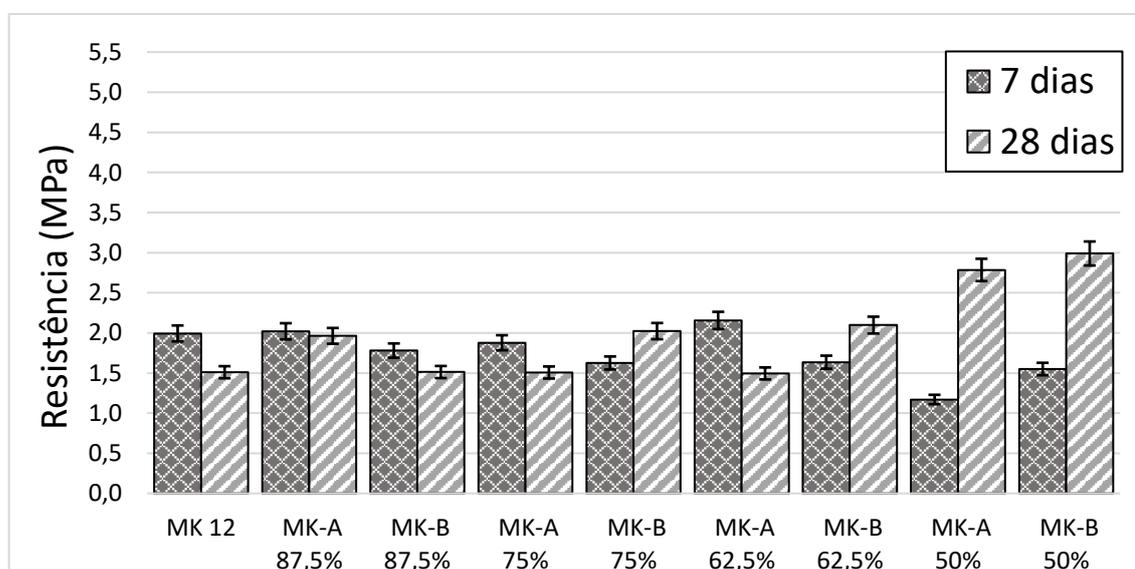
Figura 37 observa-se os resultados para os ensaios de rompimento para os corpos de prova com cura em temperatura à 80 °C.

Figura 36 - Resistência à compressão dos geopolímeros à 80 °C.



Fonte: A autora.

Figura 37 - Resistência à tração dos geopolímeros à 80 °C.



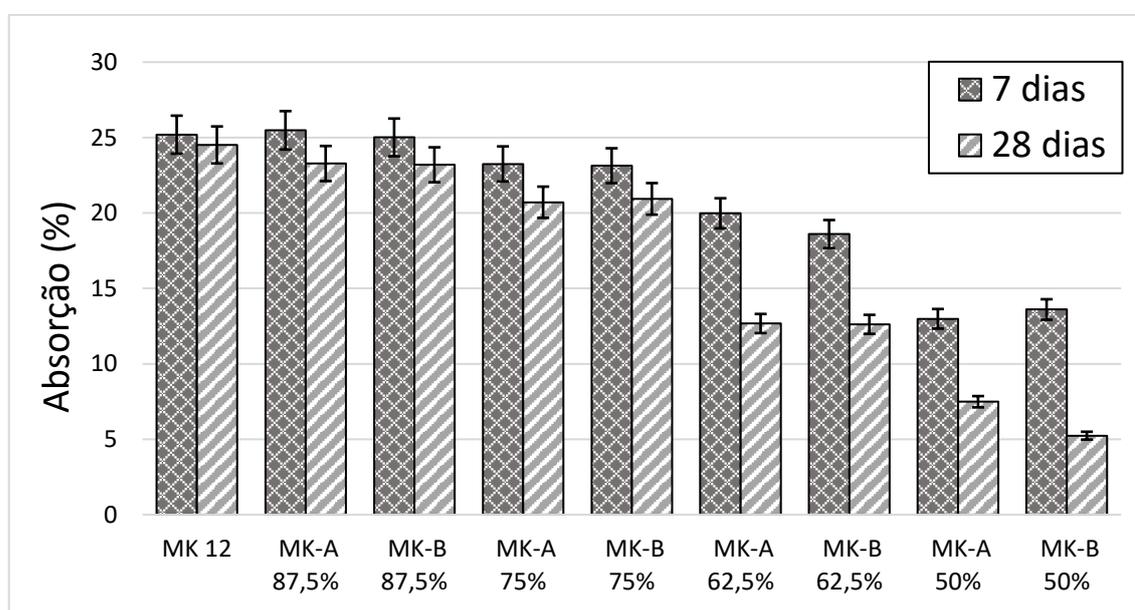
Fonte: A autora.

Para os geopolímeros em cura à 80° C, os resultados apresentaram um aumento nas resistências com o passar dos dias para a maioria das composições. Porém quando analisando a influência da temperatura, percebe-se que houve uma queda considerável nas resistências em praticamente todas as composições com o aumento deste parâmetro. Isto pode ser devido à perda de água ainda mais rápida com a alta temperatura, resultando em maior retração.

4.3 ABSORÇÃO

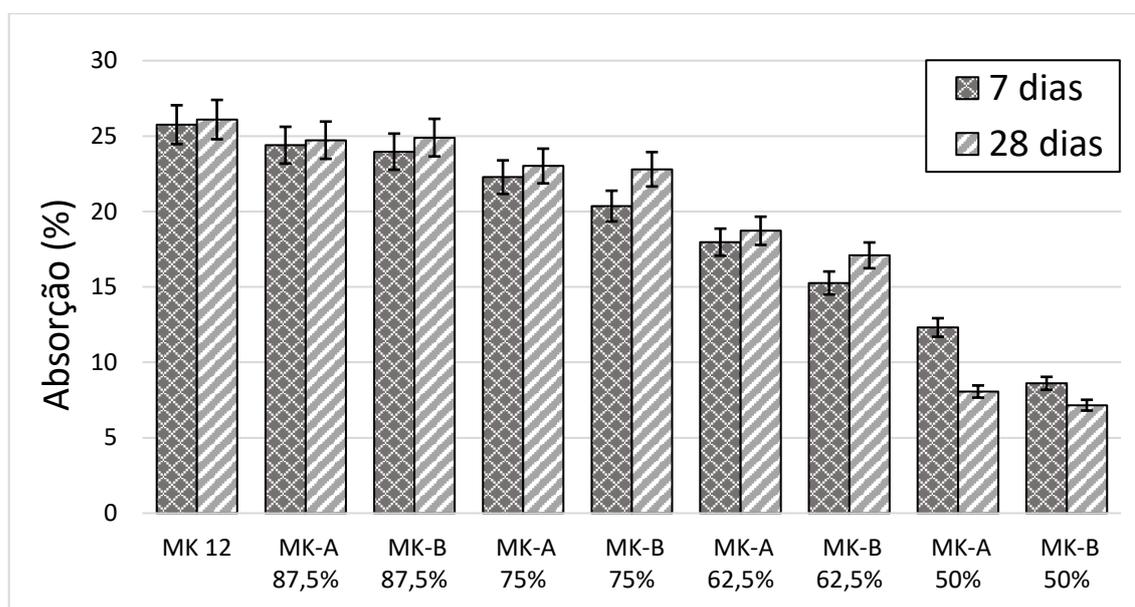
Também foi realizado o ensaio de absorção dos corpos de prova para todas as composições, podendo-se observar os resultados nos gráficos apresentados através da Figura 38, para temperatura de 60 °C, e da Figura 39, para 80 °C.

Figura 38 - Ensaio de absorção dos corpos de prova de 60 °C.



Fonte: A autora.

Figura 39 - Ensaio de absorção dos corpos de prova de 80 °C.



Fonte: A autora.

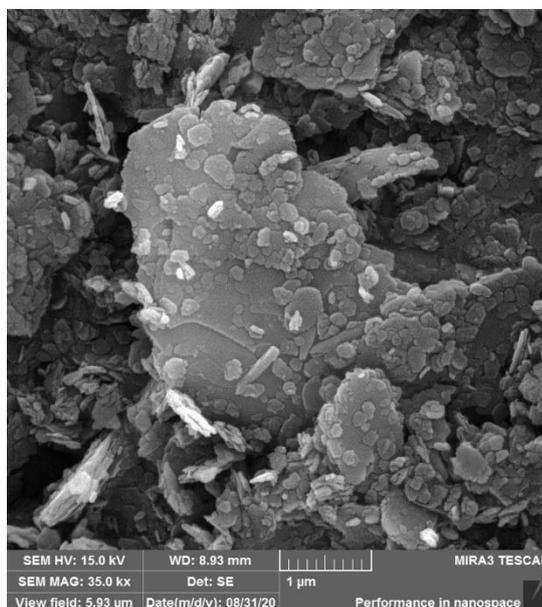
Analisando os resultados é possível pontuar que quanto maior a utilização de metacaulim para o desenvolvimento do compósito, também maior será a sua absorção, conseqüentemente maior será a quantidade de poros capilares nos corpos de prova. Para os geopolímeros com cura de 60 °C, observa-se que a absorção diminuiu com o decorrer dos dias, havendo como possibilidade a geopolimerização estar em desenvolvimento, fazendo com que os poros do produto sejam preenchidos por produtos da reação, diminuindo assim os vazios.

Esta redução na porosidade pode estar ligada também a maior absorção do próprio metacaulim quando comparado aos agregados, sendo que as partículas de metacaulim apresentam estrutura lamelar e com porosidade elevada devido a sua forma de fabricação. É possível observar através da

Figura 40, microscopicamente a estrutura do metacaulim.

Já para os geopolímeros com cura à 80 °C observa-se que a absorção sofreu um aumento com o passar dos dias. Isto pode ter ocorrido devido à retração dos corpos de prova, fazendo com que haja mais fissuras com o decorrer do tempo, resultando em maior quantidade de vazios.

Figura 40 - MEV metacaulim.



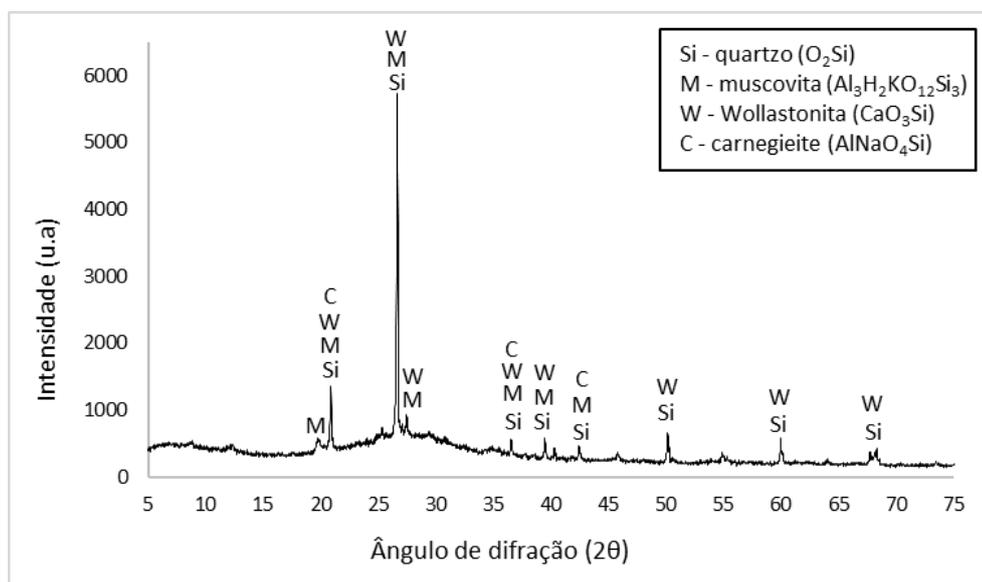
Fonte: A autora.

Relacionando os ensaios de resistência mecânica e absorção, observa-se que praticamente todas as amostras que apresentaram maior porcentagem de absorção também foram aquelas que apresentaram menor resistência mecânica e isso se dá por conta do maior número de vazios.

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)

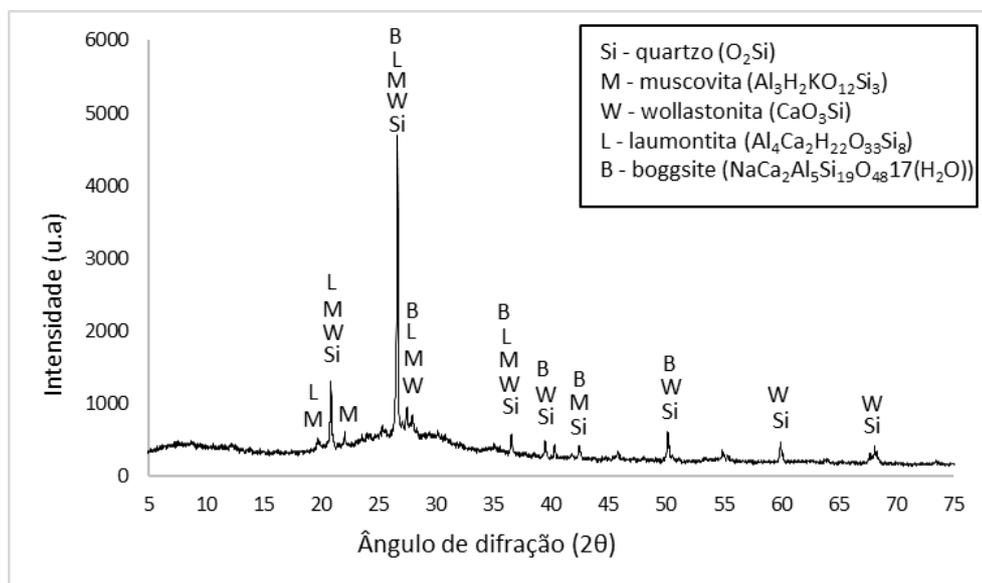
Após os ensaios de rompimento dos corpos de prova foram feitos os de DRX, sendo o material usado para a produção das amostras utilizadas na realização deste ensaio, os próprios geopolímeros já rompidos. Da Figura 41 a Figura 58 é possível observar os resultados obtidos para as composições referentes à temperatura de cura de 60 °C tanto para a data de 7 dias de cura quanto para 28 dias.

Figura 41 - DRX geopolímero MK12 60 °C (7 dias).



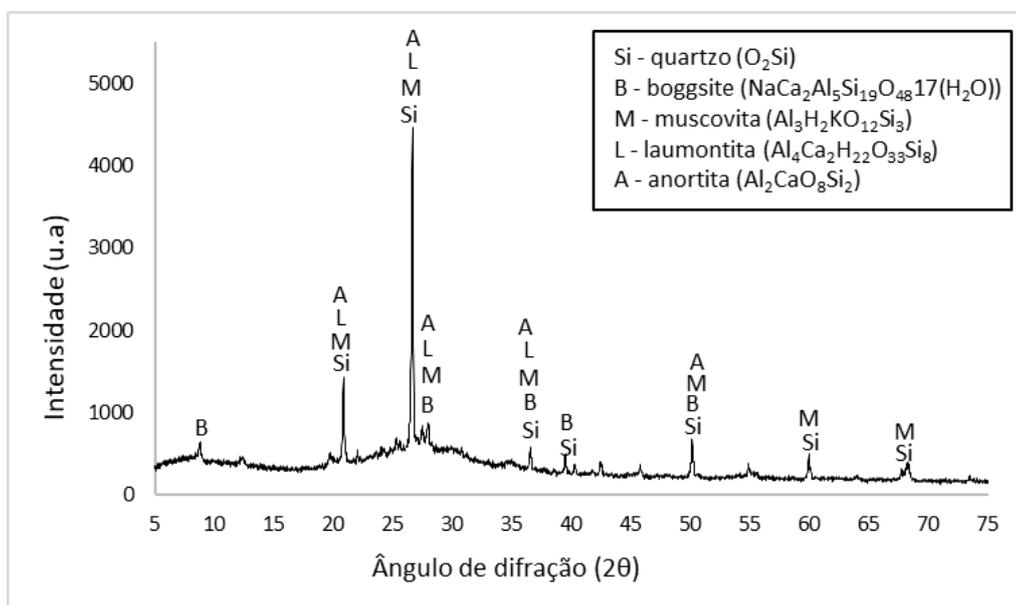
Fonte: A autora.

Figura 42 - DRX geopolímero MK-A 87,5% 60 °C (7 dias).



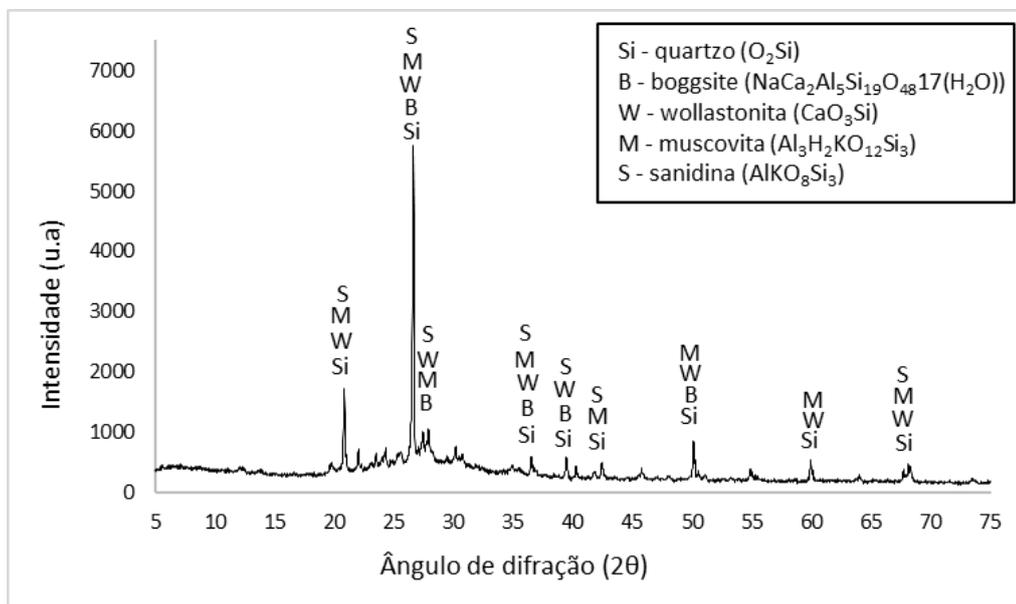
Fonte: A autora.

Figura 43 - DRX geopolímero MK-B 87,5% 60 °C (7 dias).



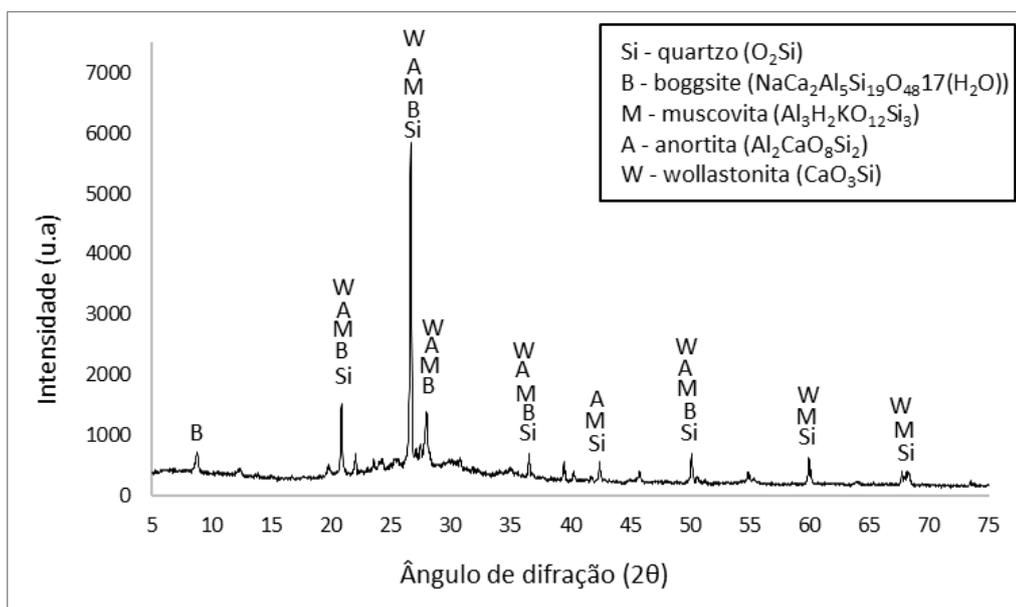
Fonte: A autora.

Figura 44 - DRX geopolímero MK-A 75% 60 °C (7 dias).



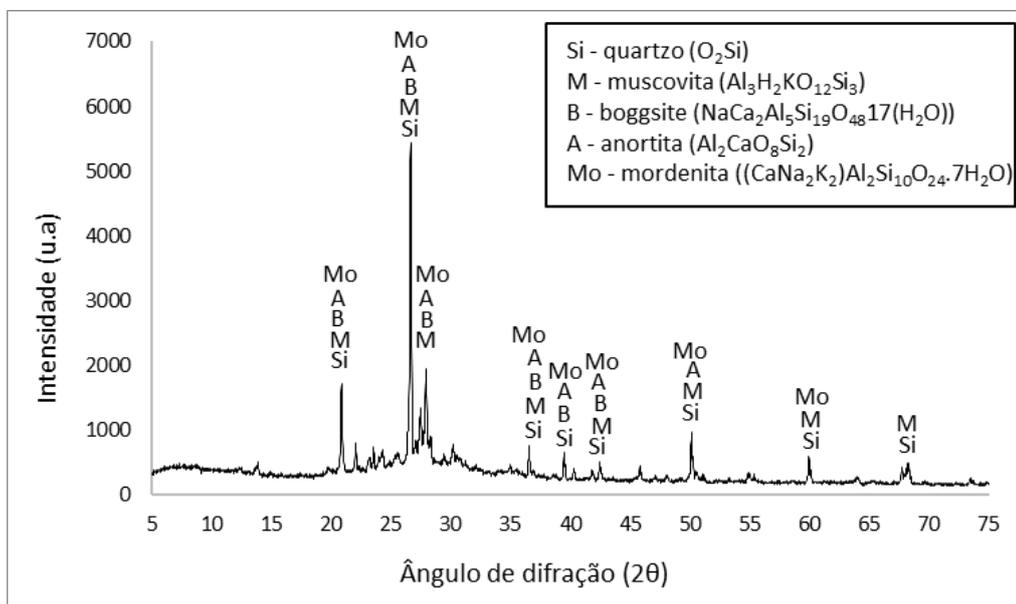
Fonte: A autora.

