

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

**MATHEUS VILLIAN VALENGA**

**COMPÓSITOS GEOPOLIMÉRICOS OBTIDOS PELA ATIVAÇÃO ALCALINA DE  
METACALIM E ALUMINOSSILICATOS DE MINERAIS SUSCETÍVEIS A  
REAÇÕES DO TIPO ÁLCALI-AGREGADO**

**PONTA GROSSA**

**2023**

**MATHEUS VILLIAN VALENGA**

**COMPÓSITOS GEOPOLIMÉRICOS OBTIDOS PELA ATIVAÇÃO ALCALINA DE  
METACALIM E ALUMINOSSILICATOS DE MINERAIS SUSCETÍVEIS A  
REAÇÕES DO TIPO ÁLCALI-AGREGADO**

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

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Pereira

**PONTA GROSSA**

**2023**

V152 Valenga, Matheus Villian  
Compósitos geopoliméricos obtidos pela ativação alcalina de metacaulim e aluminossilicatos de minerais suscetíveis a reações do tipo álcali-agregado / Matheus Villian Valenga. Ponta Grossa, 2023.  
156 f.

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

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Pereira.

1. Geopolímero. 2. Reação álcali-silica. 3. Aluminossilicatos minerais. 4. Materiais precursores alternativos. I. Pereira, Eduardo. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

CDD: 620.11

**MATHEUS VILLIAN VALENGA**

**COMPÓSITOS GEOPOLIMÉRICOS OBTIDOS PELA ATIVAÇÃO ALCALINA DE  
METACAILIM E ALUMINOSSILICATOS DE MINERAIS SUSCETÍVEIS A  
REAÇÕES DO TIPO ÁLCALI-AGREGADO**

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

**BANCA EXAMINADORA:**

Documento assinado digitalmente



**EDUARDO PEREIRA**

Data: 14/12/2023 18:25:10-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. Eduardo Pereira**

**Departamento de Engenharia Civil – UEPG**

---

**Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro**

**Departamento de Engenharia de Materiais – UEPG**

Documento assinado digitalmente



**ELOISE APARECIDA LANGARO**

Data: 14/12/2023 14:20:17-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Profa. Dra. Eloise Aparecida Langaro**

**Departamento de Engenharia Civil – UEPG**

Documento assinado digitalmente



**ANDRESSA GOBBI**

Data: 14/12/2023 14:17:52-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Profa. Dra. Andressa Gobbi**

**Departamento de Construção Civil – UFPR**

**Ponta Grossa, 04 de dezembro de 2023**

*Dedico esse trabalho à minha mãe  
Cleonice Possato de Biassio e à minha avó  
Leonilda Possato de Biassio (in  
memorian), pelo amor, carinho e confiança  
que me foi transmitido.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Eduardo Pereira pela orientação e contribuições técnicas ao trabalho, reforçando ainda mais o laço de amizade adquirido ao longo dos anos de trabalho.

Ao Prof. MSc. Elias Pereira, pelas contribuições técnicas e científicas, auxiliando em interpretação de dados durante o trabalho e por ser um bom amigo.

À aluna de iniciação científica Bruna Sviech De Queiroz, pelo auxílio na execução do trabalho, estando disposta a ajudar em etapas diversas da pesquisa.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, ao programa de pós graduação em engenharia e ciência de materiais, ao Departamento de Engenharia civil e ao Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG com todos seus laboratoristas e técnicos pela disponibilidade de seus laboratórios, equipamentos e execuções de análises.

E por último à CAPES pelo financiamento da bolsa de estudos e a ao PROAP/UEPG pelo financiamento de insumos e produtos laboratoriais.

*“Existe apenas um bem, o saber, e apenas um mal, a ignorância.”*

*(Sócrates)*

## RESUMO

Matrizes álcali-ativadas de precursores Si+Al ou geopolímeros são compósitos cimentícios obtidos a partir da ativação alcalina de aluminossilicatos amorfos e apresentam propriedades físico-mecânicas semelhantes a matrizes de cimento Portland hidratadas. As soluções ativadoras são produzidas a partir de hidróxidos e silicatos alcalinos, sendo capazes de dissolver os materiais precursores. Quanto aos precursores de geopolímeros, qualquer material com elevadas quantidades de silício e alumínio e estrutura molecular desordenada pode ser utilizado para a produção dessas matrizes, obedecendo às relações molares adequadas entre Si/Al. Nesse contexto se enquadram materiais como metacaulim, cinzas volantes, lamas vermelhas, e alguns aluminossilicatos minerais. Em paralelo, é de bem estabelecido conhecimento que o uso de fases minerais a base de sílica amorfa em matrizes cimentícias ricas em Na/K pode ocasionar em um mecanismo de degradação conhecido como reação álcali-sílica (RAS). Esse fenômeno tende a ocorrer em concretos de cimento Portland e matrizes álcali-ativadas com precursores a base de Si+Ca, onde as manifestações patológicas da RAS são severas. Porém em geopolímeros isso não é observado, e tendo em vista a semelhança entre os seus precursores e as fases minerais que propiciam a RAS, é possível que o motivo disso seja que durante a consolidação dos geopolímeros as fases minerais sejam uma fase ativa da reação. Para verificar tal hipótese o objetivo desse trabalho foi produzir geopolímeros mistos de metacaulim e agregados minerais suscetíveis a RAS, em diferentes níveis, e analisar as mudanças físicas, químicas, mecânicas e morfológicas que foram proporcionadas. O procedimento metodológico foi seccionado em 5 principais etapas: definição e preparação de precursores e ativadores alcalinos; caracterização desses insumos e definição de proporções de materiais; moldagens testes de amostras de geopolímero; moldagens definitivas e caracterização físico-mecânica; e por fim caracterização química e microestrutural dos produtos. Foram usados dois agregados minerais pulverizados e peneirados, e metacaulim como precursores, e hidróxido e silicato de sódio como ativadores. Estes precursores foram caracterizados quimicamente por FRX, DRX, FTIR e espectroscopia Raman. Após o teste inicial e validação do traço definido, os demais corpos de prova foram moldados, e caracterizados físico-mecanicamente por absorção de água por imersão e compressão axial e diametral. Por fim, a caracterização química foi realizada e a microestrutural por microscopia eletrônica por varredura. Os resultados indicam que a presença de agregados minerais nos geopolímeros reduzem ou incrementam suas resistências mecânicas dependendo da porcentagem de substituição de metacaulim, idade e temperatura de cura. A absorção de água reduziu drasticamente em geopolímeros compostos com agregados, indicando que há a redução de poros capilares nas matrizes quando o metacaulim é substituído. A caracterização química e molecular indicou que algumas fases minerais dos agregados apresentam ligações químicas iguais a geopolímeros cristalinos, e a substituição de metacaulim por agregados proporcionou a formação de zeólitas nas matrizes quando curadas a 80 °C. A caracterização microestrutural demonstrou que os agregados podem servir como centros de nucleação para o produto geopolimérico, ou dissolvem no meio alcalino para produção de geopolímero. Concluiu-se que agregados suscetíveis a RAS podem ser utilizados como precursores de geopolímero, porém estudos aprofundados para garantir propriedades mecânicas eficientes ainda são necessários.