Figura 45 - DRX geopolímero MK-B 75% 60 °C (7 dias).



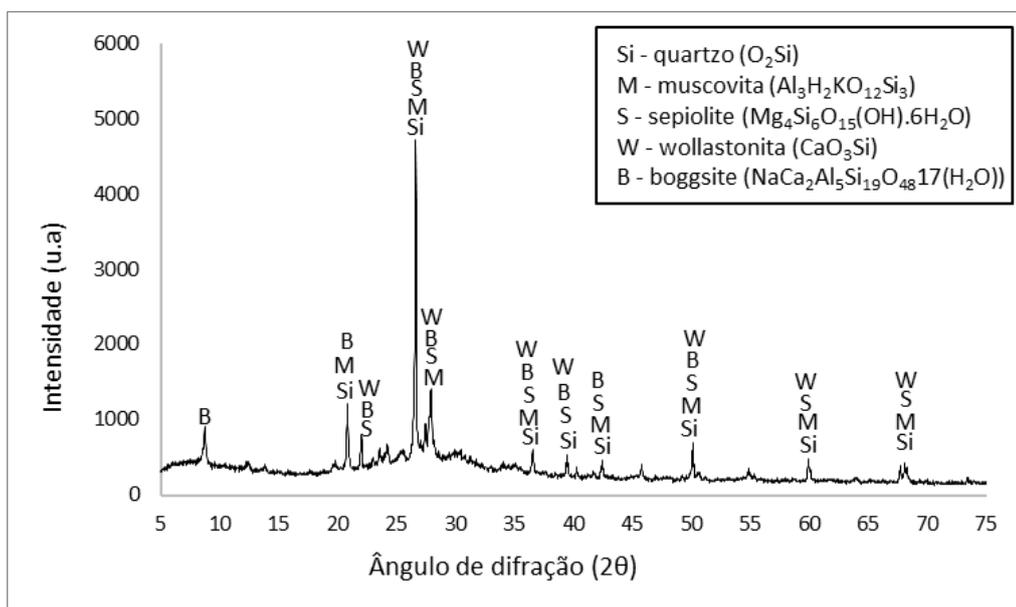
Fonte: A autora.

Figura 46 - DRX geopolímero MK-A 62,5% 60 °C (7 dias).



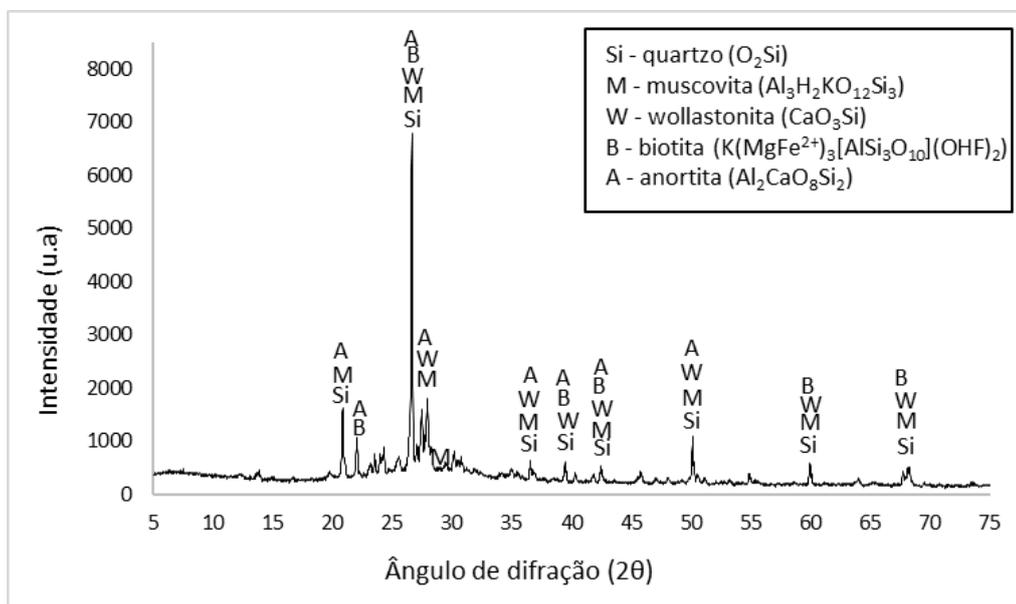
Fonte: A autora.

Figura 47 - DRX geopolímero MK-B 62,5% 60 °C (7 dias).



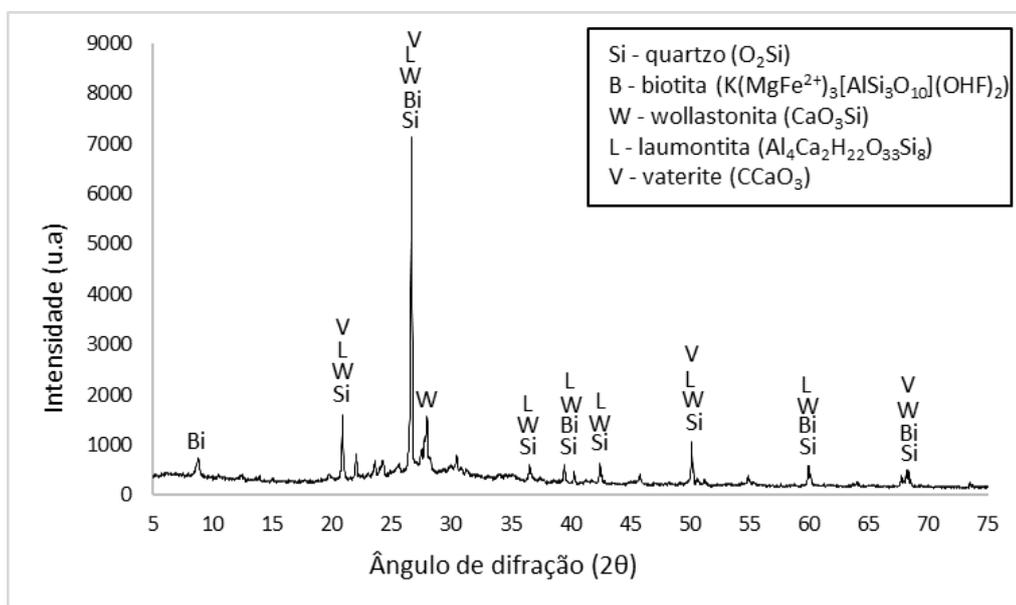
Fonte: A autora.

Figura 48 - DRX geopolímero MK-A 50% 60 °C (7 dias).



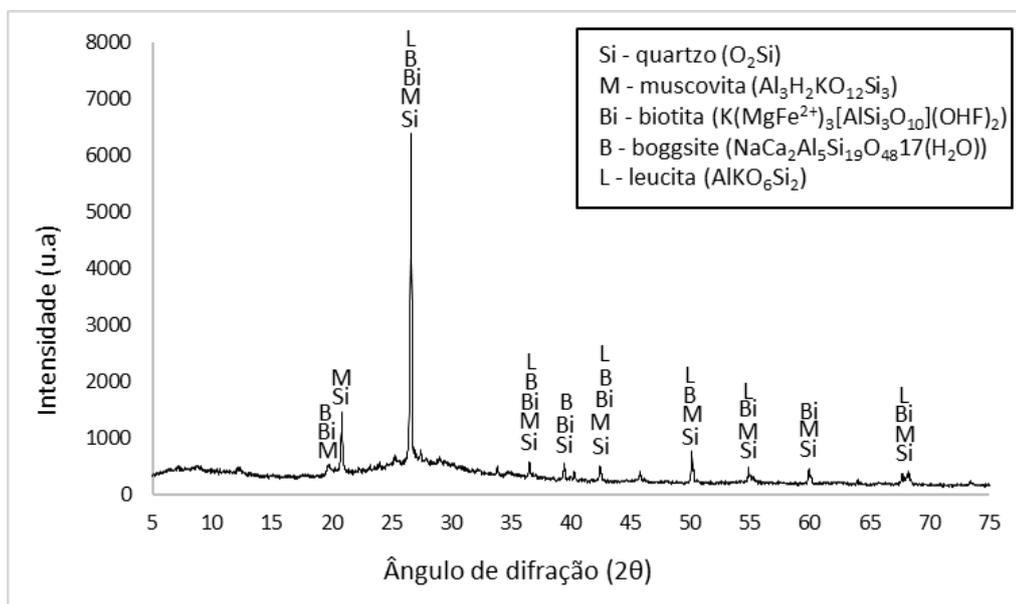
Fonte: A autora.

Figura 49 - DRX geopolímero MK-B 50% 60 °C (7 dias).



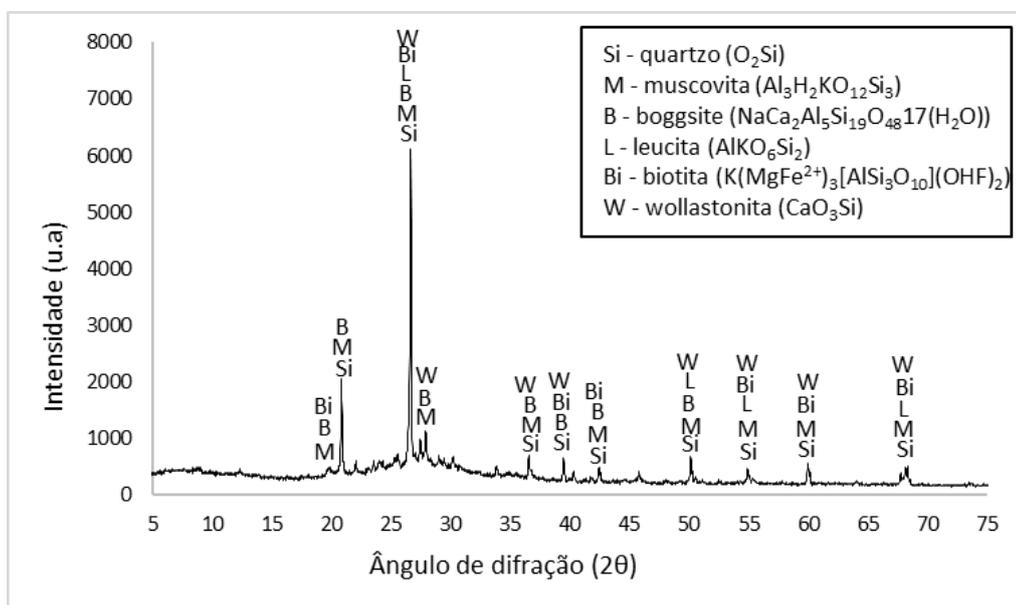
Fonte: A autora.

Figura 50 - DRX geopolímero MK12 60 °C (28 dias).



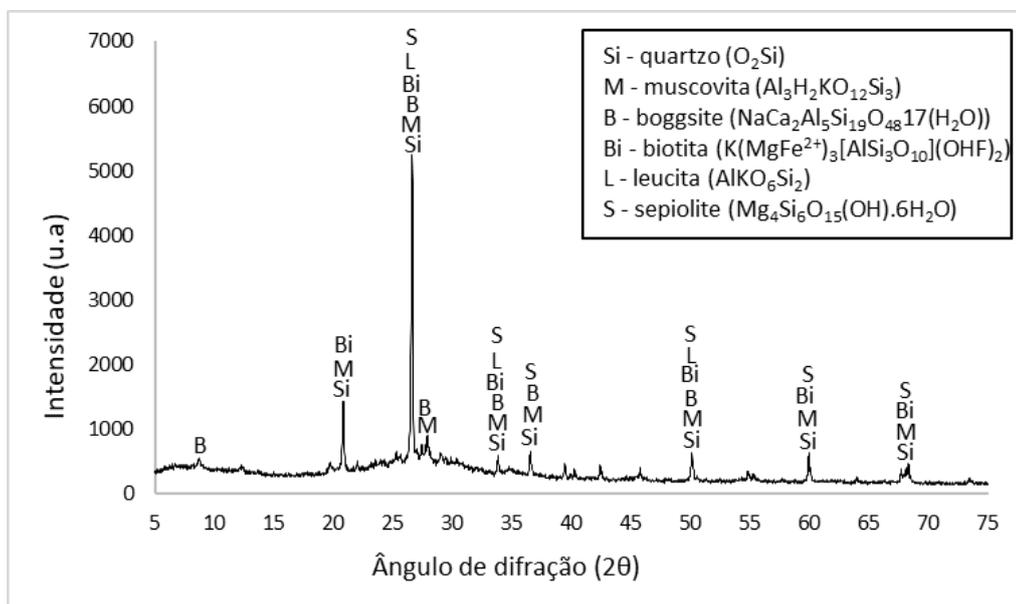
Fonte: A autora.

Figura 51 - DRX geopolímero MK-A 87,5% 60 °C (28 dias).



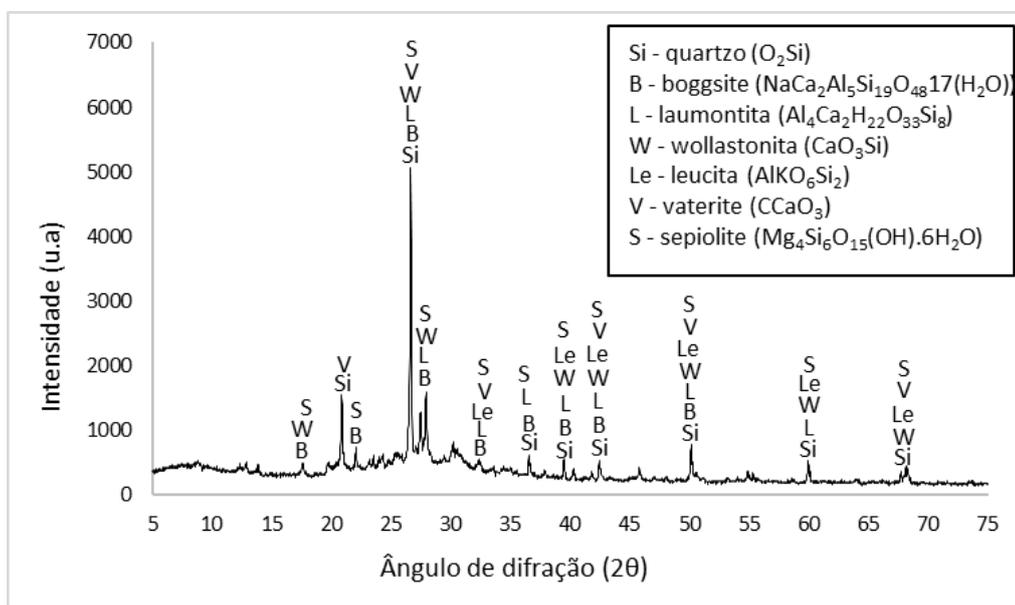
Fonte: A autora.

Figura 52 - DRX geopolímero MK-B 87,5% 60 °C (28 dias).



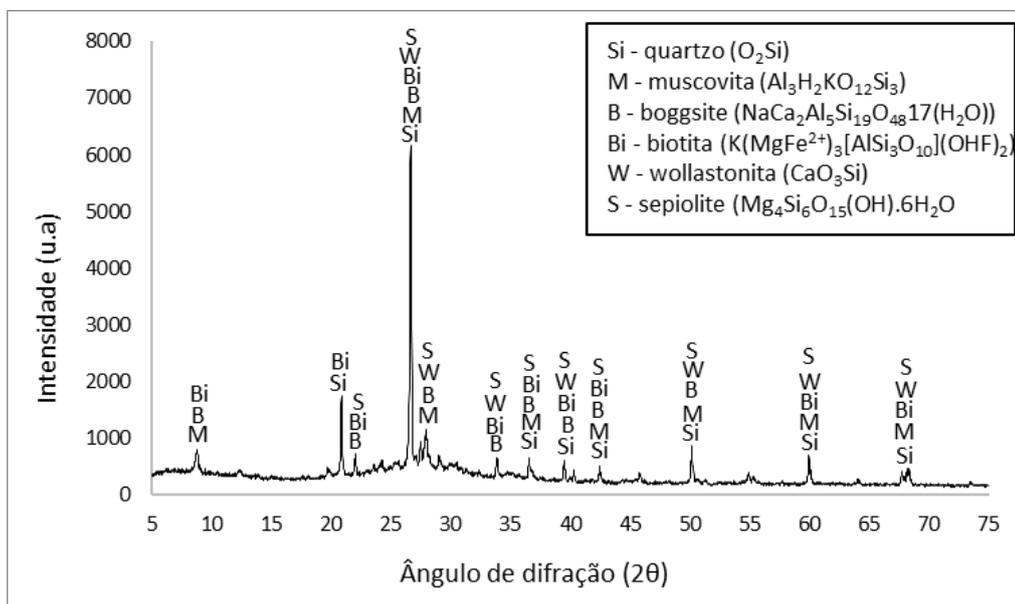
Fonte: A autora.

Figura 53 - DRX geopolímero MK-A 75% 60 °C (28 dias).



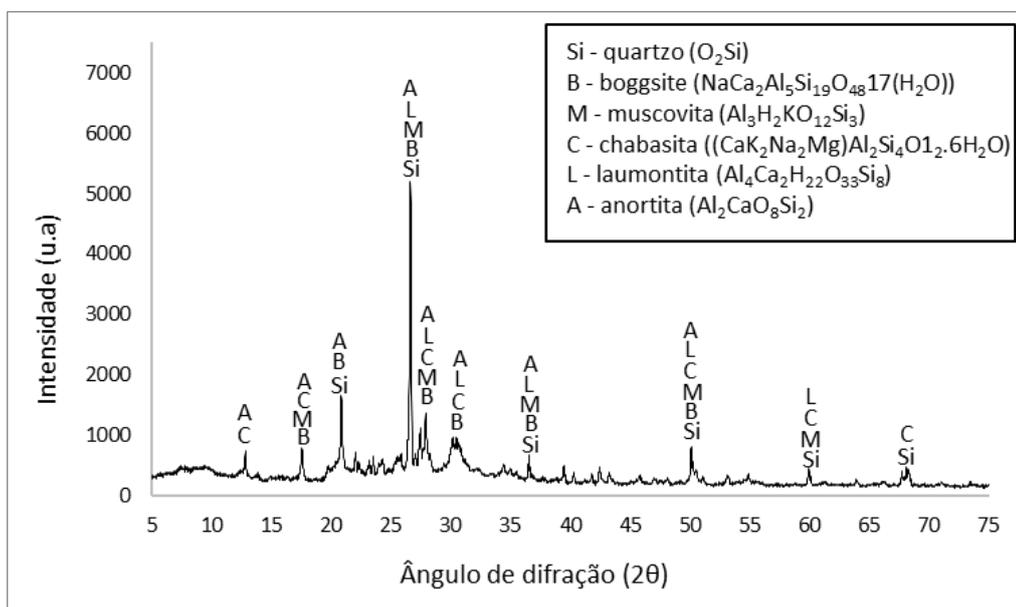
Fonte: A autora.

Figura 54 - DRX geopolímero MK-B 75% 60 °C (28 dias).



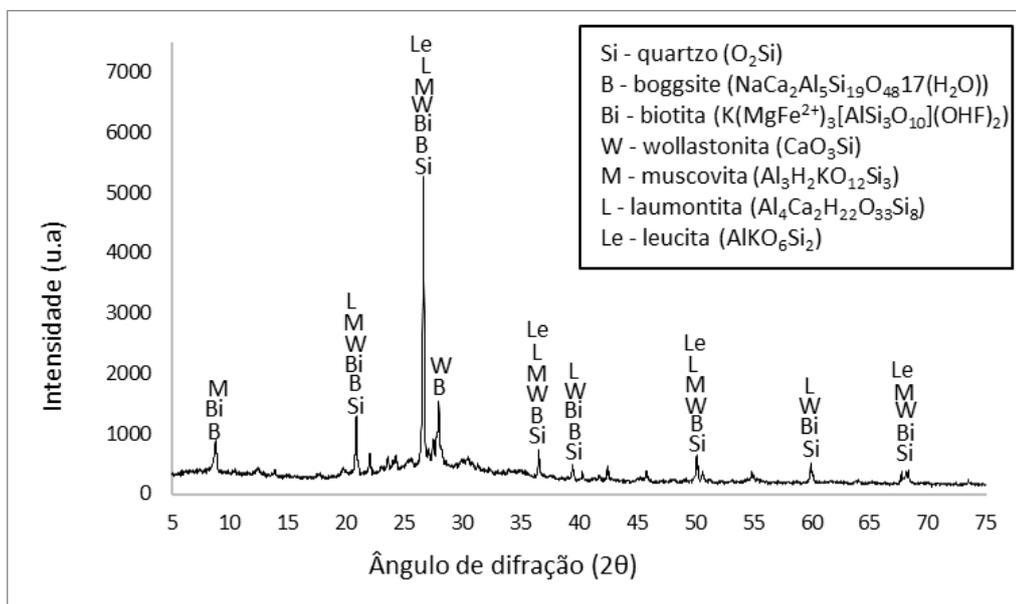
Fonte: A autora.

Figura 55 - DRX geopolímero MK-A 62,5% 60 °C (28 dias).