**Palavras-chave:** Geopolímero; Reação álcali-sílica; Aluminossilicatos minerais; Materiais precursores alternativos.



## ABSTRACT

Alkali-activated matrices with Si+Al based precursors or geopolymers are cementitious composites obtained from the alkaline activation of amorphous aluminosilicates and present physical-mechanical properties similar to hydrated Portland cement matrices. The activating solutions are made from alkaline hydroxides and silicates, being capable of dissolving the precursor materials. For geopolymer precursors, any material with high amounts of silicon and aluminum and a disordered molecular structure can be used to produce these matrices, as long it obeys the appropriate Si/Al molar ratios. This includes materials such as metakaolin, fly ash, red mud and some mineral aluminosilicates. At the same time, it is well-established knowledge that the use of amorphous silica-based mineral phases in Na/K rich cementitious matrices can lead to a degradation mechanism known as the alkali-silica reaction (ASR). This phenomenon is likely to occur in Portland cement concretes and alkali-activated matrices with Si+Ca based precursors, where the pathological manifestations of ASR are severe. However, this is not observed in geopolymers, and given the similarity between their precursors and the mineral phases that cause ASR, it is possible that the reason for this is that during the consolidation of geopolymers, the mineral phases are an active phase of the reaction. In order to verify this hypothesis, the aim of this work was producing geopolymers made of metakaolin and mineral aggregates susceptible to ASR at different levels and to analyze the physical, chemical, mechanical and morphological changes that the products underwent. The methodological procedure was divided into 5 main phases: precursors and alkaline activators statement and preparation; characterization of these materials and definition of their proportions; geopolymer samples test moldings; definitive moldings and physical-mechanical characterization; then finally, chemical and microstructural characterization of the products. Two pulverized and sieved mineral aggregates with metakaolin were used as precursors, and sodium hydroxide and sodium silicate as activators. These precursors were chemically characterized by XRF, XRD, FTIR and Raman spectroscopy. After the initial test and validation of the defined materials ratio, all the remaining specimens were molded to be physical and mechanical characterized by their immersion water absorption and axial and diametrical rupture. Finally, chemical characterization was carried out and microstructural characterization by scanning electron microscopy. The results indicate that the presence of mineral aggregates in geopolymers reduces or increases their mechanical strength depending on the percentage of metakaolin replacement, age and curing temperature. Water absorption is drastically reduced in geopolymers composed of aggregates, indicating that there is a reduction in capillary pores in the matrix when metakaolin is replaced. Chemical and molecular characterization indicates that some of the mineral phases of the aggregates have the same chemical bonds as crystalline geopolymers, and the replacement of metakaolin with aggregates leads to the formation of zeolites in the matrices when cured at 80 °C. Microstructural characterization showed that the aggregates act as nucleation centers for the geopolymer product, or dissolve in the alkaline medium to produce the geopolymer. It was concluded that aggregates susceptible to ASR can be used as geopolymer precursors, but in-depth studies to ensure efficient mechanical properties are still required.

**Key-words:** Geopolymer; Alkali-silica reaction; Mineral aluminosilicates; Alternative precursor materials.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação de matrizes cimentícias com base nas suas quantidades de Ca e Al. ....	17
Figura 2 – Bloco de fundação com 21 anos acometido pela reação álcali-sílica.....	26
Figura 3 – Mecanismos de degradação da reação álcali-sílica.....	29
Figura 4 – Estrutura cristalina da caulinita. ....	33
Figura 5 – Estrutura cristalina de um feldspato. T <sub>1</sub> e T <sub>2</sub> representando duas das 4 posições de tetraedros em cada anel característico da estrutura. ....	35
Figura 6 – Exemplo da estrutura cristalina de filossilicatos.....	36
Figura 7 – Reações de Bowen para cristalização de minerais.....	37
Figura 8 – Monômeros de sílica disponíveis em soluções de silicato de sódio. ....	39
Figura 9 – Processo de geopolimerização destacando fases do gel durante reorganização.....	41
Figura 10 – Unidades monoméricas a base de Si e Al.....	42
Figura 11 – Exemplos de oligômeros formados durante as reações de condensação. ....	43
Figura 12 – Reorganização dos oligômeros em anéis e conseqüentemente em zeólitas.....	45
Figura 13 – Processo de formação de poros durante a consolidação de geopolímeros. ....	47
Figura 14 – Processo de secagem de geopolímeros durante a cura.....	50
Figura 15 – Fases da retração de geopolímeros durante o processo de secagem...	51
Figura 16 – Interface entre superfície de agregado e matriz de geopolímero. ....	53
Figura 17 – Processo de condensação primária do alumínio na superfície do agregado.....	54
Figura 18 – Processo de condensação secundária do alumínio na superfície do agregado.....	55
Figura 19 – Demais ligações químicas do mecanismo de aderência entre pasta de GP e agregado.....	56
Figura 20 – Procedimento experimental.....	60
Figura 21 – Expansões de barras de argamassa de acordo com a ASTM C1260 (ASTM, 2021) <sup>176</sup> com os agregados A e B.....	61
Figura 22 – Fôrmas utilizadas para a moldagem dos corpos de prova.....	66