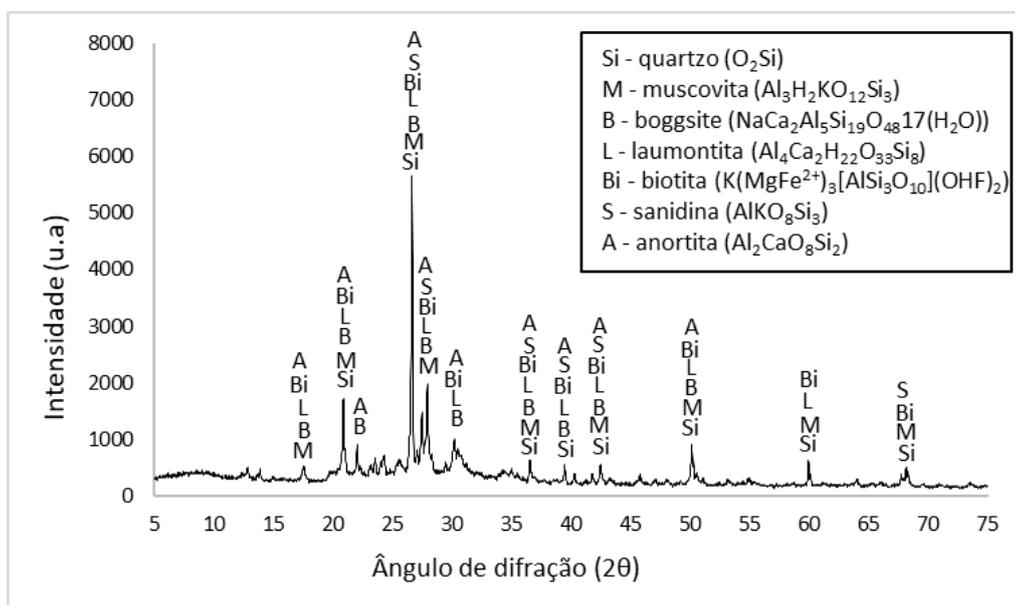
Fonte: A autora.

Figura 56 - DRX geopolímero MK-B 62,5% 60 °C (28 dias).



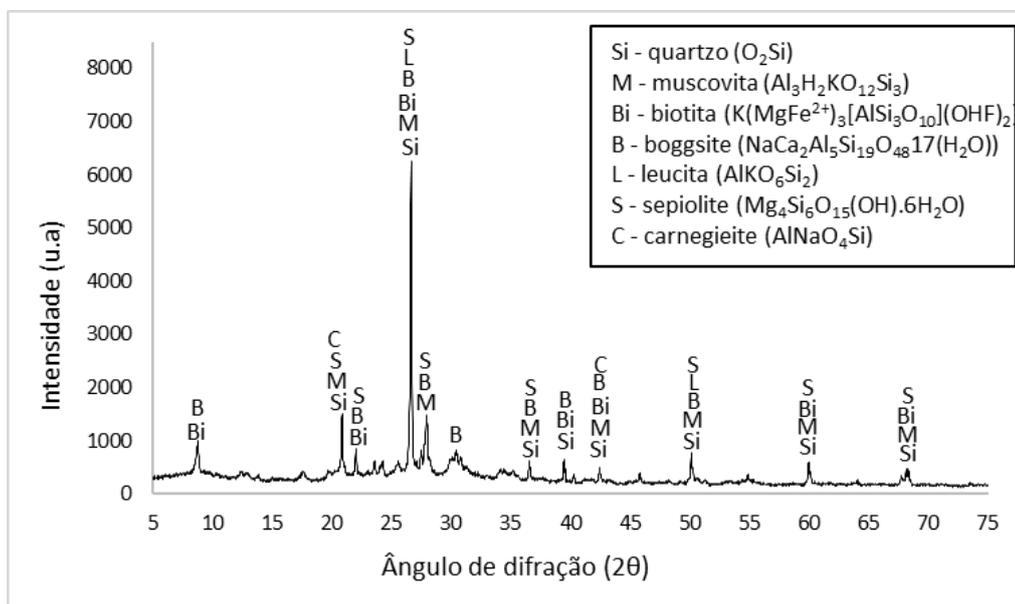
Fonte: A autora.

Figura 57 - DRX geopolímero MK-A 50% 60 °C (28 dias).



Fonte: A autora.

Figura 58 - DRX geopolímero MK-B 50% 60 °C (28 dias).



Fonte: A autora.

Analisando os gráficos, é possível observar que em todas as amostras foram identificadas fases cristalinas de quartzo (O_2Si). Porém este elemento pode ser derivado dos materiais e não da geopolimerização em si, tendo em vista que já havia

sido identificado no DRX dos materiais, conforme demonstrado anteriormente através da Figura 30, Figura 31 e Figura 32.

Também se percebe que as intensidades dos picos aumentaram com o passar dos dias em praticamente todas as composições, indicando que os elementos participaram da geopolimerização, com exceção apenas para aquelas com uso do agregado A com 75%, 62,5% e 50% de metacaulim que não houve aumento de pico. Outros materiais que foram encontrados com maior frequência foram a muscovita ($\text{Al}_3\text{H}_2\text{KO}_{12}\text{Si}_3$), boggsite ($\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{19}\text{O}_{48}17(\text{H}_2\text{O})$), sendo este uma zeólita.

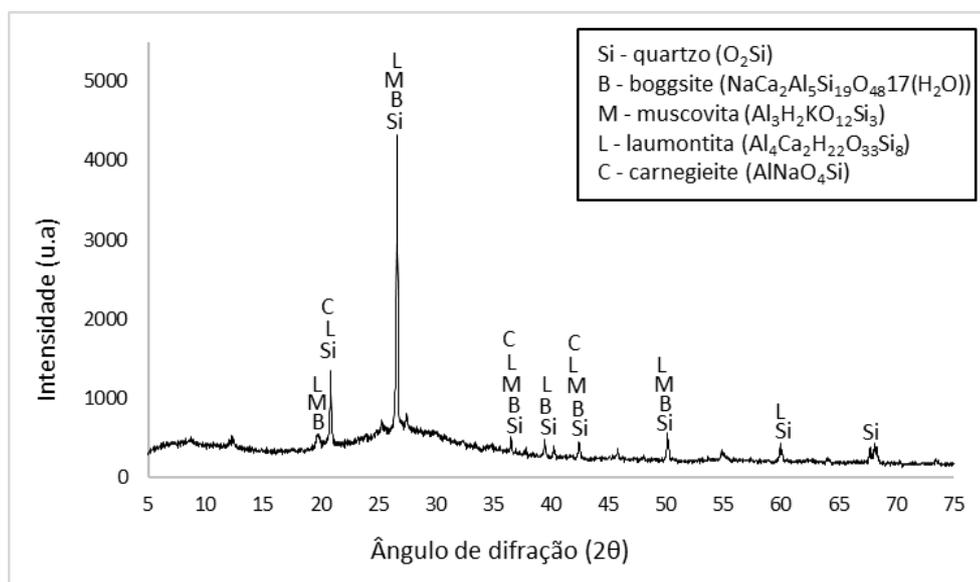
As zeólitas, formadas geralmente em altas temperaturas (DAVIDOVITS, 1991), são estruturas cristalinas cúbicas, que através dos estudos de Zhang, Mackenzie e Brown (2009) foi observado que o grau de sua cristalização é influenciado pela disponibilidade de álcalis, e quando havendo grandes quantidades pode prejudicar a cristalização. Sua produção pode influenciar negativamente a resistência mecânica do compósito, por conta da cristalização elevada poder ser vista como defeitos na matriz dos geopolímeros (KRÓL *et al.*, 2019).

Nos trabalhos de Majdoubi *et al.* (2021) e Peyne *et al.* (2017) a muscovita é identificada já no DRX do metacaulim e o pico do material não se altera muito quando analisado o DRX do geopolímero, indicando a sua pouca participação na etapa de geopolimerização. Esta afirmação também pode ser considerada para o presente trabalho, tendo em vista que o software utilizado para o desenvolvimento dos gráficos de DRX pode não ter identificado algumas fases cristalinas dos materiais.

Segundo Babu e Thangaraj (2023), o boggsite é um mineral ortorrômbico, ou seja, aluminossilicato de sódio e cálcio hidratado representado como N-(C)-A-S-H, responsável pelo aumento de resistência mecânica do material e a formação do elemento é atribuída à redução do teor de CaO na matriz (WAN-EN *et al.*, 2021).

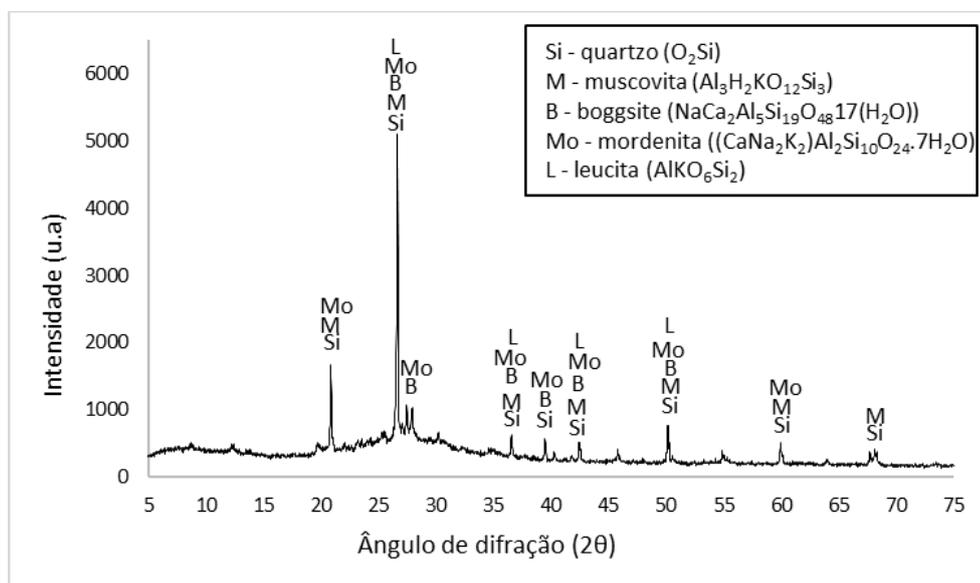
Da Figura 59 até a Figura 76, tem-se os resultados do ensaio para as amostras expostas em cura à temperatura de 80 °C, com datas de 7 e 28 dias.

Figura 59 - DRX geopolímero MK12 80 °C (7 dias).



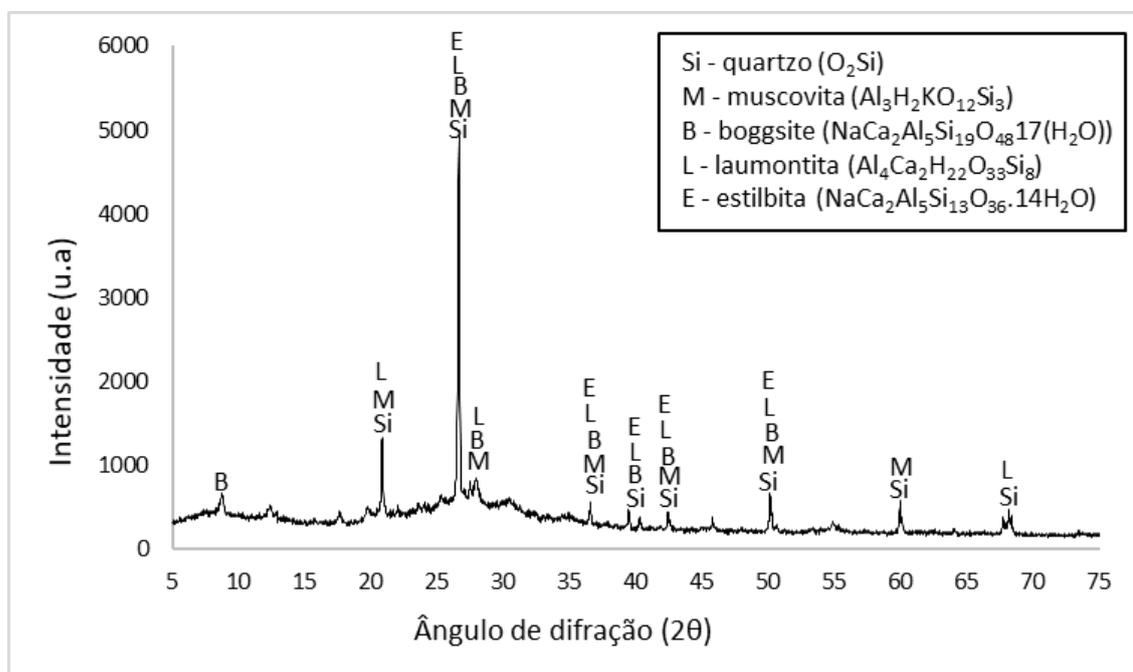
Fonte: A autora.

Figura 60 - DRX geopolímero MK-A 87,5% 80 °C (7 dias).



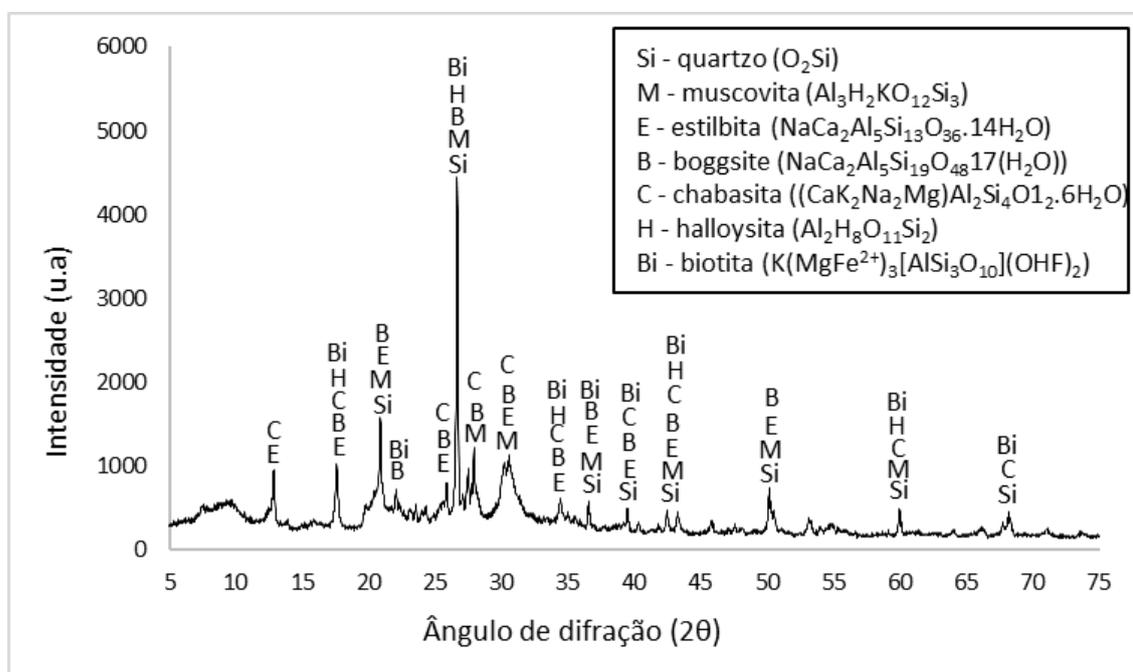
Fonte: A autora.

Figura 61 - DRX geopolímero MK-B 87,5% 80 °C (7 dias).



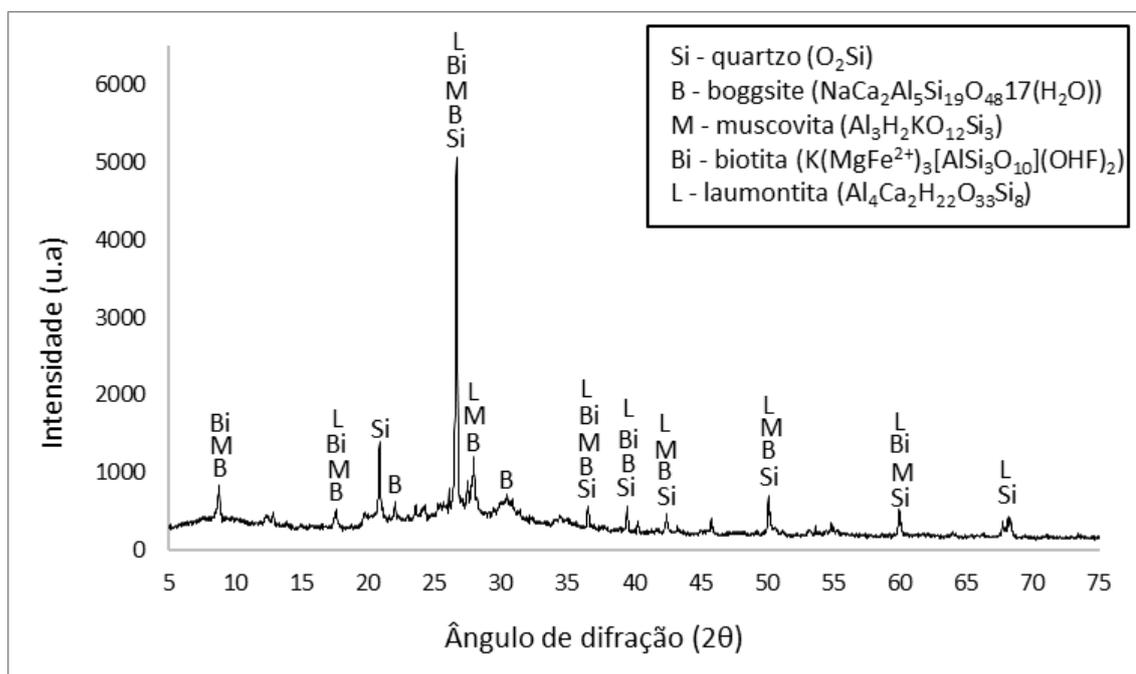
Fonte: A autora.

Figura 62 - DRX geopolímero MK-A 75% 80 °C (7 dias).



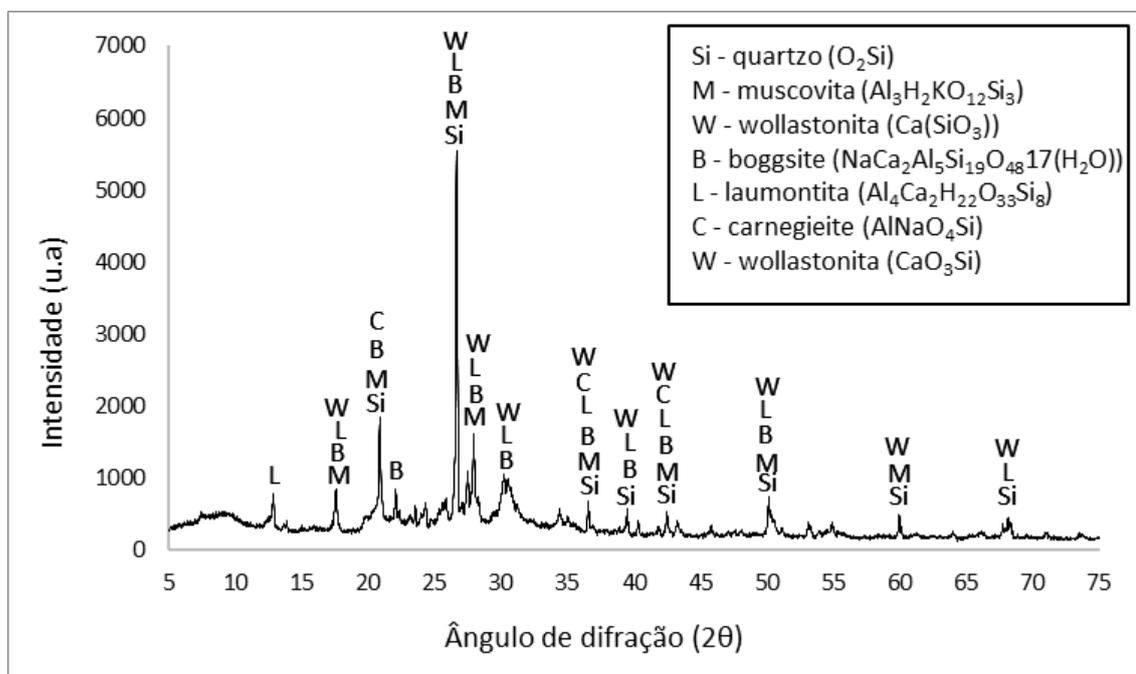
Fonte: A autora.

Figura 63 - DRX geopolímero MK-B 75% 80 °C (7 dias).



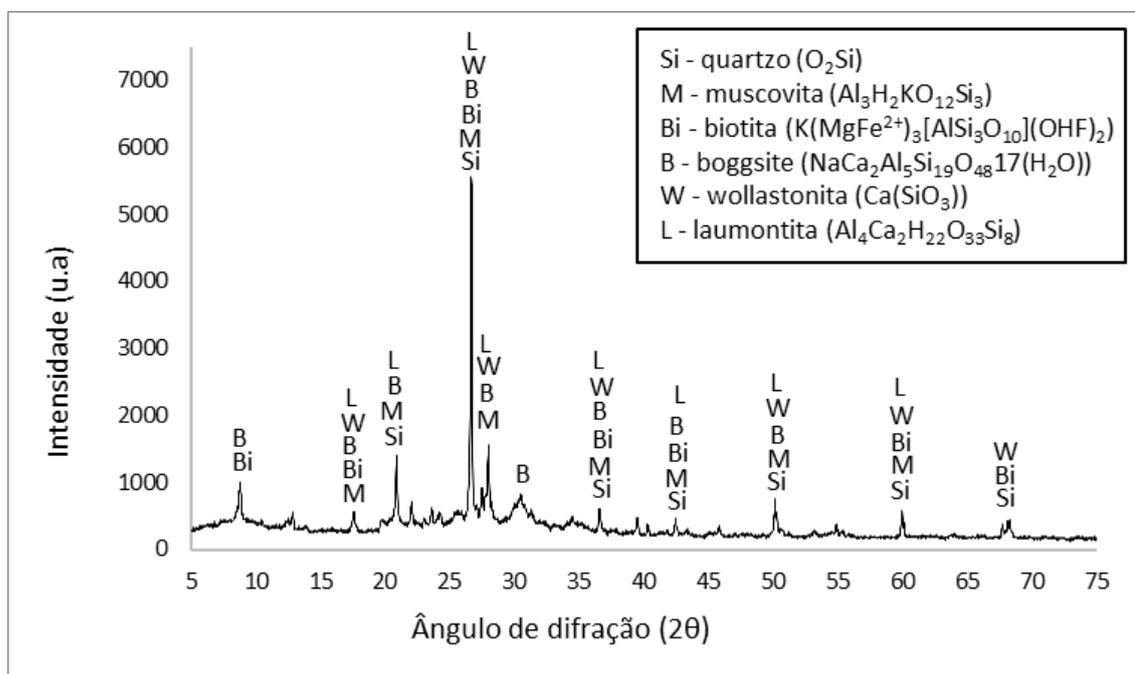
Fonte: A autora.

Figura 64 - DRX geopolímero MK-A 62,5% 80 °C (7 dias).



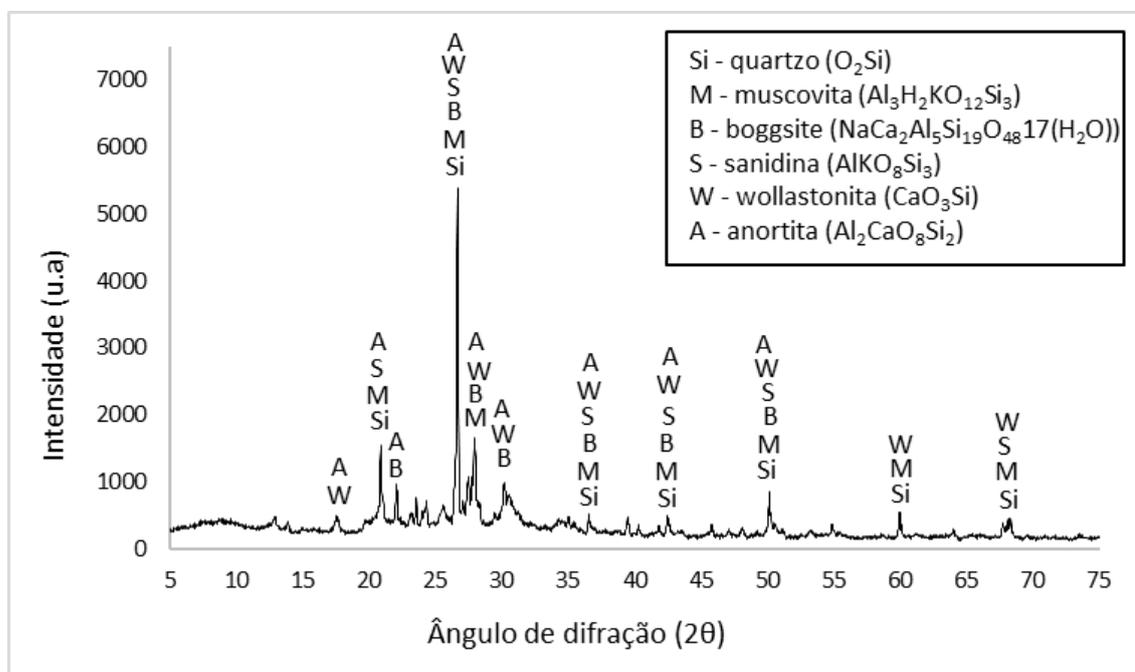
Fonte: A autora.

Figura 65 - DRX geopolímero MK-B 62,5% 80 °C (7 dias).



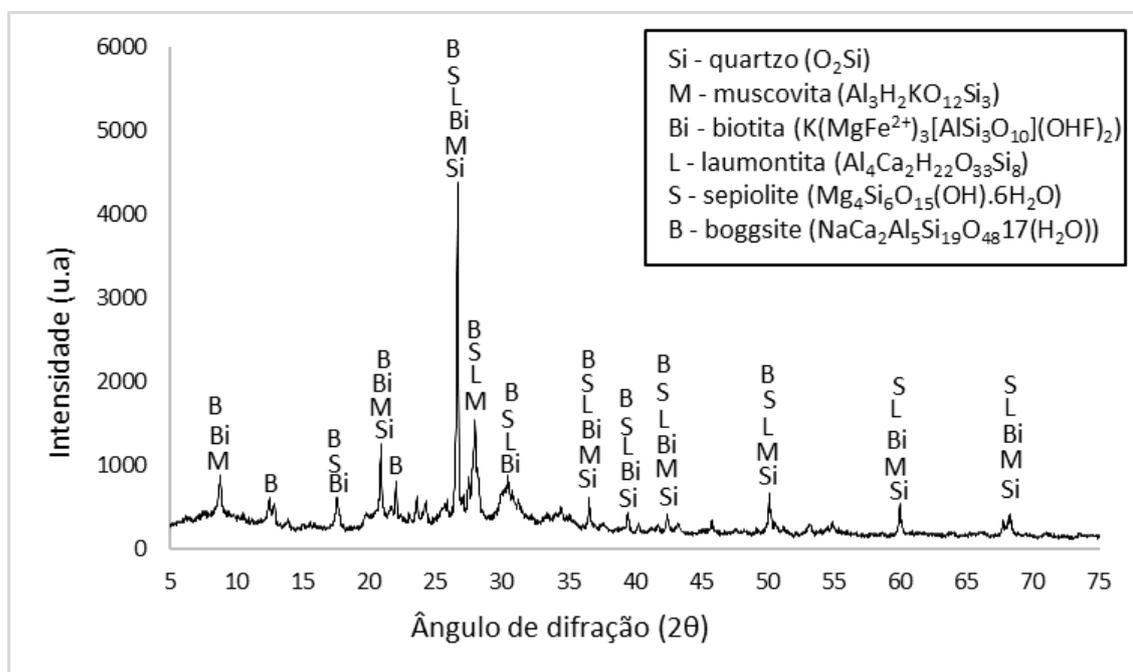
Fonte: A autora.

Figura 66 - DRX geopolímero MK-A 50% 80 °C (7 dias).



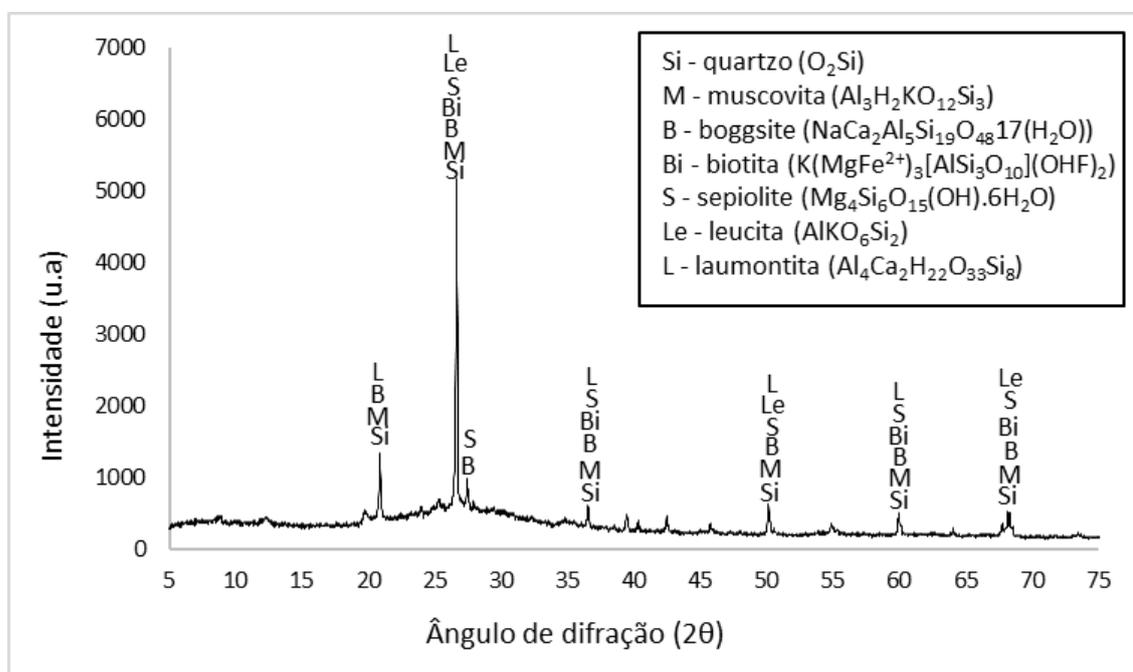
Fonte: A autora.

Figura 67 – DRX geopolímero MK-B 50% 80 °C (7 dias).



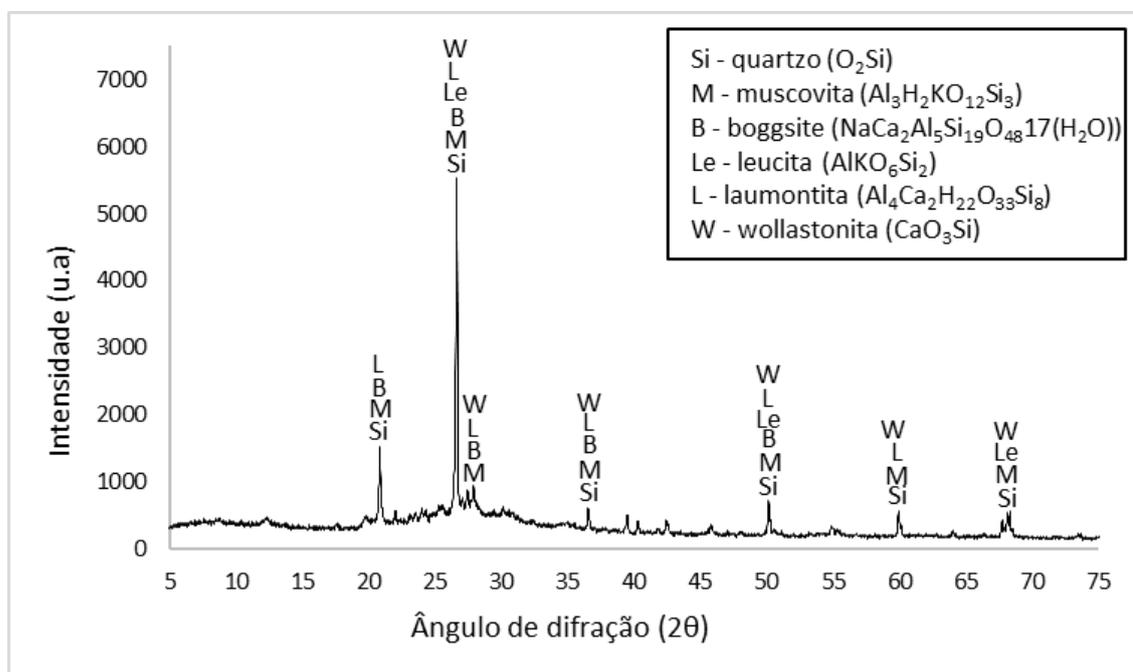
Fonte: A autora.

Figura 68 – DRX geopolímero MK12 80 °C (28 dias).



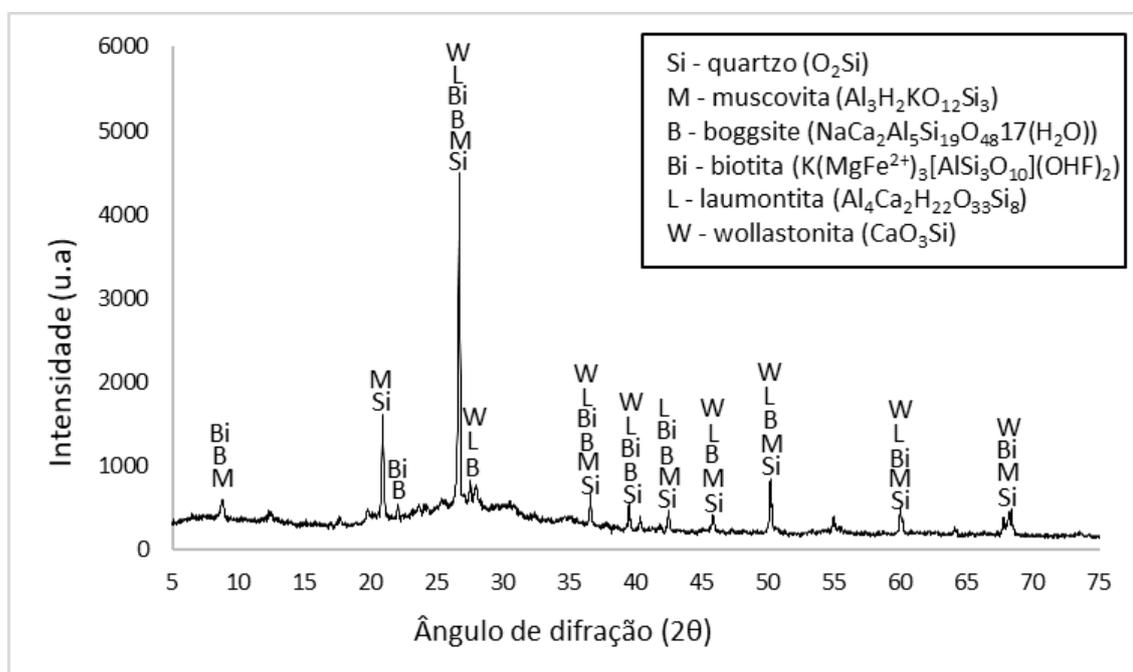
Fonte: A autora.

Figura 69 - DRX geopolímero MK-A 87,5% 80 °C (28 dias).



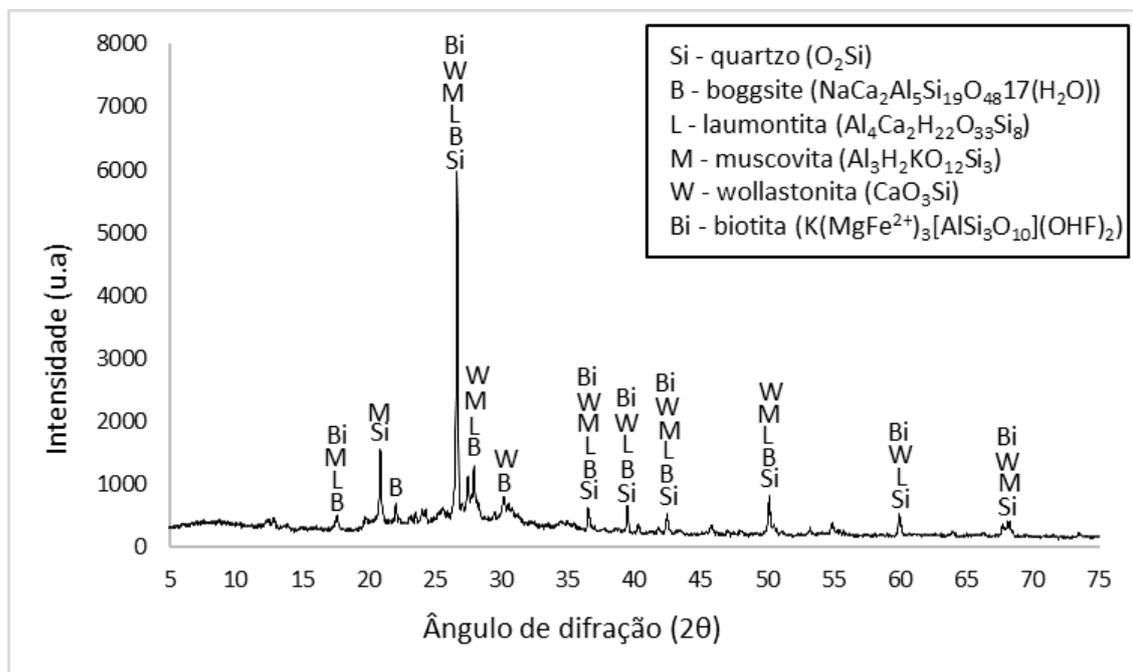
Fonte: A autora.

Figura 70 - DRX geopolímero MK-B 87,5% 80 °C (28 dias).



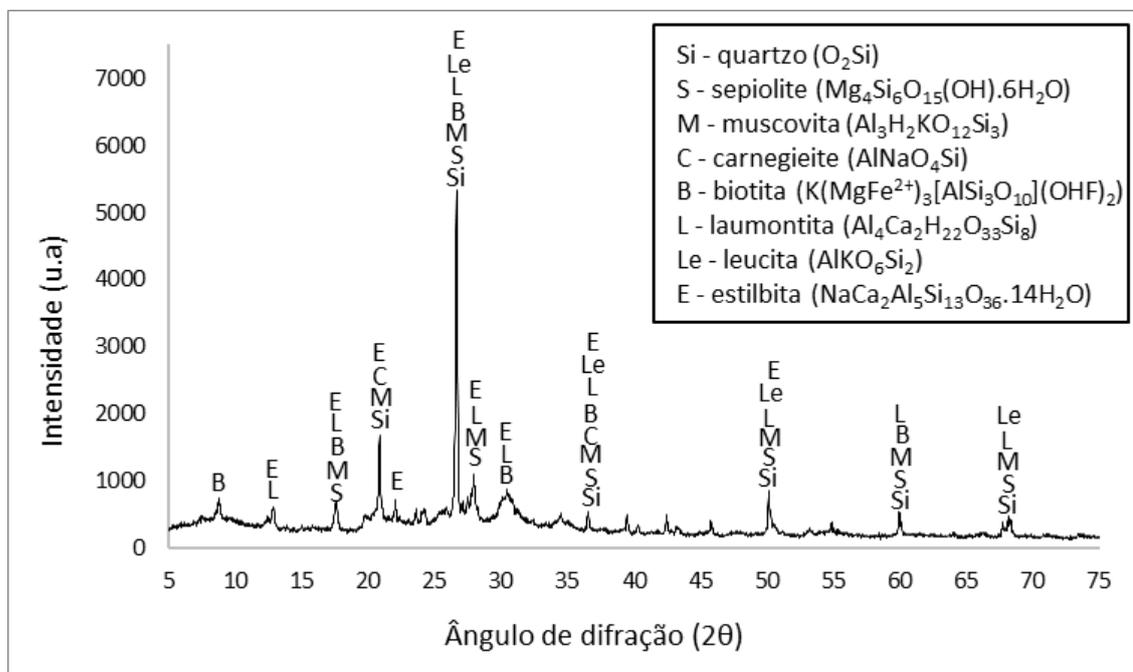
Fonte: A autora.

Figura 71 - DRX geopolímero MK-A 75% 80 °C (28 dias).



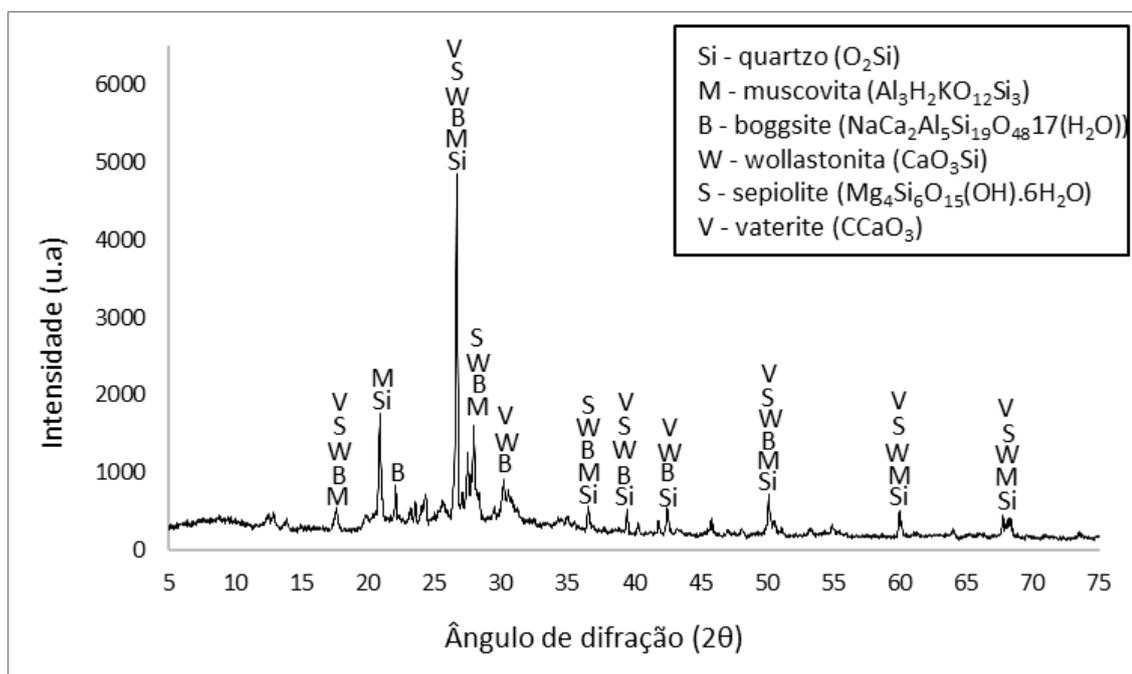
Fonte: A autora.

Figura 72 - DRX geopolímero MK-B 75% 80 °C (28 dias).