Figura 23 – Distribuição granulométrica dos precursores. ....	69
Figura 24 – Difratoograma por raios X e espectro Raman do metacaulim. ....	72
Figura 25 – Difratoograma por raios X e espectro Raman do agregado A. ....	72
Figura 26 – Difratoograma por raios X e espectro Raman do agregado B. ....	72
Figura 27 – Espectro de infravermelho do metacaulim. ....	74
Figura 28 – Espectro de infravermelho do agregado A. ....	75
Figura 29 – Resistências a compressão de geopolímeros com 7 dias de cura a 60 °C. .....	77
Figura 30 – Resistências a compressão de geopolímeros com 28 dias de cura a 60 °C. ....	78
Figura 31 – Resistências a compressão de geopolímeros com 7 dias de cura a 80 °C. .....	79
Figura 32 – Resistências a compressão de geopolímeros com 28 dias de cura a 80 °C. ....	80
Figura 33 – Resistências a tração de geopolímeros com 7 dias de cura a 60 °C. ....	81
Figura 34 – Resistências a tração de geopolímeros com 28 dias de cura a 60 °C. ..	82
Figura 35 – Resistências a tração de geopolímeros com 7 dias de cura a 80 °C. ....	82
Figura 36 – Resistências a tração de geopolímeros com 28 dias de cura a 80 °C. ..	83
Figura 37 – Absorção de água por imersão de geopolímeros com 7 dias de cura a 60 °C. ....	86
Figura 38 – Absorção de água por imersão de geopolímeros com 28 dias de cura a 60 °C. ....	87
Figura 39 – Absorção de água por imersão de geopolímeros com 7 dias de cura a 80 °C. ....	87
Figura 40 – Absorção de água por imersão de geopolímeros com 28 dias de cura a 80 °C. ....	88
Figura 41 – Difratoogramas de raios X de geopolímeros com 7 dias de cura a 60 °C. .....	93
Figura 42 – Difratoogramas de raios X de geopolímeros com 28 dias de cura a 60 °C. .....	94
Figura 43 – Difratoogramas de raios X de geopolímeros com 7 dias de cura a 80 °C. .....	94
Figura 44 – Difratoogramas de raios X de geopolímeros com 28 dias de cura a 80 °C. .....	95

Figura 45 – Espectroscopias Raman das composições A50% e B50% com 7 dias de cura a 60 °C. ....	99
Figura 46 – Espectroscopias Raman das composições A50% e B50% com 28 dias de cura a 60 °C. ....	99
Figura 47 – Espectroscopias Raman das composições A50% e B50% com 7 dias de cura a 80 °C. ....	100
Figura 48 – Espectroscopias Raman das composições A50% e B50% com 28 dias de cura a 80 °C. ....	100
Figura 49 – Espectro de infravermelho de geopolímeros com 7 dias de cura a 60 °C. ....	102
Figura 50 - Espectro de infravermelho de geopolímeros com 28 dias de cura a 60 °C. ....	105
Figura 51 - Espectro de infravermelho de geopolímeros com 7 dias de cura a 80 °C. ....	106
Figura 52 - Espectro de infravermelho de geopolímeros com 28 dias de cura a 80 °C. ....	107
Figura 53 – Microestrutura de geopolímero apenas de metacaulim com 7 dias de cura a 60 °C. A) Matriz de geopolímero amorfo; B) Poro por incorporação de ar em meio a matriz. ....	108
Figura 54 – Microestrutura da composição de geopolímero A87,5% com 7 dias de cura a 60 °. A) Partícula de agregado em meio a matriz; B) Poro por incorporação de ar. ....	109
Figura 55 – Microestrutura da composição de geopolímero A75% com 7 dias de cura a 60 °C. A) Agregado servindo como ponto de nucleação para a matriz; B) Partícula de agregado dissolvendo-se. ....	110
Figura 56 – Microestrutura da composição de geopolímero A62,5% com 7 dias de cura a 60 °C. A) Agregado servindo como ponto de nucleação para a matriz; B) Matriz de geopolímero amorfa. ....	111
Figura 57 – Espectroscopia de energia dispersiva da Figura 56 – B. ....	111
Figura 58 – Microestrutura da composição de geopolímero A50% com 7 dias de cura a 60 °C. A) Partícula de agregado dissolvendo e se incorporando a matriz; B) Matriz de geopolímero com pontos de descolagem de agregados. ....	112