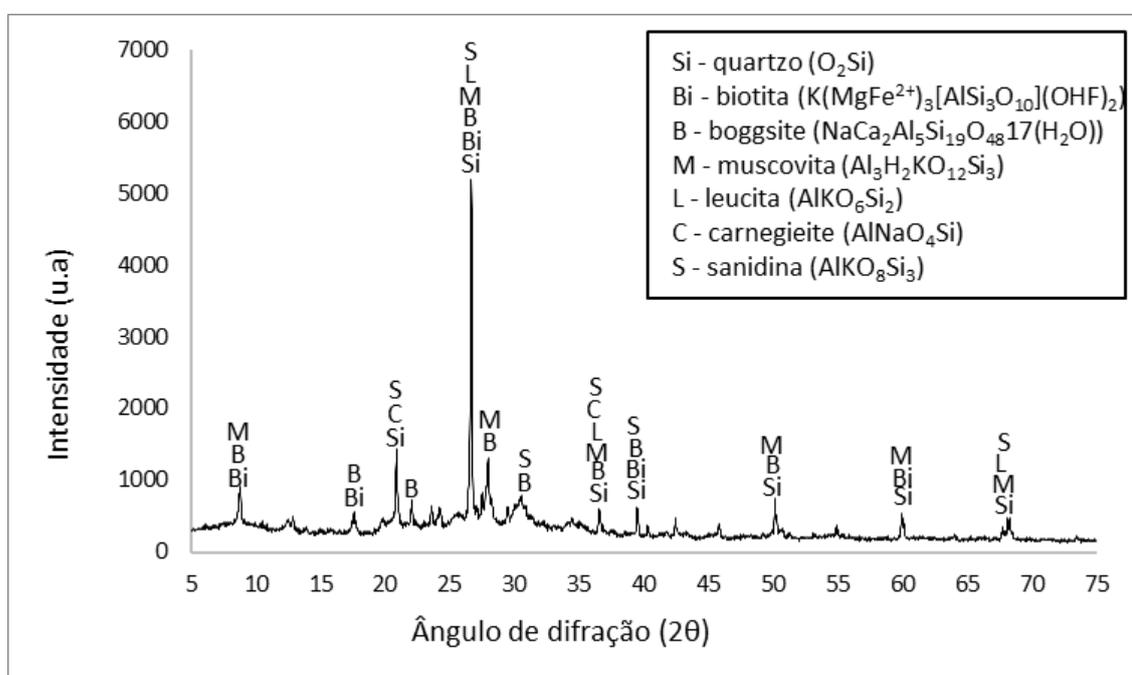
Fonte: A autora.

Figura 73 - DRX geopolímero MK-A 62,5% 80 °C (28 dias).



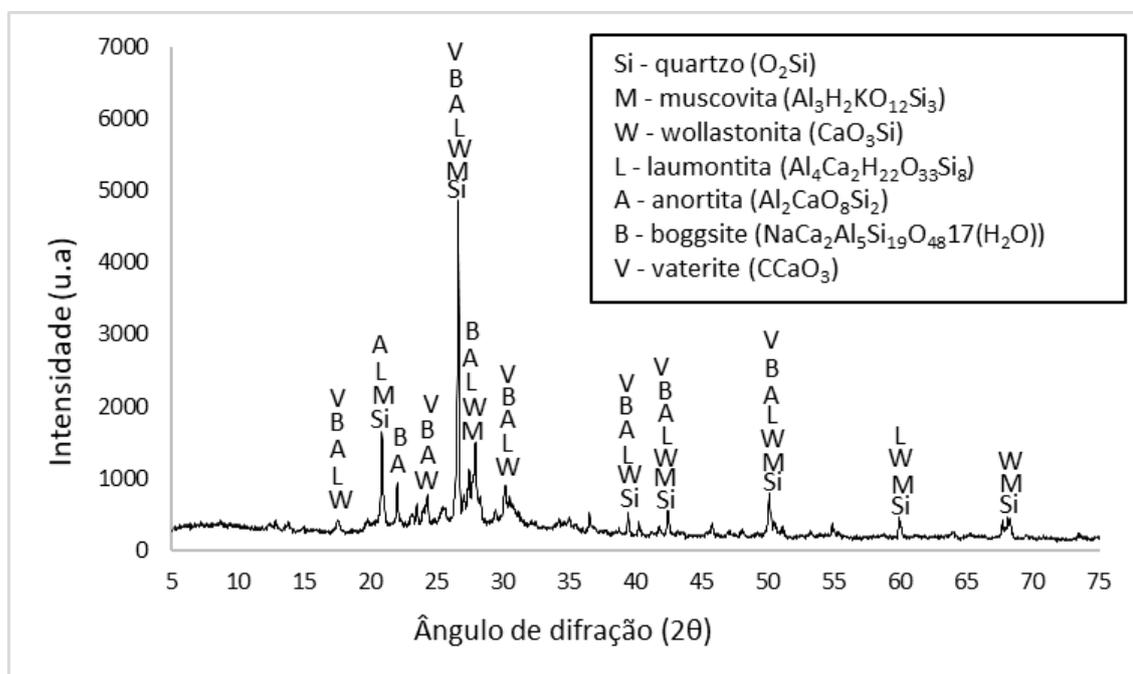
Fonte: A autora.

Figura 74 - DRX geopolímero MK-B 62,5% 80 °C (28 dias).



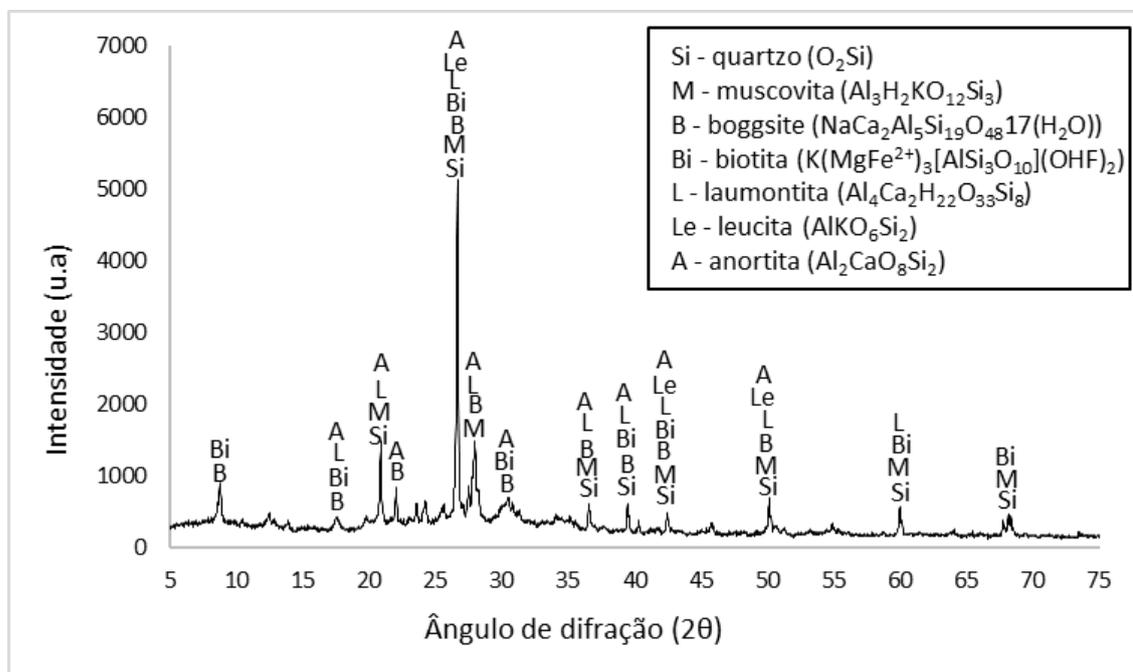
Fonte: A autora.

Figura 75 - DRX geopolímero MK-A 50% 80 °C (28 dias).



Fonte: A autora.

Figura 76 - DRX geopolímero MK-B 50% 80 °C (28 dias).



Fonte: A autora.

Assim como para a temperatura de 60 °C, também ocorreu um aumento nas intensidades dos picos quando comparando a data de 7 e 28 dias de cura, com exceção para as composições de MK-B 87,5%, MK-A 62,5%, MK-B 62,5% E MK-A 50%. Para 80 °C, tem-se a muscovita ($\text{Al}_3\text{H}_2\text{KO}_{12}\text{Si}_3$) como material identificado em todas as amostras, além dos outros que mais apareceram os quais foram o boggsite ($\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{19}\text{O}_{48}17(\text{H}_2\text{O})$), laumontita ($\text{Al}_4\text{Ca}_2\text{H}_{22}\text{O}_{33}\text{Si}_8$) e biotita ($\text{K}(\text{MgFe}^{2+})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OHF})_2$).

Outra característica relevante foi a maior identificação de zeólitas, e isto provavelmente se deu devido que estas se formam com mais facilidade em altas temperaturas (DAVIDOVITS, 1991), sendo alguns exemplos o boggsite e a laumontita.

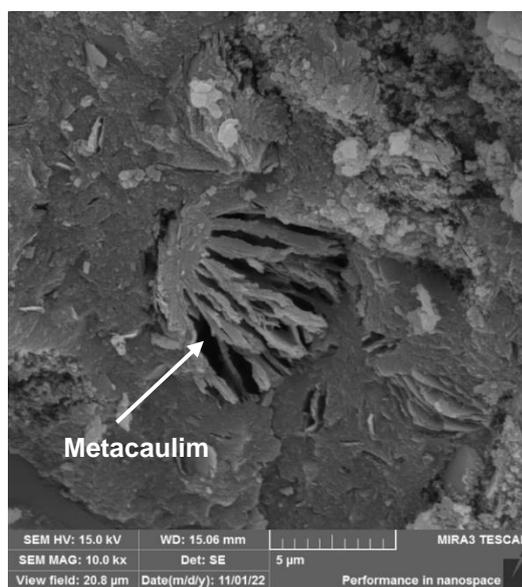
Nos trabalhos de Wang *et al.* (2022) e Wei, Zhang e Bao (2017) também foram encontradas as fases cristalinas da zeólita laumontita no compósito geopolimérico, resultado da geopolimerização dos oligômeros de silicato ou aluminossilicato em condições alcalinas.

Ademais, fases cristalinas de biotita também foram encontradas no trabalho de Merabtene, Kacimi e Clastres (2019), demonstrando que este elemento participa do processo de geopolimerização, assim como analisado no presente trabalho.

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ELÉTRONS (EDS)

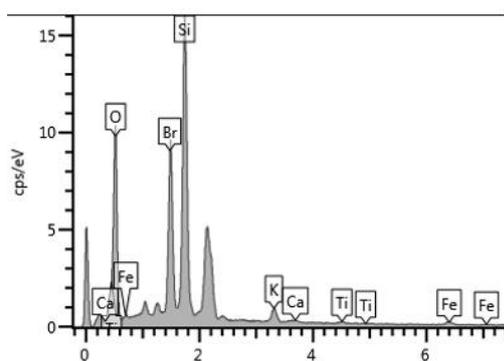
Os resultados obtidos através do ensaio de MEV e EDS são apresentados na sequência, onde observa-se na Figura 77 referente à composição de 12 mols em cura à temperatura de 60 °C por um período de 7 dias e na Figura 78 o EDS referente à esta mesma composição. Já na Figura 79 e Figura 80 tem-se o MEV e EDS, respectivamente, para a composição com 16 mols.

Figura 77 - MEV geopolímero MK12 60 °C (7 dias).

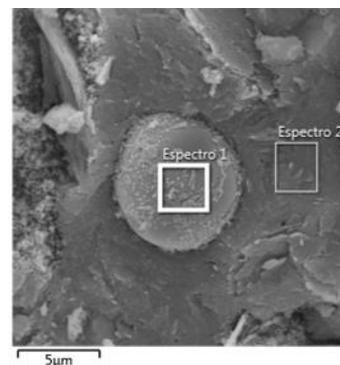


Fonte: A autora.

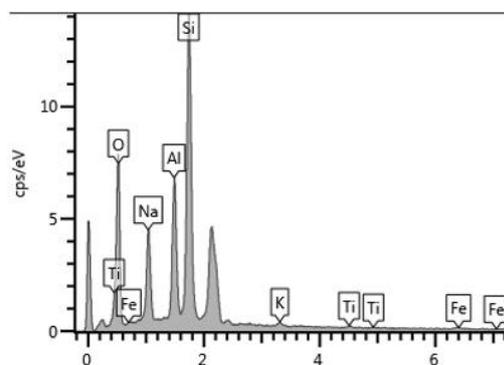
Figura 78 - EDS geopolímero MK12 60°C (7 dias), (a) Espectro 1 (b) Espectro 2.



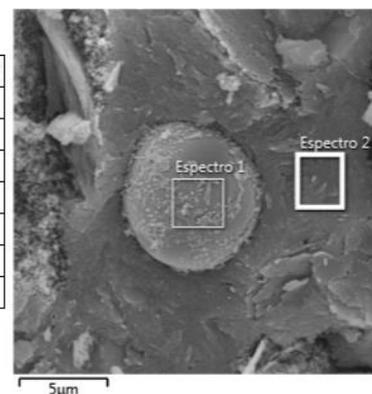
Elemento	Wt%	Sigma Wt%
O	47,42	0,38
Si	24,86	0,23
K	2,09	0,09
Ca	0,33	0,07
Ti	0,44	0,09
Fe	1,65	0,17
Br	23,2	0,26
Total:	100	



(a)



Elemento	Wt%	Sigma Wt%
O	45,02	0,44
Na	10,4	0,2
Al	12,7	0,19
Si	29,77	0,3
K	0,67	0,1
Ti	0,53	0,14
Fe	0,91	0,24
Total:	100	



(b)

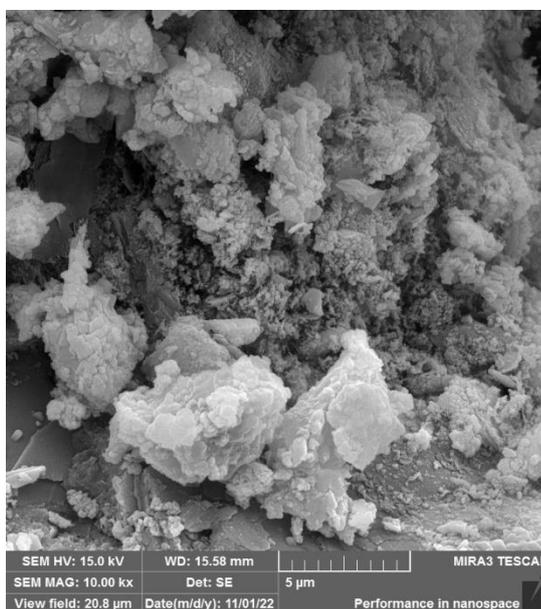
Fonte: A autora.

Observa-se através dos ensaios de EDS dos compósitos os elementos presentes nas devidas áreas analisadas. Na Figura 78 (a) é possível identificar como sendo parte do metacaulim que não reagiu por completo devido ao composto apresentar o elemento Si (sílica). Já na Figura 78 (b) tem-se a matriz geopolimérica, principalmente por conta dos elementos Si (sílica) e Al (alumina) referentes ao precursor, além de Na (sódio) e O (oxigênio) decorrentes da solução ativadora.

Como visto anteriormente na

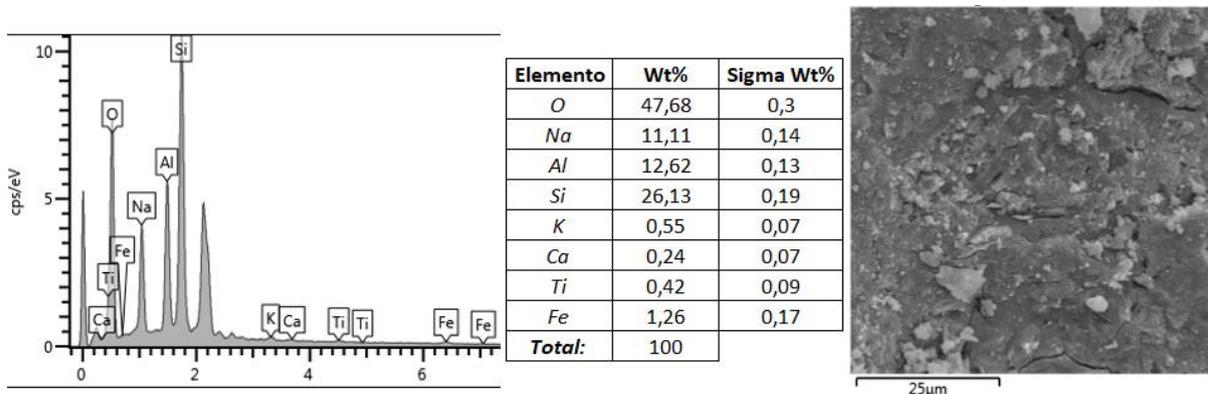
Figura 40, o metacaulim possui uma estrutura lamelar, a qual pode ser observada na Figura 77, representando o precursor sendo incorporado na matriz geopolimérica, a qual é mais densa quando comparada à de 16 mols (Figura 79). Sabendo que uma matriz mais densa representa maior resistência mecânica ao compósito, pode-se identificar microscopicamente um dos possíveis motivos pelo qual o geopolímero com composição de 12 mols teve sua resistência mecânica superior ao outro.

Figura 79 - MEV geopolímero MK16 60 °C (7 dias).



Fonte: A autora.

Figura 80 - EDS geopolímero MK16 60°C (7 dias).



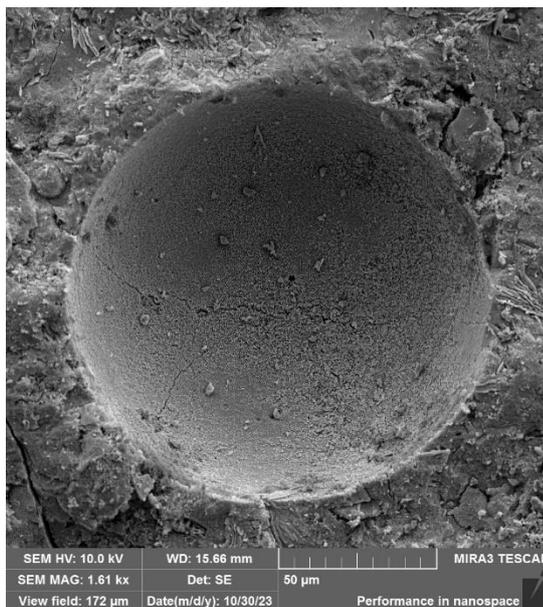
Fonte: A autora.

Além disso, também pode ser observado no compósito de maior molaridade que não formou geopolímero por completo, representados pelos grumos presentes na matriz da Figura 79. Pode-se supor que houve muitos álcalis, os quais não foram capazes de participar completamente da reação, impossibilitando a formação desejada.

Da

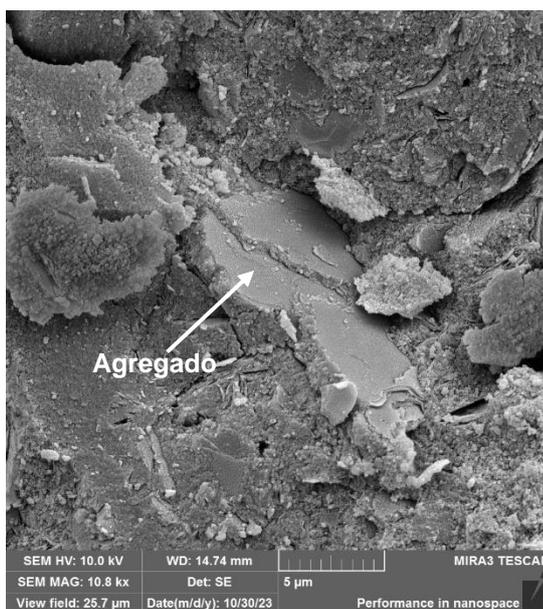
Figura 81 a Figura 88, pode ser observado os MEVs das composições utilizando os agregados pulverizados, tanto A quanto B, como precursores juntamente com o metacaulim, tendo os corpos de prova permanecido em cura à 60 °C por um período de 7 dias.

Figura 81 - MEV geopolímero MK-A 87,5% 60 °C (7 dias).



Fonte: A autora.

Figura 82 - MEV geopolímero MK-B 87,5% 60 °C (7 dias).



Fonte: A autora

Na

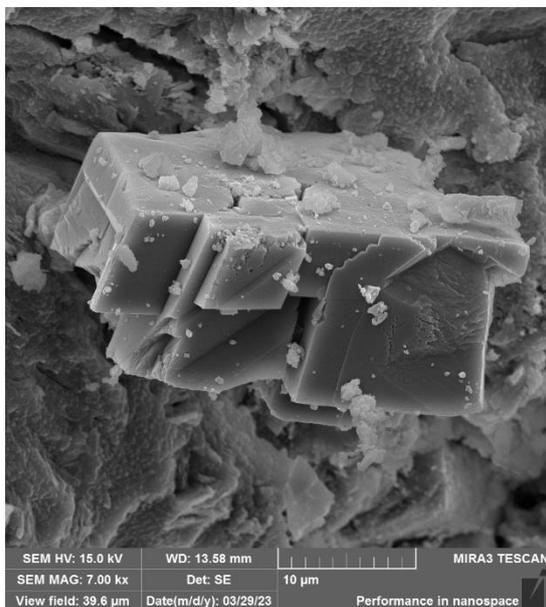
Figura 81 é possível observar a presença do poro na amostra, aparentemente sem nenhuma formação significativa em seu interior, e ao seu redor a matriz geopolimérica densificada. Já na Figura 82 observa-se possivelmente o agregado B, destacando que a reação de geopolimerização não está ocorrendo em sua face, o que é de costume, porém está adentrando o material através da fissura indicada e assim desenvolvendo a reação.

Figura 83 - MEV geopolímero MK-A 75% 60 °C (7 dias).



Fonte: A autora.

Figura 84 - MEV geopolímero MK-B 75% 60 °C (7 dias), (a) Agregado (b) Zeólitas.



(a)



(b)

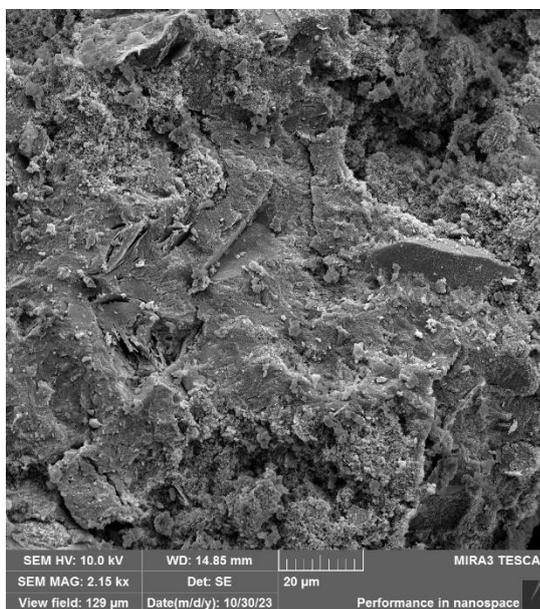
Fonte: Valenga, 2023; a autora.

É possível analisar na Figura 83 a matriz geopolimérica densa e mais ao canto direito, conforme indicado, uma parte da matriz onde a reação não formou o geopolímero por completo. Também pode ser observado uma partícula de agregado

sendo dissolvido e incorporando-se na matriz na parte superior esquerda, conforme indicado.

Na Figura 84a encontra-se a imagem de um agregado. Se observa que, como já mencionado anteriormente, não ocorre a reação em sua face, entretanto existem pontos de fissura no agregado no qual a geopolimerização vai se infiltrando e se desenvolvendo. Já na Figura 84b tem-se possivelmente zeólitas por conta do seu formato cúbico além da formação de cristais, ambas encontradas em uma possível partícula de metacaulim.

Figura 85 - MEV geopolímero MK-A 62,5% 60 °C (7 dias).

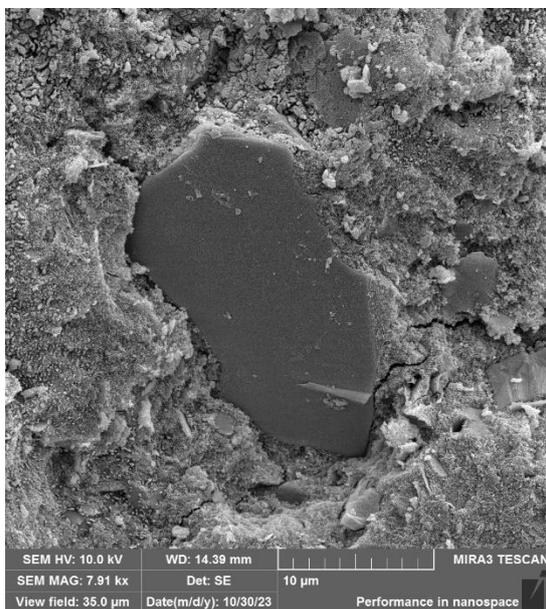


Fonte: A autora.

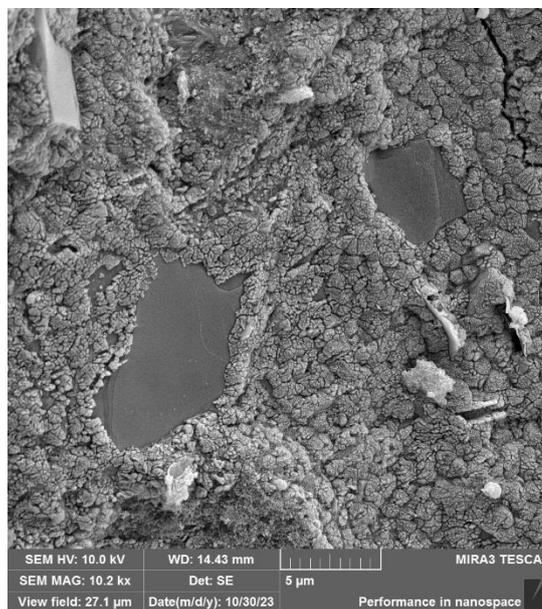
Observa-se através da Figura 85 a matriz do composto MK-A 62,5%. Se pode notar que a mesma não aparenta ser tão densa como da Figura 83, mas ainda assim indica pontos com uma geopolimerização mais desenvolvida e outros nem tanto. Na Figura 86 tem-se partículas de agregado sendo dissolvidos e incorporados na matriz

nos quais a reação de geopolimerização ocorre na zona de transição do material, localizada ao redor do mesmo, consumindo o agregado e infiltrando neste através de fissuras, quando dispostas. Observa-se que a matriz não está tão densa como desejado por conta dos grumos presentes mais evidentes na Figura 86b.

Figura 86 - MEV geopolímero MK-B 62,5% 60 °C (7 dias).



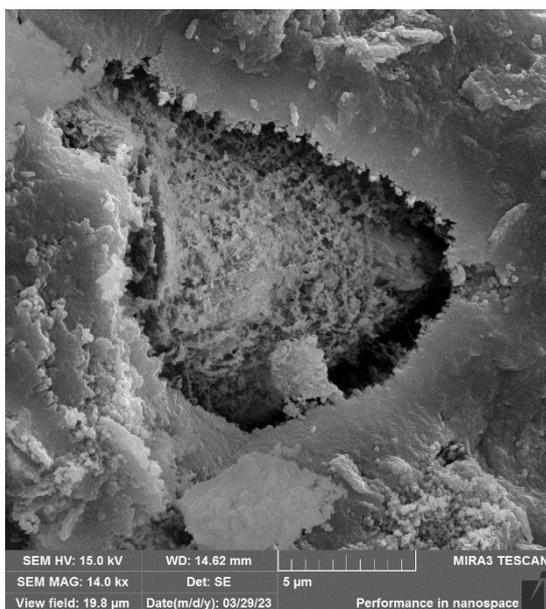
(a)



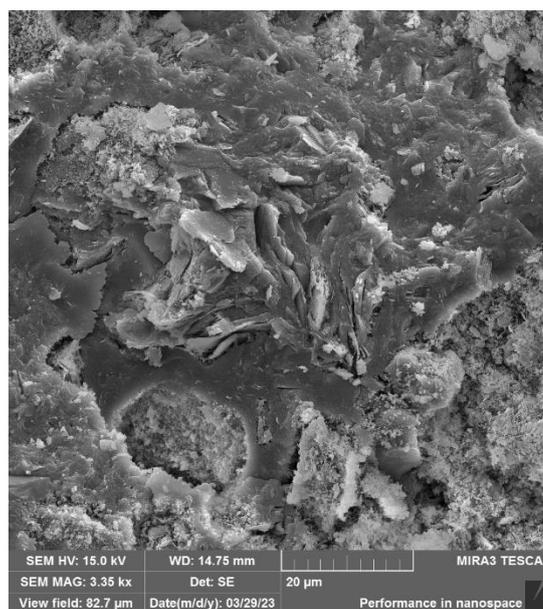
(b)

Fonte: A autora.

Figura 87 - MEV geopolímero MK-A 50% 60 °C (7 dias).



(a)



(b)

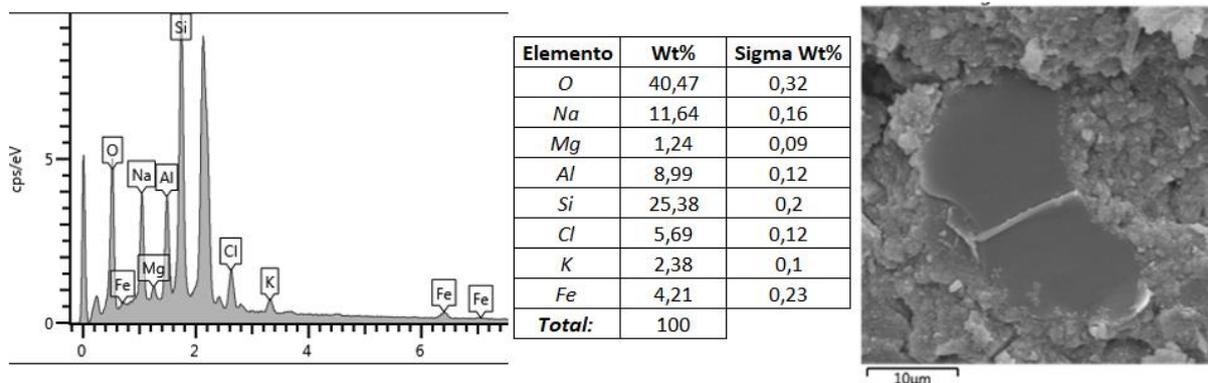
Fonte: A autora.

Figura 88 – MEV geopolímero MK-B 50% 60 °C (7 dias).



Fonte: A autora.

Figura 89 – EDS geopolímero MK-B 50% 60 °C (7 dias).



Fonte: A autora.

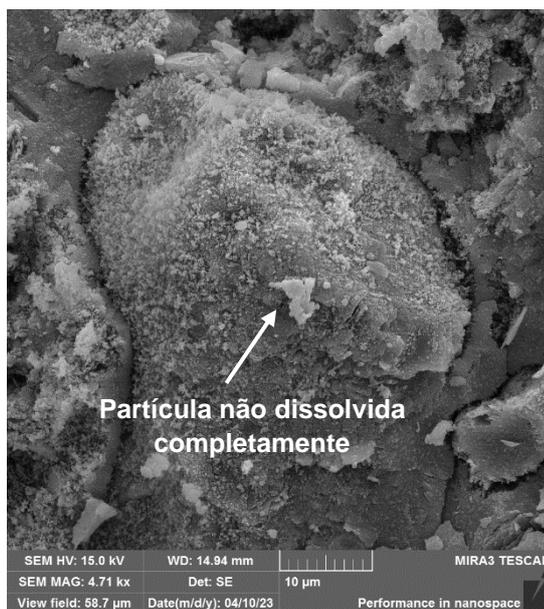
Na Figura 87a observa-se o agregado sendo dissolvido e incorporado na matriz, apontando sua participação na reação de geopolimerização e na Figura 87b tem-se a matriz geopolimérica, com parte mais densas e partes onde a reação não formou geopolímero por completo.

Observa-se através da Figura 88 o metacaulim dissolvendo, representado através da estrutura lamelar na imagem, a qual já foi demonstrada anteriormente (

Figura 40). No EDS apresentado pela Figura 89 é possível observar a presença do agregado por conta dos elementos encontrados, principalmente a sílica (Si) e alumina (Al), e também a parte do geopolímero devido a participação do oxigênio (O) e sódio (Na) derivados da solução ativadora.

Os MEVs referente aos corpos de prova em cura à 60 °C durante 28 dias estão representados através da Figura 90 a Figura 94, onde a Figura 90 apresenta pontos de geopolimerização, demonstrando que a reação continua o seu desenvolvimento com o passar dos dias, apesar de demonstrar partículas que não participaram inteiramente da reação, como a indicada na imagem.

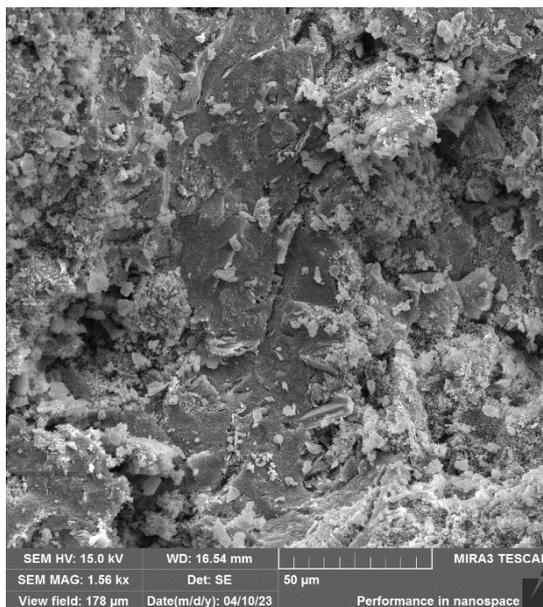
Figura 90 – MEV geopolímero MK12 60 °C (28 dias).



Fonte: Valenga, 2023; a autora.

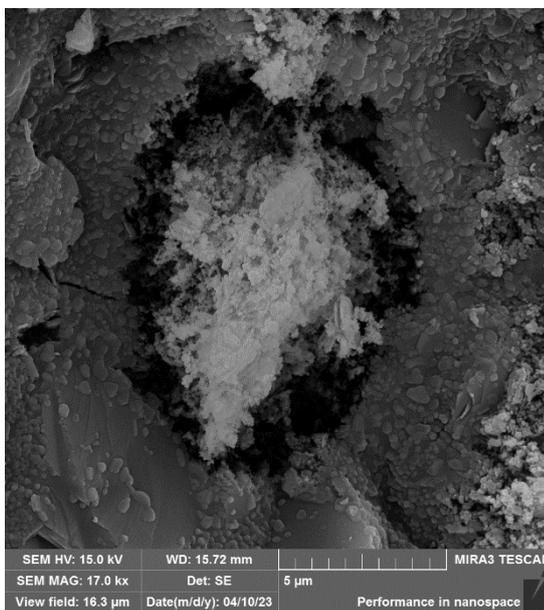
Na Figura 91 é possível observar a matriz geopolimérica, a qual possui aparência mais densa ao centro devido não apresentar tantas fissuras e poros e ao seu redor um pouco menos desenvolvida devido a presença dos grumos. Já a Figura 92 demonstra o agregado B, assim como o agregado A na Figura 87, sendo dissolvido e incorporado na matriz.

Figura 91 – MEV geopolímero MK-A 87,5% 60 °C (28 dias).



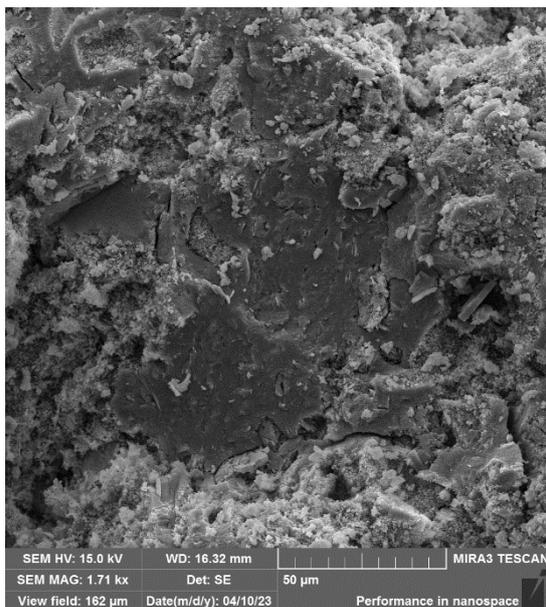
Fonte: A autora.

Figura 92 – MEV geopolímero MK-B 87,5% 60 °C (28 dias).

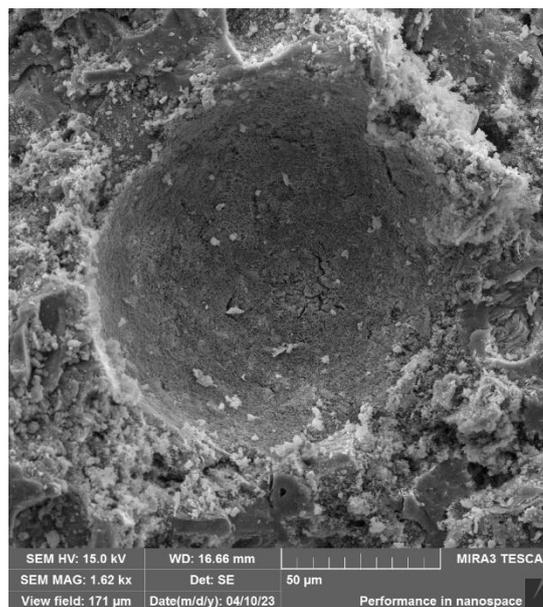


Fonte: Valenga, 2023; a autora.

Figura 93 – MEV geopolímero MK-A 75% 60 °C (28 dias), (a) Matriz (b) Poro.



(a)



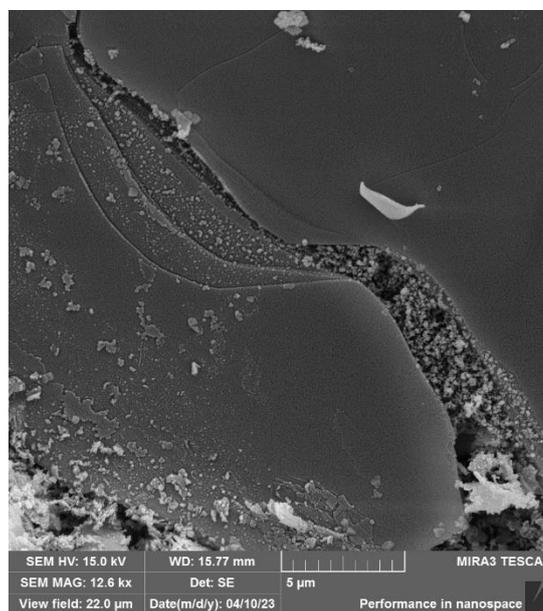
(b)

Fonte: A autora.

Figura 94 – MEV geopolímero MK-B 75% 60 °C (28 dias).



(a)



(b)

Fonte: A autora.

Assim como na Figura 91, a Figura 93a apresenta a matriz geopolimérica do compósito, também com aparência mais densa ao centro e ao redor um pouco menos desenvolvida. Observa-se o poro do compósito na Figura 93b, com partículas em seu

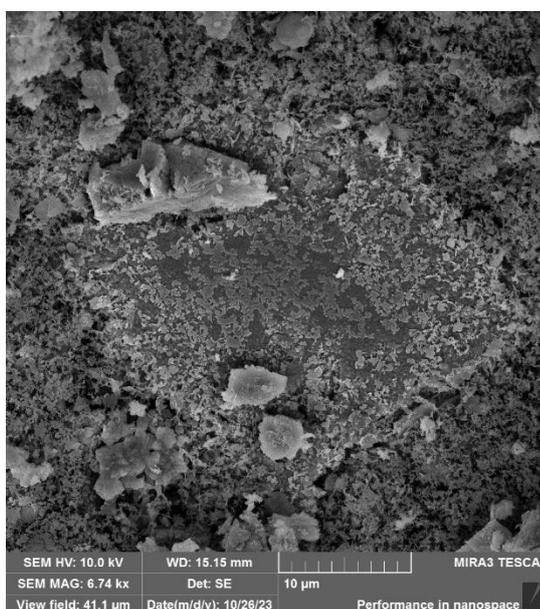
interior, provavelmente de hidróxido de sódio, que não participaram completamente da reação e ao seu entorno tem-se a matriz, não tão densa como na outra imagem.

Na Figura 94a tem-se o agregado B aparentando estar em um nível mais evoluído de sua dissolução e incorporação na matriz, tendo como hipótese o fato da geopolimerização continuar em desenvolvimento, tendo em vista que a amostra em questão consiste para a data de 28 dias, e ao redor a matriz densa do geopolímero. Para a Figura 94b é possível identificar a reação de geopolimerização sendo infiltrado no agregado através de uma fissura presente no mesmo, fazendo com que o seu interior seja dissolvido pela reação.

Observa-se os resultados dos ensaios de MEV e EDS da Figura 95 a Figura 109 para os compósitos em cura à temperatura de 80 °C, sendo da Figura 95 a

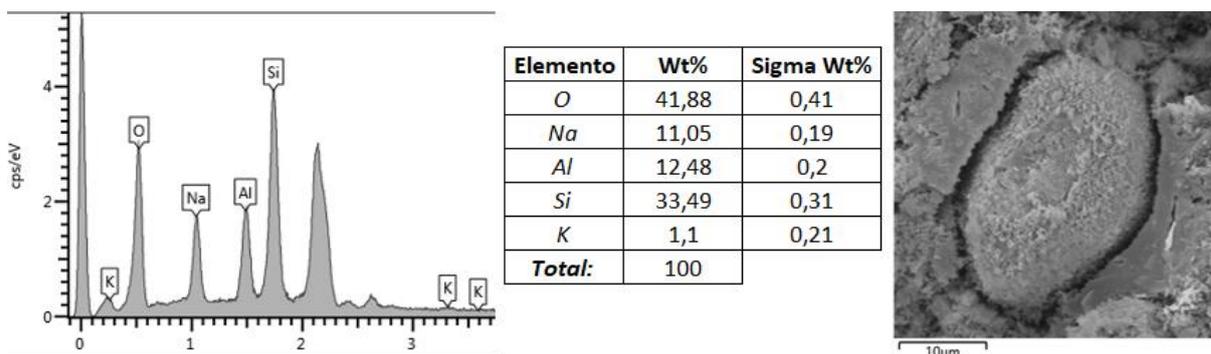
Figura 99 referentes ao período de cura de 7 dias, e da Figura 100 a Figura 109 para 28 dias.

Figura 95 – MEV geopolímero MK-B 87,5% 80 °C (7 dias).



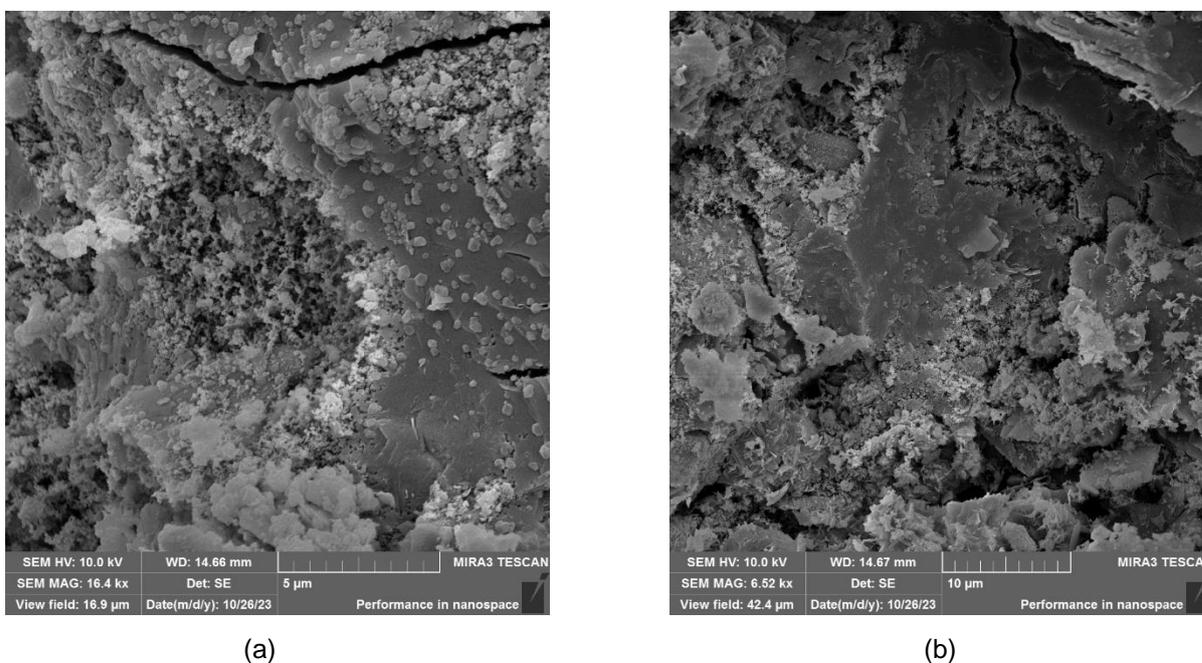
Fonte: A autora.