Figura 59 – Microestrutura da composição de geopolímero B87,5% com 7 dias de cura a 60 °C. A) Poro de incorporação de ar na matriz; B) Interação entre matriz e partícula de agregado. ....	114
Figura 60 – Microestrutura da composição de geopolímero B75% com 7 dias de cura a 60 °C. A) Poro com fissuras em meio a matriz; B) Partícula de agregado isolada da matriz. ....	115
Figura 61 – Microestrutura da composição de geopolímero B62,5% com 7 dias de cura a 60 °C. A) Poro de incorporação de ar na matriz; B) Interação entre matriz e partícula de agregado. ....	115
Figura 62 – Microestrutura da composição de geopolímero B50% com 7 dias de cura a 60 °C. A) Partícula de agregado atuando como núcleo da matriz; B) Cristais zeolíticos de chabazita. ....	116
Figura 63 – Microestrutura de geopolímero apenas de metacaulim com 28 dias de cura a 60 °C. A) Matriz de geopolímero amorfo; B) Partícula de <i>filler</i> de quartzo proveniente do metacaulim. ....	117
Figura 64 – Microestrutura da composição de geopolímero A87,5% com 28 dias de cura a 60 °C. A) Fase amorfa de geopolímero; B) Fase amorfa de geopolímero....	118
Figura 65 – Microestrutura da composição de geopolímero A75% com 28 dias de cura a 60 °C. A) Partícula de agregado como núcleo da matriz geopolimérica; B) Defeito cristalográfico no agregado. ....	118
Figura 66 – Microestrutura da composição de geopolímero A62,5% com 28 dias de cura a 60 °C. A) Poros e vazios da microestrutura com cristais de chabazita; B) Cristais de chabazita. ....	119
Figura 67 – Microestrutura da composição de geopolímero A50% com 28 dias de cura a 60 °C. A) Cristais de chabazita na superfície de agregados; B) Cristais de chabazita. ....	120
Figura 68 – Microestrutura da composição de geopolímero B87,5% com 28 dias de cura a 60 °C. A) Fratura por flexão no agregado; B) Agregado com pontos internos de dissolução. ....	120
Figura 69 – Microestrutura da composição de geopolímero B75% com 28 dias de cura a 60 °C. A) Agregado com fissuras devido os mecanismos da RAS; B) Partícula de agregado dissolvendo em meio a matriz de geopolímero. ....	121

Figura 70 – Microestrutura da composição de geopolímero B62,5% com 28 dias de cura a 60 °C. A) Poros de incorporação de ar na matriz; B) Ponto de dissolução de agregado e formação de chabazita. ....	122
Figura 71 – Microestrutura da composição de geopolímero B50% com 28 dias de cura a 60 °C. A) Poro da matriz com produtos cristalinos em seu interior; B) Cristais de chabazita. ....	123
Figura 72 – Microestrutura de geopolímero apenas de metacaulim com 7 dias de cura a 80 °C. A) Poro de incorporação de ar na matriz; B) Partícula de quartzo proveniente do metacaulim. ....	123
Figura 73 – Microestrutura da composição de geopolímero A87,5% com 7 dias de cura a 80 °C. A) Poro de incorporação de ar na matriz; B) Partícula de agregado como núcleo da matriz geopolimérica. ....	124
Figura 74 – Microestrutura da composição de geopolímero A75% 7 com dias de cura a 80 °C. A) Poros na matriz devido incorporação de ar; B) Pontos de crescimento de estruturas zeolíticas cristalinas. ....	125
Figura 75 – Microestrutura da composição de geopolímero A62,5% 7 com dias de cura a 80 °C. A) Poro da matriz com estruturas cristalinas em seu interior; B) Formação de cristais de chabazita na superfície do agregado. ....	125
Figura 76 – Microestrutura da composição de geopolímero A50% 7 com dias de cura a 80 °C. A) Poro da matriz com estruturas cristalinas em seu interior; B) Cristais de chabazita. ....	126
Figura 77 – Microestrutura da composição de geopolímero B87,5% 7 com dias de cura a 80 °C. A) Poro devido à presença de ar na matriz geopolimérica; B) Partícula de metacaulim que aparentemente não sofreu ativação alcalina. ....	127
Figura 78 – Microestrutura da composição de geopolímero B75% com 7 dias de cura a 80 °C. A) Matriz amorfa de geopolímero; B) Crescimento de zeólitas a partir do agregado; C) Partícula de agregado dissolvendo-se a partir de um defeito no seu interior. ....	128
Figura 79 – Microestrutura da composição de geopolímero B62,5% 7 dias de cura a 80 °C. A) Poro na matriz preenchido com cristais de chabazita; B) Partícula de agregado dissolvendo; C) Cristais de chabazita no ponto de dissolução do agregado. ....	129
Figura 80 – Microestrutura da composição de geopolímero B50% com 7 dias de cura a 80 °C. A) Poro na matriz preenchido com cristais de chabazita; B) Cristais de	

chabazita; C) Formação de cristais de chabazita em pontos internos de dissolução do agregado. ....	130
Figura 81 – Microestrutura de geopolímero apenas de metacaulim com 28 dias de cura a 80 °C. A) Matriz amorfa de geopolímero; B) Poro devido incorporação de ar na matriz. ....	130
Figura 82 – Microestrutura da composição de geopolímero A87,5% com 28 dias de cura a 80 °C. A) Poro no interior da matriz; B) Pontos de formação de chabazita cristalina. ....	131
Figura 83 – Microestrutura da composição de geopolímero A75% com 28 dias de cura a 80 °C. A) Poro devido incorporação de ar na matriz; B) Pontos de crescimento de cristais de chabazita. ....	132
Figura 84 – Microestrutura da composição de geopolímero A62,5% com 28 dias de cura a 80 °C. A) Poro com produtos cristalinos no seu interior; B) Cristais de chabazita; C) Formação de chabazita ao redor de partícula de agregado. ....	132
Figura 85 – Espectroscopia de energia dispersiva da Figura 84 – C. ....	133
Figura 86 – Microestrutura da composição de geopolímero A50% com 28 dias de cura a 80 °C. A) Poros na matriz com produtos cristalinos o preenchendo; B) Cristais de Chabazita; C) Partícula de agregado demonstrando focos de dissolução. ....	134
Figura 87 – Microestrutura da composição de geopolímero B87,5% com 28 dias de cura a 80 °C. A) Poro na matriz devido à presença de ar na mistura; B) Partícula de agregado dissolvendo em meio a matriz. ....	135
Figura 88 – Microestrutura da composição de geopolímero B75% com 28 dias de cura a 80 °C. A) Poro da matriz com produtos cristalinos o preenchendo; B) Geopolímeros consolidando em chabazita cristalinas. ....	135
Figura 89 – Microestrutura da composição de geopolímero B62,5% com 28 dias de cura a 80 °C. A) Poro preenchido com produtos cristalinos; B) Cristais de chabazita; C) Partícula de agregado em meio a matriz. ....	136
Figura 90 – Microestrutura da composição de geopolímero B50% com 28 dias de cura a 80 °C. A) Poro preenchido com produtos cristalinos; B) Cristais de chabazita; C) Formação de cristais de chabazita em regiões próximas a partículas de agregado. ....	136