Figura 96 – EDS geopolímero MK-B 87,5% 80 °C (7 dias).



Fonte: A autora.

Figura 97 – MEV geopolímero MK-B 75% 80 °C (7 dias).

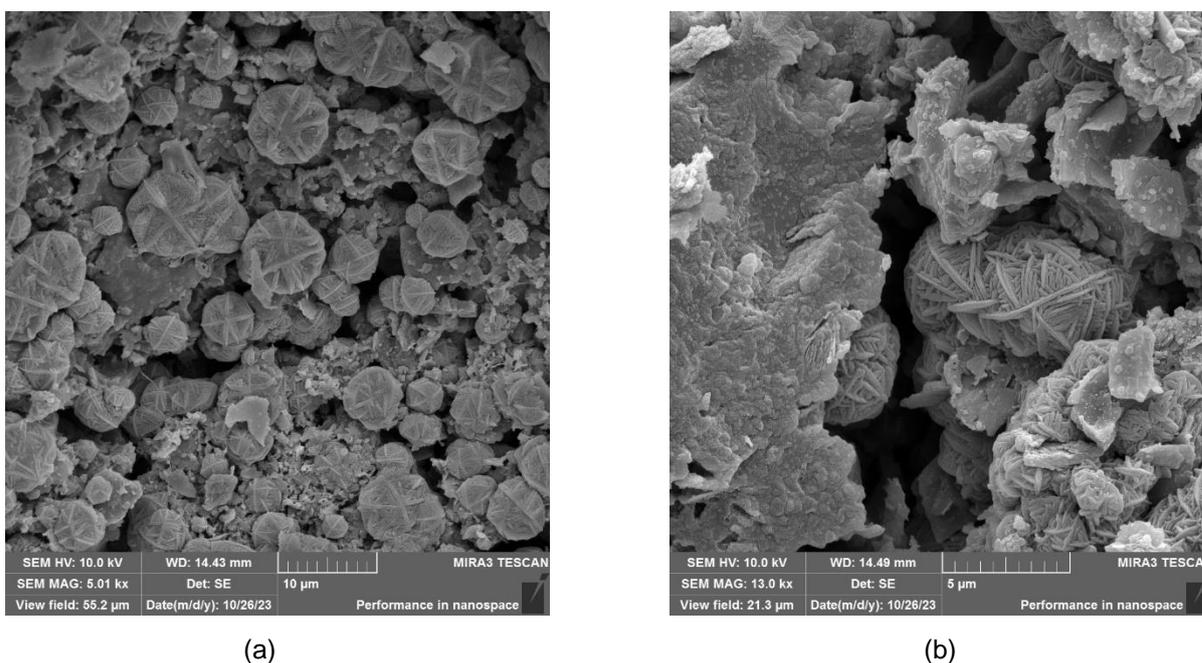


Fonte: A autora.

Pode ser observado através da Figura 95 a matriz geopolimérica não muito densa e partículas pela imagem que não se dissolveram completamente na reação. Já na Figura 96 tem-se o EDS do composto, apontando principalmente os elementos Al (alumina), Si (sílica), O (oxigênio) e Na (sódio), indicando a presença tanto dos precursores quanto da solução ativadora. Isso também demonstra que a imagem em questão trata-se do agregado sendo dissolvido pela reação de geopolimerização e sendo incorporado na matriz.

Analisando a Figura 97 tem-se a matriz geopolimérica do composto, a qual não é tão densa e desenvolvida como o desejado. É possível observar alguns poros presentes na matriz e diversas fissuras ao longo das imagens, demonstrando que possivelmente o aumento de temperatura desencadeou na retração do corpo de prova, aumentando fissuras, além da queda nas resistências mecânicas.

Figura 98 – MEV geopolímero MK-B 62,5% 80°C (7 dias).



Fonte: A autora.

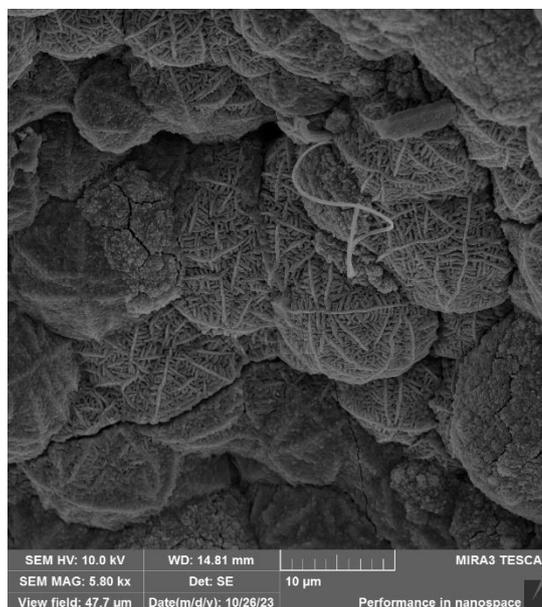
Tanto na Figura 98 quanto na

Figura 99 é possível observar formações similares quanto ao formato circular e suas localizações, sendo elas nos poros da amostra. Formações parecidas com estas também foram encontrados no trabalho de Valenga (2022), sabendo-se que os agregados utilizados em ambas as pesquisas foram os mesmos. Segundo Zhang, Mackenzie e Brown (2009), a estrutura das zeólitas cristalinas são cúbicas, remetendo os elementos a serem fases cristalinas análogas a zeólitas, tendo como possibilidade que o excesso de álcalis resultou de maneira prejudicial na cristalização dos produtos (VALENGA, 2022).

Figura 99 – MEV geopolímero MK-B 50% 80°C (7 dias).



(a)



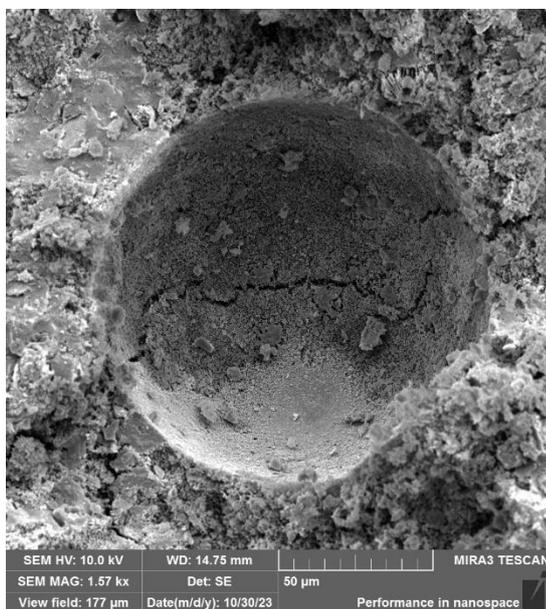
(b)

Fonte: A autora.

Na Figura 100 e Figura 101 tem-se poros, observando-se que não há formação de zeólitas significativas no interior destes, mas com o aumento da porcentagem do uso dos agregados como precursores, estas vão aparecendo com mais frequência. Apesar da maior presença das zeólitas nas composições com cura de 80 °C, as matrizes são menos densas como demonstra a Figura 101a.

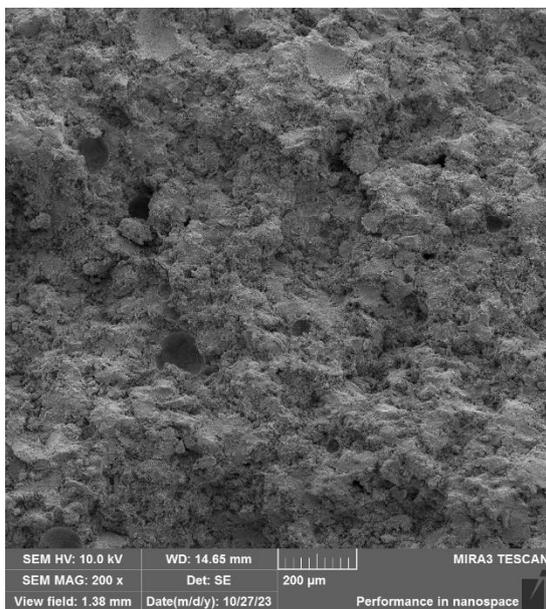
Observa-se o na Figura 102 o EDS da composição de MK-A 87,5%, no qual encontram-se principalmente os elementos Na (sódio), O (oxigênio), Al (alumina) e Si (sílica) demonstrando a formação de geopolímero.

Figura 100 – MEV geopolímero MK12 80°C (28 dias).

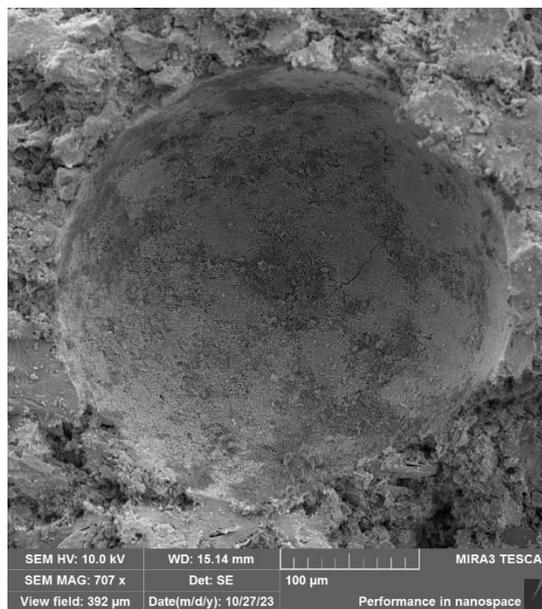


Fonte: A autora.

Figura 101 – MEV geopolímero MK-A 87,5% 80°C (28 dias).



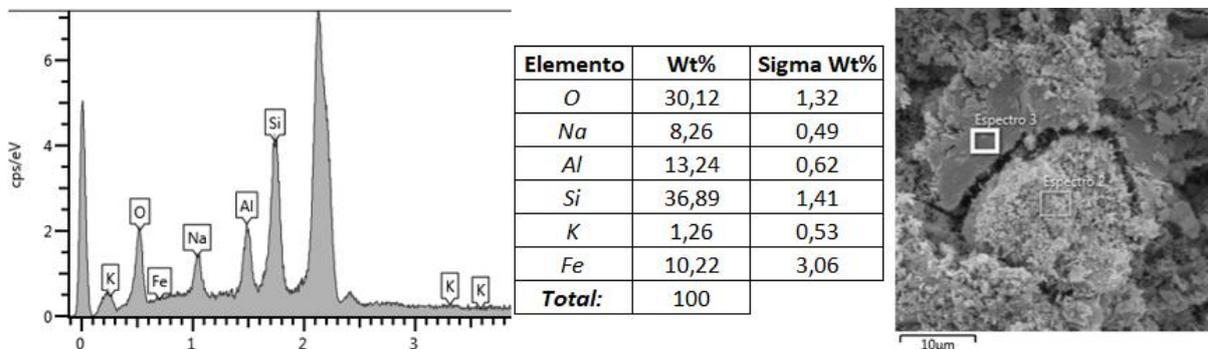
(a)



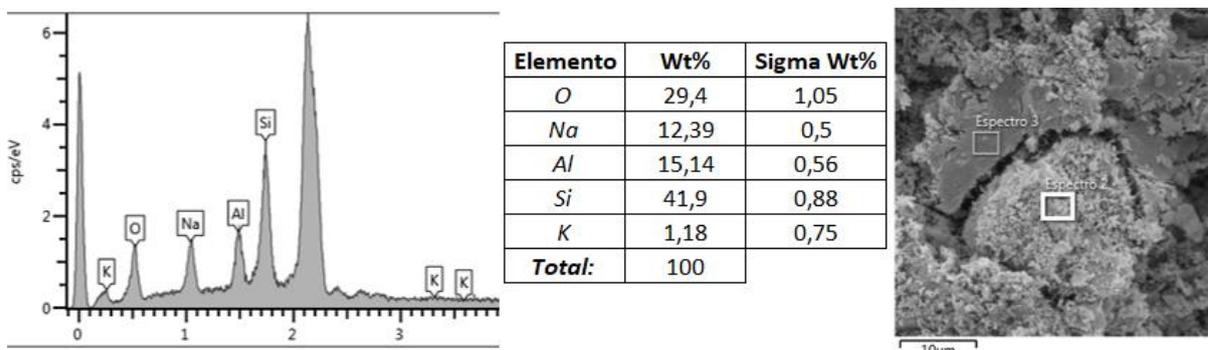
(b)

Fonte: A autora.

Figura 102 – EDS geopolímero MK-A 87,5% 80 °C (28 dias).



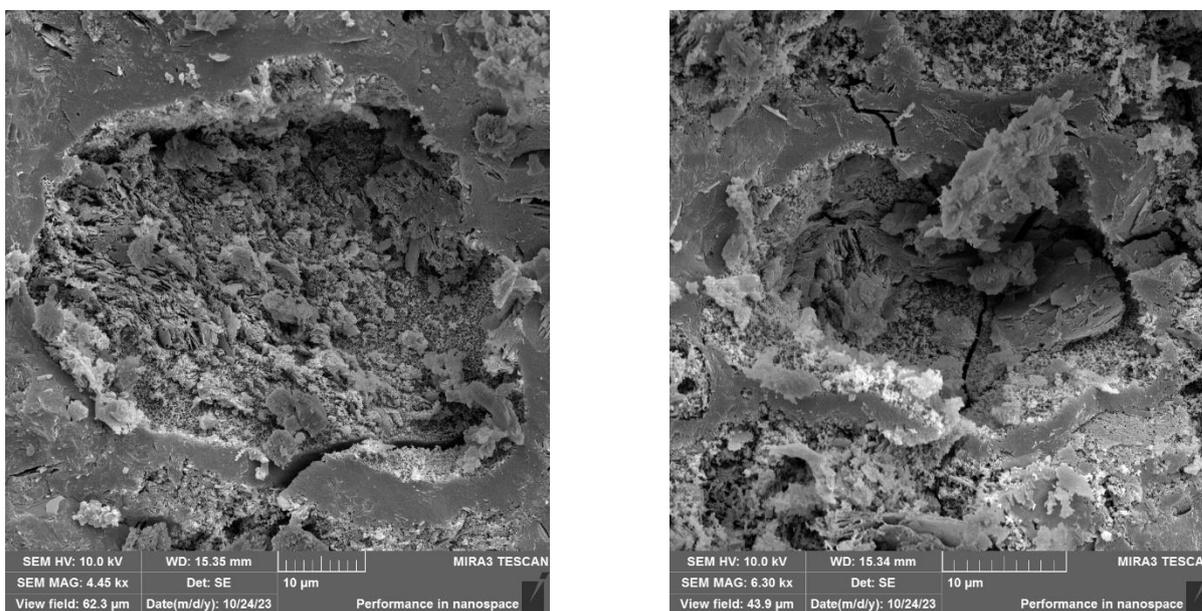
(a)



(b)

Fonte: A autora.

Figura 103 – MEV geopolímero MK-B 87,5% 80 °C (28 dias).

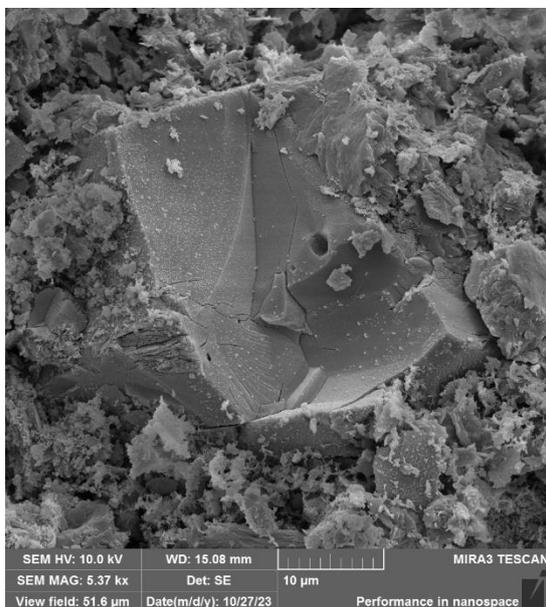


(a)

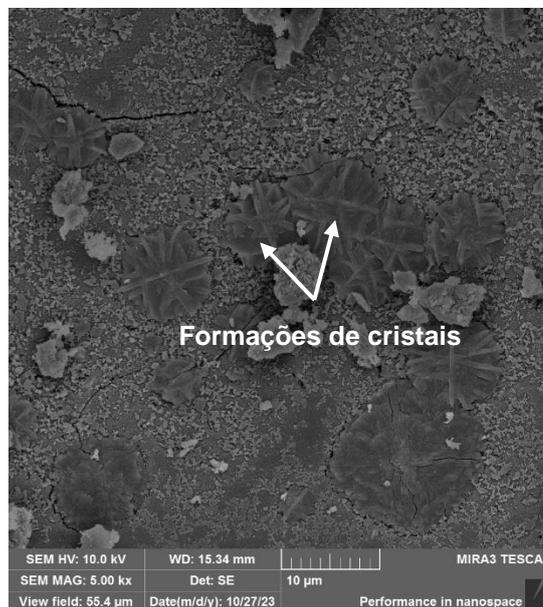
(b)

Fonte: A autora.

Figura 104 – MEV geopolímero MK-A 75% 80 °C (28 dias).



(a)



(b)

Fonte: A autora.

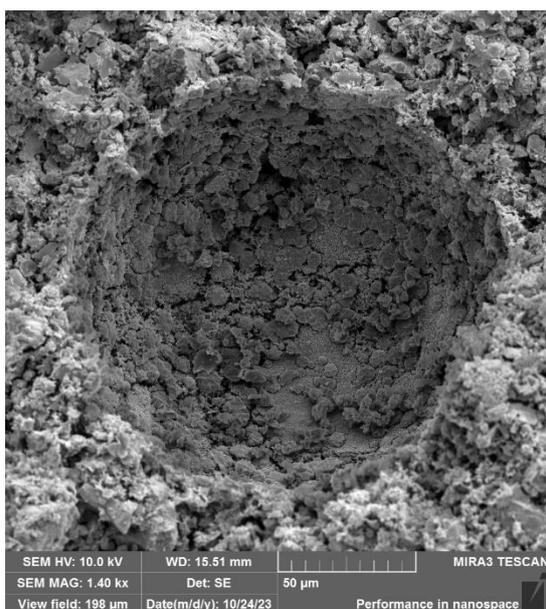
Na Figura 103 tem-se a matriz geopolimérica do compósito, apresentando a presença de poros e principalmente no interior destes, as reações de geopolimerização não aparentam ter se desenvolvido por completo. Observa-se a partícula do agregado A se dissolvendo e sendo consumido pela reação, incorporando-se na matriz (Figura 104a). Já a Figura 104b apresenta a matriz do compósito, no qual é possível notar presença de pequenas formações de cristais, como indicado.

Já nas imagens em sequência, observa-se quase um padrão da formação de estruturas cristalinas no interior dos poros, apresentados da Figura 105 a Figura 109, diferenciando um pouco no formato, sendo algumas bem esféricas e outras com suas extremidades achatadas. Assim como já mencionado anteriormente, presume-se que sejam formações análogas às zeólitas, destacando a

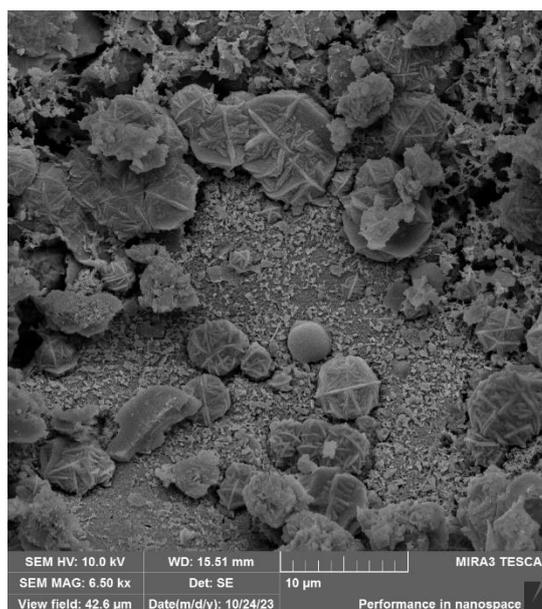
Figura 106 e Figura 107, com proporção de 62,5% de metacaulim como precursor, não tendo seus poros preenchidos completamente pelas zeólitas, diferente das outras composições que ocorreu de forma mais abrangente.

A geopolimerização depende da composição dos materiais, além de fatores físico e químicos. Neste caso, pode ter acontecido a condição ideal para a formação da zeólita em questão. Sabe-se que a cristalização não é boa para a matriz devido esta resultar na queda das resistências mecânicas, o que é consequência do peso molecular das zeólitas ser menor por conta da porosidade das formações.

Figura 105 - MEV geopolímero MK-B 75% 80 °C (28 dias).