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Requisitos físico-químicos de metacaulim de acordo com NBR 15894-1. .....	34
Tabela 2 – Relação entre quantidades de metacaulim e agregados pulverizados....	64
Tabela 3 – Traços de geopolímero de metacaulim. ....	65
Tabela 4 – Massa específica e composição química por FRX dos materiais utilizados. .....	70
Tabela 5 – Quantidade de material utilizado e relações molares dos geopolímeros produzidos.....	71
Tabela 6 – Relação entre as resistências a tração e compressão das composições de geopolímero. ....	84
Tabela 7 – Parâmetros da regressão estipulados e respectivos coeficientes obtidos. .....	90



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1	OBJETIVOS .....	20
1.1.1	Objetivo geral .....	20
1.1.2	Objetivos específicos .....	20
1.2	JUSTIFICATIVA E CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA.....	21
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>25</b>
2.1	COMPÓSITOS CIMENTICIOS E AS REAÇÕES ÁLCALI-SÍLICA .....	25
2.1.1	RAS em matrizes de cimento Portland.....	25
2.1.2	RAS em matrizes álcali-ativadas.....	30
2.2	GEOPOLÍMEROS .....	31
2.2.1	Materiais precursores.....	32
2.2.2	Ativadores alcalinos .....	37
2.2.3	Mecanismos da geopolimerização .....	40
2.2.4	Processo de cura e estrutura da matriz.....	46
2.2.5	Zona de transição pasta/agregado.....	52
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS</b> .....	<b>58</b>
3.1	SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DE PRECURSORES E ATIVADORES .....	60
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS, DEFINIÇÃO DE TRAÇO DE GEOPOLÍMEROS E PROPORÇÕES ENTRE METACAULIM E AGREGADOS .....	62
3.3	MOLDAGEM PARA TESTE DE SOLUÇÕES ATIVADORAS .....	65
3.4	MOLDAGENS FINAIS DE GEOPOLÍMEROS.....	66
3.5	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURAL.....	68
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>69</b>
4.1	CARCATERIZAÇÃO INICIAL DOS MATERIAIS.....	69
4.2	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-MECÂNICAS .....	76
4.2.1	Resistências mecânicas dos produtos .....	76
4.2.2	Absorção de água por imersão das amostras.....	86
4.3	CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS E MOLECULARES.....	92

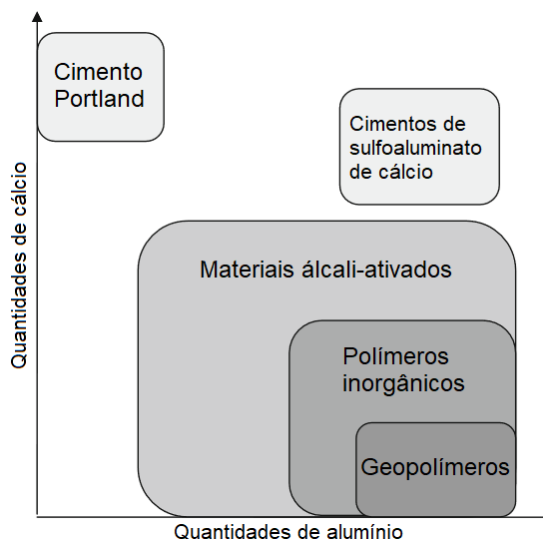
4.3.1	Difratogramas de raios X dos produtos .....	92
4.3.2	Espectroscopia Raman dos produtos.....	97
4.3.3	Espectroscopias de infravermelho dos produtos.....	101
4.4	CARACTERIZAÇÕES MICROESTRUTURAIS.....	108
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>139</b>
5.1	SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS .....	140
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>141</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Geopolímeros consistem em compósitos cimentícios obtidos pela reação entre materiais fontes de aluminossilicatos, submetidos a ativação alcalina em temperaturas controladas <sup>1,2</sup>. Eles fazem parte do grupo de matrizes álcali-ativadas, sendo necessário um processo de ativação alcalina para então atingir o potencial químico necessário para que os mecanismos de reação desencadearem <sup>3,4</sup>.

Dentro do grupo de matrizes álcali-ativadas, os geopolímeros podem ser definidos como matrizes da classe Si+Al, sendo obtidos de precursores a base de silício e alumínio, ao contrário da classe de Si+Ca, onde os precursores apresentam principalmente silício e cálcio, com o alumínio em menores quantidades <sup>5,6</sup>. Logo é importante ressaltar que todo geopolímero se trata de uma matriz álcali-ativada, enquanto que nem toda matriz álcali-ativada pode ser considerada como um produto geopolimérico <sup>2,7</sup>. Van Deventer *et al.* (2010) <sup>8</sup> propuseram um diagrama (Figura 1) que explica esse conceito com base na composição química dos ligantes cimentícios, podendo classificar os diferentes tipos de matrizes álcali-ativadas com base nas quantidades de alumínio e cálcio que apresentam.

Figura 1 – Classificação de matrizes cimentícias com base nas suas quantidades de Ca e Al.



Fonte: Adaptado de Van Deventer *et al.* <sup>8</sup>.

O cimento Portland convencional possui quantidades de cálcio muito superior à de alumínio, enquanto que geopolímeros estão numa situação exatamente oposta, onde o alumínio se encontra muito mais presente em sua composição que o cálcio.

Os materiais álcali-ativados mesmo englobando os geopolímeros, possuem uma área vasta que representa também matrizes que contém cálcio em sua composição, demonstrando a complexidade que essas matrizes podem apresentar baseado em sua composição química.

Os geopolímeros apresentam propriedades como elevadas resistências mecânicas, resistência ao fogo e à abrasão, além de resistência à decomposição química, o que os tornam interessantes para diversas utilizações inclusive para a construção civil <sup>9</sup>. Isso é resultado de um conjunto de fatores que influenciam nos processos de produção e consolidação de geopolímeros, como materiais utilizados, sua composição química e métodos de mistura e cura <sup>10</sup>. É com interesse nessas propriedades que são estudados meios de implementação de aglomerantes geopoliméricos como um substituto do cimento Portland na construção civil.

Compósitos geopoliméricos podem ser obtidos a partir de diversas fontes de aluminossilicatos, onde as principais utilizadas são o metacaulim e cinza volante, devido à composição química e elevada reatividade destas <sup>11, 12</sup>. Ambos são materiais já utilizados na construção civil como adições pozolânicas, onde o metacaulim é obtido a partir da calcinação de caulinita, enquanto a cinza volante é um material residual de processos industriais de queima de carvão em termoelétricas <sup>12, 13</sup>. Entretanto, a disponibilidade de metacaulim no mercado é escassa e muito onerosa, e a composição química das cinzas é muito variada e pode não ser adequada para uso em geopolímeros, o que alavanca a busca por demais materiais precursores.

Como a estrutura do geopolímero é um conglomerado de unidades tetraédricas de silício ( $\text{SiO}_4$ ) e alumínio ( $\text{AlO}_4^-$ ), o material precursor deve apresentar esses compostos em abundância na sua composição química <sup>5, 14</sup>. Essa configuração do produto só se torna possível com a presença de íons alcalinos do tipo sódio ou potássio, sendo responsáveis pelo balanceamento de cargas negativas dos tetraedros de alumínio ( $\text{AlO}_4\text{M}$ , onde M é Na ou K) <sup>7, 15</sup>. O produto resultante pode apresentar tanto uma morfologia cristalina quanto amorfa, e é geralmente denominado aluminossilicato de sódio ou potássio hidratado (M-A-S-H, onde M é  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ) <sup>16, 17</sup>.

Além de possuir sílica e alumina em abundância na sua composição química, o material precursor deve também obedecer a uma relação molar entre Si/Al que varia de 1,0 a 2,5 para que o produto geopolimérico possua propriedades similares a matrizes de cimento Portland hidratado <sup>18, 19</sup>. Se o precursor também apresentar amorficidade na sua estrutura, é observado que o mesmo se torna mais reativo para

produção de geopolímeros<sup>20, 21</sup>. Com maior reatividade, o material apresenta maior taxa de dissolução no meio alcalino, para se reorganizar e condensar em compósitos geopoliméricos<sup>5, 7</sup>.

A partir desse princípio, é comum verificar a possibilidade da utilização de aluminossilicatos naturais como micas, caulinitas ou feldspatos alcalinos como precursores de geopolímeros, onde o seu grau de reatividade é o principal fator estudado para definir se é possível sua utilização<sup>22, 23</sup>. Em alguns casos, até mesmo aluminossilicatos naturais cristalinos se mostraram capazes de se dissolver em meio alcalino, e produzir compostos zeolíticos, sendo este um produto geopolimérico cristalino<sup>24, 25</sup>. Entretanto, é inegável que fases mineralógicas amorfas se dissolvem em meios alcalinos com maior facilidade que fases cristalinas, devido ao material não apresentar as ligações químicas entre os átomos no estado de menor energia interatômica<sup>26</sup>.

Paralelamente aos estudos sobre geopolímeros de agregados naturais tem-se as pesquisas sobre durabilidade do concreto de cimento Portland. Dentre os principais mecanismos de degradação destes compósitos tem-se a reação álcali-sílica (RAS) que consiste na dissolução de fases reativas dos agregados minerais em ambiente alcalino gerando produtos expansivos<sup>27-29</sup>.

Nesse caso, os principais minerais a se dissolver são ricos em silício e majoritariamente amorfos, tendo como produto das reações com compostos da matriz de cimento Portland, um gel sílico alcalino higroscópico que possui elevada absorção de água<sup>30, 31</sup>. Além da sílica, alguns aluminossilicatos podem se apresentar reativos para tal mecanismo de degradação, como feldspatos e filossilicatos amorfos<sup>32-34</sup>.

Este mecanismo de degradação é responsável por uma série de manifestações patológicas em estruturas de concreto de cimento Portland como fissuração, formação de eflorescências e variações dimensionais, que culminam em redução de durabilidade nessas estruturas<sup>33, 35, 36</sup>. Os mecanismos de reação e métodos para a mitigação da RAS são amplamente estudados, onde um dos meios mais eficazes de conter seus efeitos é a não utilização de agregados com fases reativas. Entretanto, essa opção nem sempre é a mais viável economicamente ou geograficamente, onde a busca por agregados de qualidade pode alavancar custos e atrasos consideráveis em um empreendimento de grande porte.

Há diversas discussões na literatura envolvendo os mecanismos referentes a RAS, devido à complexidade da interação entre as fases reativas dos agregados e os

álcalis da solução de poros de argamassas e concretos. De modo geral, a reação envolve a dissolução de sílica amorfa dos agregados minerais na microestrutura do concreto, em unidades que podem ser consideradas monômeros de silício ( $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ )<sup>37, 38</sup>. Essas unidades são liberadas devido ao ataque de íons hidroxila na ligação entre o silício e o oxigênio no interior das fissuras e na superfície do agregado, onde álcalis do tipo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  se ligam ionicamente para produção do gel característico da RAA<sup>31, 34</sup>.

Em relação a composição química e propriedades químicas os geopolímeros e o gel da RAS se diferem, entretanto o mecanismo de dissolução se mostra muito semelhante. Isso se deve ao fato que para a produção desses compósitos, os aluminossilicatos do precursor de geopolímeros tem as ligações de oxigênio com silício ou alumínio decompostas pelo ataque de hidroxilas em soluções alcalinas<sup>39, 40</sup>. Provavelmente o fator que define qual produto é obtido a partir da dissolução desses aluminossilicatos amorfos devido a alcalinidade é a concentração de álcalis e monômeros solubilizados na mistura.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Analisar o uso potencial de agregados naturais suscetíveis a RAS como materiais precursores para produção de geopolímeros.