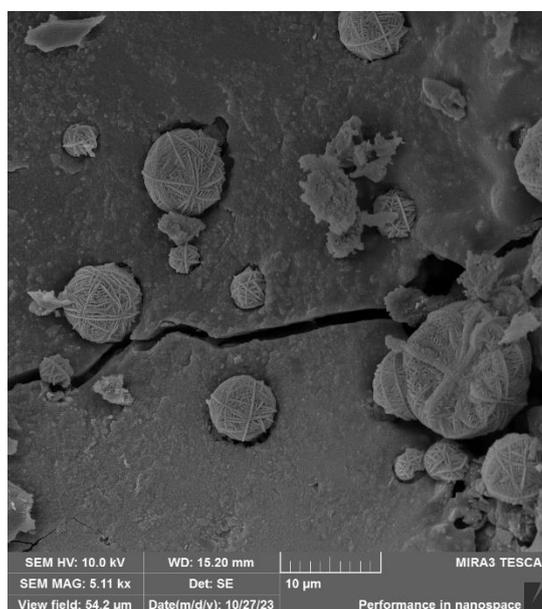
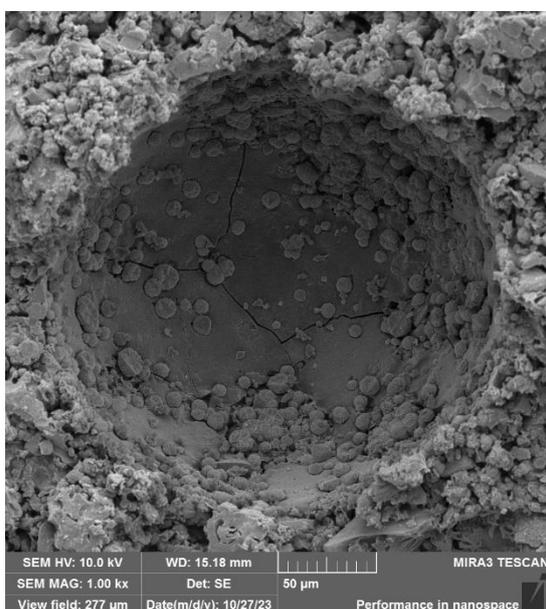
(a)



(b)

Fonte: A autora.

Figura 106 - MEV geopolímero MK-A 62,5% 80 °C (28 dias).

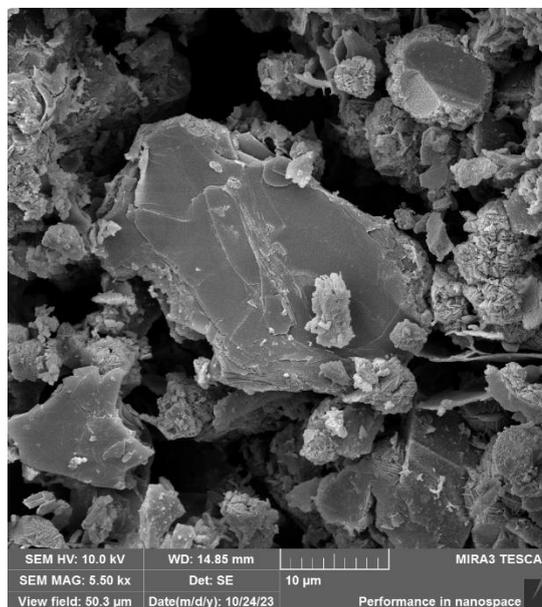
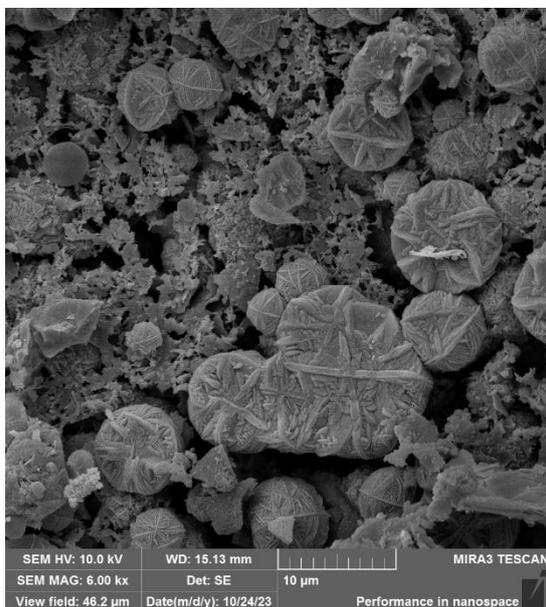


(a)

(b)

Fonte: A autora.

Figura 107 - MEV geopolímero MK-B 62,5% 80 °C (28 dias).

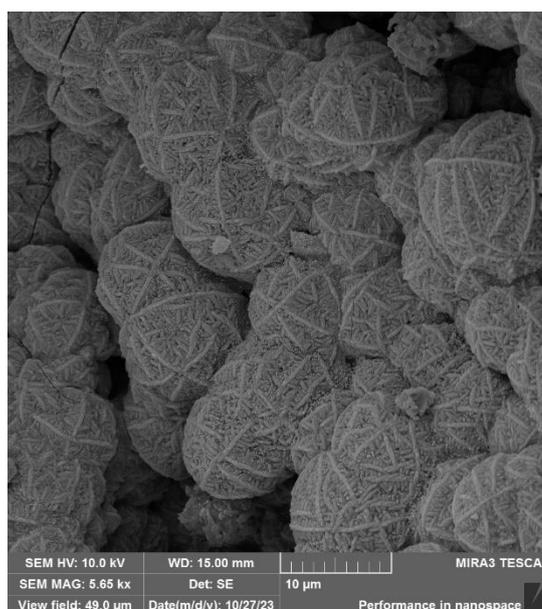
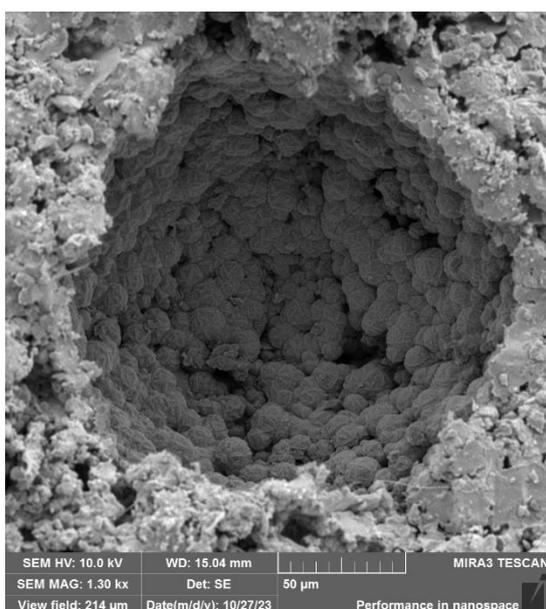


(a)

(b)

Fonte: A autora.

Figura 108 - MEV geopolímero MK-A 50% 80 °C (28 dias).

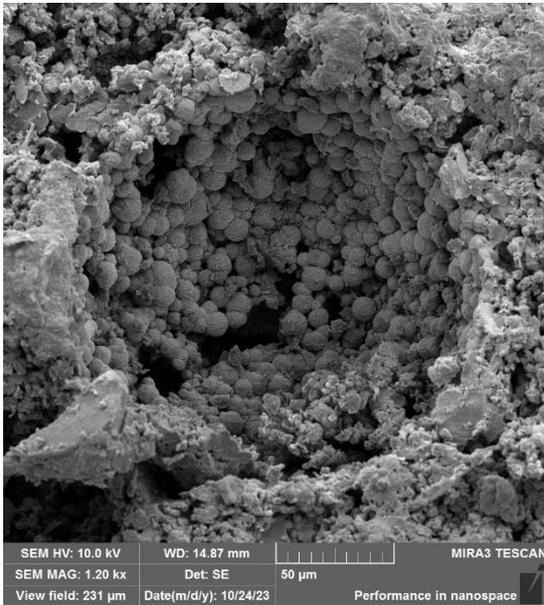


(a)

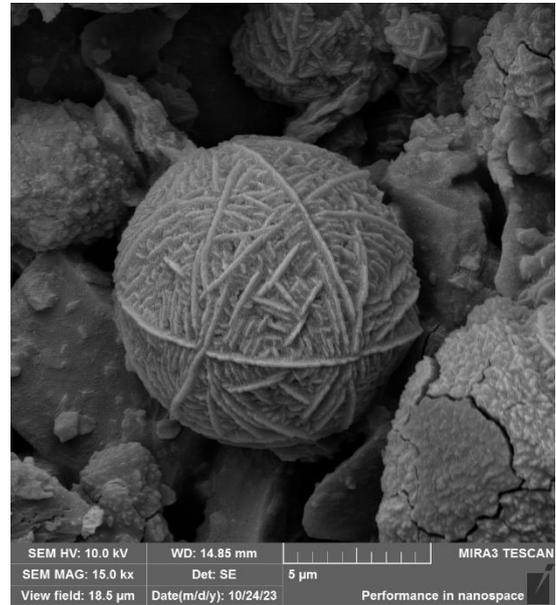
(b)

Fonte: A autora.

Figura 109 - MEV geopolímero MK-B 50% 80 °C (28 dias).



(a)



(b)

Fonte: A autora.

5 CONCLUSÃO

A diminuição do uso do metacaulim, o qual foi substituído pelos agregados pulverizados, resultou numa queda das resistências mecânicas de um modo geral, além da menor absorção dos compósitos, conforme demonstrados pelos ensaios realizados. Outro parâmetro analisado foi a temperatura, que quando aumentada também apresentou menores resistências aos geopolímeros.

Todavia, os MEVs indicaram que o uso dos agregados na temperatura mais elevada resultou em zeólitas, fato que nas amostras utilizando apenas o metacaulim como precursor não aconteceu, além de nas amostras com menores proporções de agregado, apontando a possibilidade de o agregado ter auxiliado na formação das zeólitas.

Ou seja, os compósitos em temperatura superior apresentaram maior presença de zeólitas, sendo encontradas em praticamente todas as amostras analisadas à temperatura de 80 °C, também demonstrado através dos gráficos provenientes do ensaio de DRX. Porém, desencadeou em matrizes geopoliméricas menos densas quando comparadas com as dos corpos de prova deixados em cura à temperatura de 60 °C.

Infelizmente não foi possível realizar EDS em todas as amostras, problema este devido ao programa utilizado durante o ensaio de MEV, impossibilitando resultados mais precisos quanto aos produtos provenientes da geopolimerização.

Por fim, analisando os ensaios realizados, pode-se dizer que é promissora a produção de geopolímeros a partir de agregados a base de aluminossilicatos amorfos. Serão necessários alguns ajustes para melhorar as resistências mecânicas, provavelmente optando pela cura em temperatura ambiente, podendo assim reduzir as retrações e conseqüentemente ter um aumento nas resistências.

REFERÊNCIAS

- AMORIM JÚNIOR, N. S. **Avaliação da durabilidade de concretos geopoliméricos obtidos a partir de metacaulim**. 2020. Dissertação (mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2020.
- ANTUNES, E. P. D. **Efeitos estruturais das reações químicas expansivas no betão**. 2010. Dissertação (mestrado em Engenharia Civil) – Instituto Superior Técnico, 2010.
- ARNOULT, M. *et al.* Geopolymer synthesized using reactive or unreactive aluminosilicate. understanding of reactive mixture. **Materials Chemistry and Physics**, v. 237, p. 121837, 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778 Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica**. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15894-1 Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassas e pasta. Parte 1: Requisitos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7222 Concreto e argamassa - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.
- 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 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.
- AZEVEDO, A. G. DE S.; STRECKER, K.; LOMBARDI, C. T. Produção de geopolímeros à base de metacaulim e cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 64, n. 371, p. 388–396, 2018.
- BABU, T.; THANGARAJ, S. A Novel Approach for the Synthesis of Eco-friendly Geopolymer Ternary Blended Mortar with GGBS, Sugarcane Bagasse Ash, and Sewage Sludge Ash under Ambient Curing Conditions. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 27, n. 8, p. 3441–3454, 2023.
- BOCA SANTA, R. A. A. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel**. 2012. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

BONET-MARTÍNEZ, E. *et al.* Effect of Olive-Pine Bottom Ash on Properties of Geopolymers Based on Metakaolin. **Materials**, v. 13, n. 4, p. 901, 2020.

BORGES, I. A. **Análise das propriedades mecânicas do concreto com adição de cinza de casca de arroz em comparação com metacaulim e sílica ativa**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais. Uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

COUTO, T. A. **Reação álcali-agregado. Estudo do fenômeno em rochas silicosas**. 2008. Dissertação (mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2008.

CYR, M.; POUHET, R. Resistance to alkali-aggregate reaction (AAR) of alkali-activated cement-based binders. Em: **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 397–422.

DAVIDOVITS, D. J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. p. 1–16, 2002.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, p. 1633–1656, 1991.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry and Applications**. 2. ed. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2008.

DE SOUZA, M. T. G. **Substituição parcial de metacaulim por resíduo de cerâmica hidrossanitária para produção de geopolímeros**. 2021. Dissertação (mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2021.

DU, H.; TAN, K. H. Effect of particle size on alkali–silica reaction in recycled glass mortars. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 275–285, 2014.

DUXSON, P. *et al.* Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2917–2933, 2007.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 86, n. 1–3, p. 207–214, 2005.

FRARE, A. *et al.* Revisão sistemática sobre reação álcali-agregado: panorama comparativo dos estudos realizados no Canadá e no Brasil. **Revista ALCONPAT**, v. 13, n. 1, p. 1–27, 2023.

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

HASPARYK, N. P. **Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado**. 2005. Tese (doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

INSTITUTO BRASILEIRO DO CONCRETO. Reação álcali-agregado. Saiba como prevenir e como avaliar, modelar e reparar estruturas de concreto afetadas. 2016.

KHALE, D.; CHAUDHARY, R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 3, p. 729–746, 2007.

KHALID, H. R. *et al.* Synthesis of geopolymer-supported zeolites via robust one-step method and their adsorption potential. **Journal of Hazardous Materials**, v. 353, p. 522–533, 2018.

KIM, T.; OLEK, J.; JEONG, H. Alkali–silica reaction: Kinetics of chemistry of pore solution and calcium hydroxide content in cementitious system. **Cement and Concrete Research**, v. 71, p. 36–45, 2015.

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**, v. 37, n. 12, p. 1583–1589, 2007.

KRÓL, M. *et al.* ATR/FT-IR studies of zeolite formation during alkali-activation of metakaolin. **Solid State Sciences**, v. 94, p. 114–119, 2019.

LANGARO, E. A. **Estudo de diagnóstico e inibição da reação álcali-sílica utilizando cinza volante e proteção de superfície com silicatos**. 2023. Tese (doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2023.

LERMEN, R. T.; REMONTTI, T. L.; SILVA, R. DE A. Influência da quantidade de água na formação de eflorescência em geopolímeros a base de metacaulim. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 27, n. 4, p. e20220120, 2022.

LIMA, R. C. P. DE. **Desenvolvimento de argamassas geopoliméricas de metacaulim contendo agregados potencialmente reativos conforme NBR 15577 - 4**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2022.

LIMA, T. O. C.; OLIVEIRA, R. M. P. B. Reações expansivas em concretos com agregados minerais: uma revisão. **Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia - ISSN: 1984-5693**, v. 12, p. 165–187, 2020.

LIU, Y. *et al.* A facile method for preparation of floatable and permeable fly ash-based geopolymer block. **Materials Letters**, v. 185, p. 370–373, 2016.

LONGHI, M. A. **Eflorescência em geopolímeros à base de metacaulim: formação, efeitos e mitigação**. 2019. Tese (doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

LONGHI, M. A. *et al.* Metakaolin-based geopolymers: Relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation. **Composites Part B: Engineering**, v. 182, p. 107671, 2020.

MACCARINI, H. S. **Desenvolvimento de geopolímero a partir do uso de metacaulim**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Infraestrutura) – Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2015.

MAJDOUBI, H. *et al.* Thermal, mechanical and microstructural properties of acidic geopolymer based on moroccan kaolinitic clay. **Journal of Building Engineering**, v. 35, p. 102078, 2021.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. 3. ed. São Paulo: IBRACON - Instituto Brasileiro do Concreto, 2008.

MERABTENE, M.; KACIMI, L.; CLASTRES, P. Elaboration of geopolymer binders from poor kaolin and dam sludge waste. **Heliyon**, v. 5, n. 6, p. e01938, 2019.

MIZUMOTO, C. **Investigação da reação álcali-agregado (RAA) em testemunhos de concreto e agregados constituintes**. 2009. Dissertação (mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de São Paulo, Ilha Solteira, 2009.

PEREIRA, E. **Efeito da reação álcali-agregado (RAA) associada ao ataque interno por sulfato (ISA) na absorção e porosidade de compósito de matriz cimentícia**. 2018. Dissertação (mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2018.

PEYNE, J. *et al.* Feasibility of producing geopolymer binder based on a brick clay mixture. **Ceramics International**, v. 43, n. 13, p. 9860–9871, 2017.

PIMENTA, S. F. **Uso de metacaulim como fonte de alumina em escórias de alto-forno visando à produção de cimento supersulfatado**. 2020. Dissertação (mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2020.

PINTO, A. T. **Introdução ao estudo dos geopolímeros**. 2006. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 2006.

POOLE, A. B. **The Alkali-Silica Reaction in Concrete**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.

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

ROCHA, G. G. N. **Caracterização microestrutural metacaulim de alta reatividade**. 2005. Dissertação (mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

RODGERS, L. **Aquecimento global: a gigantesca fonte de CO₂ que está por toda parte, mas você talvez não saiba.** Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/geral-46591753>>. Acesso em: 10 nov. 2022.

RYU, G. S. *et al.* The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 409–418, 2013.

SAN NICOLAS, R. V. R.; WALKLEY, B.; VAN DEVENTER, J. S. J. Fly ash-based geopolymer chemistry and behavior. Em: **Coal Combustion Products (CCP's)**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 185–214.

SANTOS, S. **Concreto com sustentabilidade.** Disponível em: <<http://www.crea-sc.org.br/portal/index.php?cmd=artigos-detalle&id=2660#:~:text=O%20cimento%2C%20cujo%20consumo%20aproxima,globa%20e%20o%20efeito%20estufa.>>. Acesso em: 10 nov. 2022.

SARKAR, M.; DANA, K.; DAS, S. Microstructural and phase evolution in metakaolin geopolymers with different activators and added aluminosilicate fillers. **Journal of Molecular Structure**, v. 1098, p. 110–118, 2015.

SHI, C.; JIMÉNEZ, A. F.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 750–763, 2011.

SINGH, B. *et al.* Geopolymer concrete: A review of some recent developments. **Construction and Building Materials**, v. 85, p. 78–90, 2015.

SOARES, D. C. M. **Estudo e caracterização de agregados para betão. Avaliação da sua contribuição para o aumento da alcalinidade e no desenvolvimento da reação álcali-sílica no betão.pdf.** 2014. Dissertação (mestrado em Análises Químicas Ambientais) – Universidade de Évora, Évora, 2014.

THOMAS, M. D. A.; FOURNIER, B.; FOLLIARD, K. J. **Alkali-Aggregate Reactivity (AAR) Facts Book.** 1. ed. Washington: Federal Highway Administration, 2013.

TIAN, L. *et al.* Investigation on the microstructure and mechanism of geopolymer with different proportion of quartz and K-feldspar. **Construction and Building Materials**, v. 147, p. 543–549, 2017.

TIECHER, F. **Influência do grau de cristalinidade e deformação do quartzo no desencadeamento da reação álcali-agregado.** 2010. Tese (doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

TOP, S.; VAPUR, H. Zeolite synthesis by alkali fusion method using two different fly ashes derived from Turkish thermal power plants. **Bilimsel Madencilik Dergisi**, p. 7–14, 2020.

VALDUGA, L. **Reação álcali-agregado - mapeamento de agregados reativos do estado de São Paulo.** 2002. Dissertação (mestrado em Engenharia Civil,

Concentração de Edificações) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

VALENGA, M. V. **Utilização de cinza volante e metacaulim para produção de geopolímeros e mitigação da reação álcali-agregado**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) – UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, Ponta Grossa, 2022.

VALENGA, M. V. **Compósitos geopoliméricos obtidos pela ativação alcalina de metacaulim e aluminossilicatos de minerais suscetíveis a reações do tipo álcali-agregado**. 2023. Dissertação (mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2023.

VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L.; DUXSON, P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. **Minerals Engineering**, v. 29, p. 89–104, 2012.

VASSALO, É. A. DE S. **Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado**. 2013. Dissertação (mestrado em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

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

WAN, Q. *et al.* Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios. **Cement and Concrete Composites**, v. 79, p. 45–52, 2017.

WAN-EN, O. *et al.* Comparative mechanical and microstructural properties of high calcium fly ash one-part geopolymers activated with Na₂SiO₃-anhydrous and NaAlO₂. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 15, p. 3850–3866, 2021.

WANG, H.; GILLOTT, J. E. Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxide. **Cement and Concrete Research**, v. 21, n. 4, p. 647–654, 1991.

WANG, X. *et al.* Reaction kinetics and mechanical properties of a mineral-micropowder/metakaolin-based geopolymer. **Ceramics International**, v. 48, n. 10, p. 14173–14181, 2022.

WEI, B.; ZHANG, Y.; BAO, S. Preparation of geopolymers from vanadium tailings by mechanical activation. **Construction and Building Materials**, v. 145, p. 236–242, 2017.

WEI, J. *et al.* Mitigating alkali-silica reaction induced concrete degradation through cement substitution by metakaolin and bentonite. **Applied Clay Science**, v. 182, p. 105257, 2019.

XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. **International Journal of Mineral Processing**, v. 59, n. 3, p. 247–266, 2000.

YUN-MING, L. *et al.* Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. **Progress in Materials Science**, v. 83, p. 595–629, 2016.

ZAPARTE, T. A. **Aplicação dos métodos AHP e TOPSIS no estudo da durabilidade do concreto auto-adensável com adição de metacaulim e cinza de casca de arroz**. 2018. Monografia (pós-graduação em Engenharia de Produção) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2018.

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**, v. 44, n. 17, p. 4668–4676, 2009.

ZHANG, Z. *et al.* Efflorescence and subflorescence induced microstructural and mechanical evolution in fly ash-based geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 92, p. 165–177, 2018.