### 1.1.2 Objetivos específicos

A metodologia a ser obedecida envolverá a produção de pastas geopoliméricas compostas entre metacaulim e agregados pulverizados. Para averiguar se fases reativas da RAS produzem geopolímeros quando submetidas a ativação alcalina, uma ampla bateria de ensaios de caracterização é necessária. Desse modo, é de importância que parte dos objetivos seja realizar tal caracterização e correlacionar os resultados encontrados com os que serão obtidos após as reações de geopolimerização. Logo os objetivos específicos são:

- Avaliar o desempenho mecânico de pastas de geopolímero compostas de metacaulim e aluminossilicatos minerais suscetíveis a reação álcali-sílica quando submetidos a ativação alcalina;
- Analisar de maneira visual e qualitativa a zona de interface entre matriz álcali-ativada/fases minerais inertes, e alterações morfológicas dos produtos geopoliméricos devido à presença dos agregados suscetíveis a reações do tipo álcali-sílica;
- Verificar a influência do tempo e temperatura de cura das amostras nas suas propriedades físicas e mecânicas e na morfologia dos produtos de sua microestrutura;
- Analisar mudanças químicas e moleculares nas fases minerais a base de sílica e alumina dos agregados quando utilizados como precursores de geopolímeros, e verificar o impacto da substituição de metacaulim por esses precursores alternativos no produto geopolimérico obtido.

## 1.2 JUSTIFICATIVA E CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA

A indústria de produção de clínquer é atualmente uma das que mais contribui para a emissão de gases de efeito estufa na atmosfera, atingindo a marca de 3 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> por ano <sup>41-43</sup>. Essa quantidade de CO<sub>2</sub> é referente somente a produção de clínquer, sem contabilizar o transporte do cimento Portland e a sua utilização na construção de empreendimentos.

E tendo em mente a crise ambiental e ecológica atual, é inaceitável que elementos estruturas não desempenhem seu tempo de vida máximo ou acarretem gastos excessivos para seu monitoramento e manutenção. Isso confere urgência às pesquisas relacionadas aos processos de degradação das estruturas de cimento Portland hidratado, tanto para conter suas manifestações patológicas e principalmente para se obter um material que substitua esse aglomerante em concretos. Métodos construtivos devem proporcionar menores impactos ambientais, contribuindo para um desenvolvimento tecnológico mais sustentável ou que minimamente não prejudique o meio ambiente. A busca pela aplicação de concretos geopoliméricos se dá então para reduzir impactos ambientais causados pela indústria cimentícia e sua possível resistência a mecanismos de degradação como as reações do tipo álcali-agregado, porém com menores emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera <sup>2, 44</sup>.

Apesar dessa vantagem em relação ao cimento Portland, os ligantes geopoliméricos ainda possuem vários obstáculos que dificultam a sua implementação em larga escala no mercado. Essa complexa implementação está relacionada intimamente com a disponibilidade de materiais precursores e ao valor consideravelmente maior que aglomerantes de cimento Portland. O oneroso custo para a calcinação do metacaulim e sua indisponibilidade o torna de difícil aquisição para difundir o uso de concretos geopoliméricos no mercado em larga escala. Procurar por precursores alternativos de geopolímeros tem sido então um dos principais pontos que pode auxiliar na sua implementação na construção civil, facilitando sua comercialização e reduzindo o consumo de metacaulim para produção desses concretos.

Há relevância então em estudar e compreender o comportamento de precursores alternativos de geopolímeros, reduzindo seus custos de produção e tornando concretos geopoliméricos mais acessíveis e fáceis de se trabalhar. E tendo ciência dos fatores que culminam nos produtos obtidos da reação álcali-sílica em comparação com os mecanismos da geopolimerização, o uso de agregados deletérios para a RAS na produção de matrizes álcali-ativadas é uma possibilidade. Tal utilização seria comprovada manipulando essas fases minerais reativas dentro dos parâmetros de composição química, solução ativadora, mistura e cura de geopolímeros, onde o resultado obtido seria sua ativação alcalina e consolidação em matrizes cimentícias.

Para verificar a possível utilização de agregados minerais reativos para a reação álcali-sílica como precursores de matrizes álcali-ativadas, diversos fatores devem ser levados em consideração. Suas composições químicas, cristalográficas, finuras, superfícies específicas e reatividades são de grande importância para avaliar tal hipótese. As propriedades desses produtos irão diferir de geopolímeros apenas de metacaulim, e o cenário ideal seria obter uma composição entre o precursor e os agregados minerais que apresentem o melhor desempenho mecânico.

Tanto para a RAS quanto para a produção de geopolímeros, os mecanismos de dissolução dos reagentes a base de silício são os mesmos. Em soluções alcalinas as fases minerais amorfas e o metacaulim não tem estabilidade química e dissolvem para a produção de um gel silico-alcalino <sup>45-48</sup>. Em composição química ambos os géis apresentam semelhanças, sendo compostos majoritariamente por Si, OH<sup>-</sup>, Al e álcalis Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> em solução formando unidade monoméricas.



Porém em geopolímeros, a quantidade de álcalis disponibilizada pelo ativador e sua reatividade é um fator que influencia em suas propriedades, além de ser importante também para definir o grau de reação do metacaulim<sup>20, 47-50</sup>. Ao considerar que todo o metacaulim utilizado se dissolva na solução e produza geopolímeros, a relação molar entre Al/Na deve ser minimamente igual a 1 para que os tetraedros de alumínio da estrutura não fiquem desbalanceados ionicamente<sup>2, 15, 51</sup>. O excesso de álcalis no ativador também é prejudicial para o produto após o endurecimento (pH>14,5), podendo ocasionar carbonatação, eflorescências e diminuição de resistências mecânicas<sup>52, 53</sup>.

No caso da reação álcali-sílica, a disponibilidade de álcalis em relação às fases minerais solubilizadas é maior do que para produção de geopolímeros, tendo em vista os subprodutos da hidratação do cimento Portland. A partir da dissolução do C<sub>3</sub>S do aglomerante e reorganização em CSH, um dos subprodutos obtidos é a Portlandita (CH)<sup>54, 55</sup>. Tal composto é conhecidamente relacionado a formação do gel sílico alcalino nos poros da matriz cimentícia. Após a dissolução da sílica dos agregados, as unidades monoméricas são balanceadas ionicamente por álcalis Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, até o momento em que álcalis Ca<sup>2+</sup> às substituem devido maior força de ligação, resultando enfim no gel característico da RAA<sup>56, 57</sup>.

A solução de poros é um dos principais fatores que diferenciam as matrizes geopoliméricas das matrizes de cimento Portland, onde a indisponibilidade de Portlandita pode ser o principal fator de que geopolímeros não se mostram suscetíveis à reação álcali-sílica. Entender como essas matrizes resistem a esse mecanismo de degradação auxiliará a verificar se agregados minerais suscetíveis a RAS podem ser utilizados como seus precursores.

E caso essas hipóteses se mostrem verdadeiras, a utilização de agregados contaminados com fases minerais reativas pode facilitar a popularização de concretos geopoliméricos no mercado. Um produto com tantas vantagens ambientais em relação ao concreto de cimento Portland já estaria sendo utilizado, caso não fosse a complexidade para sua produção e principalmente a indisponibilidade de precursores que o tornam muito caro.

Agregados minerais a base de silício fazem parte dos mais disponíveis ao redor do mundo, e sua obtenção é muito menos onerosa que a produção de metacaulim ou menos energética que a cinza volante, mesmo sendo um subproduto industrial. Entender a contribuição dessas fases minerais nos mecanismos de

geopolimerização pode ser considerado essencial para definir o quão efetivo é a produção de matrizes geopoliméricas a base de agregados, classificando se esse pode ser um processo possível de ser implementado no mercado.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS E AS REAÇÕES ÁLCALI-SÍLICA

A reação álcali-sílica (RAS) é um mecanismo de degradação que acomete compósitos cimentícios de matrizes hidratadas alcalinas devido a utilização de agregados que apresentam fases minerais reativas<sup>37, 58</sup>. A principal matriz cimentícia que sofre desse mecanismo é a de cimento Portland hidratado, a ponto de que diversos estudos são realizados para compreender a cinética da reação e métodos de mitigação e controle de suas manifestações patológicas<sup>27, 59, 60</sup>.

#### 2.1.1 RAS em matrizes de cimento Portland

Apesar de ser ainda amplamente estudada, os primeiros casos relatados de RAS em matriz de cimento Portland datam da década de 1940, onde Stanton identificou que a alcalinidade da matriz cimentícia era um dos principais fatores que proporcionava o desenvolvimento da reação<sup>37, 61</sup>. Além da alcalinidade da microestrutura, umidade e fases minerais de agregados suscetíveis à dissolução na solução de poros são requisitos para desencadear os mecanismos da RAS<sup>37, 59</sup>. Esses três fatores em conjunto contribuem para a degradação da estrutura de dentro para fora, através de variações dimensionais e propagação de fissuras, que além de afetar negativamente as propriedades mecânicas do compósito reduzem sua durabilidade<sup>62, 63</sup>.

O fato de a solução de poros de concreto de cimento Portland ser rica em álcalis  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e principalmente  $\text{Ca}^{2+}$  torna propícia a reação álcali-sílica em sua microestrutura, pois as fases minerais a base de sílica amorfa presentes no agregado se tornam instáveis nesse ambiente<sup>45, 64</sup>. Alguns dos principais minerais suscetíveis a solubilização em ambientes alcalinos quando amorfos são a opala, a obsidiana, cristobalita, tridimita, calcedônia, andesita, riolito e quartzo tensionado ou metamórfico, além de alguns feldspatos e filossilicatos<sup>33, 43, 59, 65</sup>. A Figura 2 mostra uma estrutura de concreto afetada pela reação álcali-sílica após 21 anos. Nesta estrutura foi utilizado como componente do concreto um agregado de gnaiss cataclástico contendo quartzo deformado, microcristalino e recristalizado<sup>66</sup>.

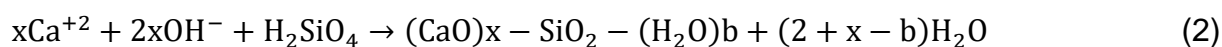
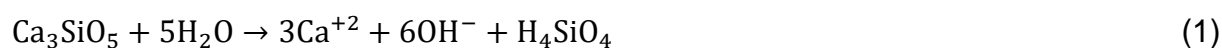
Figura 2 – Bloco de fundação com 21 anos acometido pela reação álcali-silica.



Fonte: Adaptado de Couto <sup>66</sup>.

A partir da dissolução dessas fases minerais um gel silico-alcálico é formado na microestrutura, que adsorve água e se expande até preencher os vazios da estrutura da matriz e danificá-la <sup>30, 67, 68</sup>. Os danos causados na microestrutura podem atingir níveis críticos e irreversíveis podendo ocorrer o colapso dos elementos estruturais acometidos pela RAS <sup>37, 59</sup>.

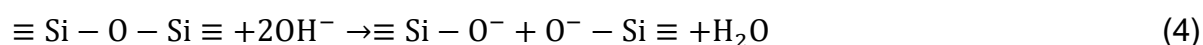
De certo modo, há pertinência de se conhecer o mecanismo de hidratação do cimento Portland, pelo fato de que o silicato tricálcico é o composto em maior quantidade no aglomerante, e sua hidratação é responsável por liberar CH na solução de poros, o que garante a alcalinidade do meio <sup>69, 70</sup>. A portlandita presente na solução de poros da matriz pode cristalizar em placas hexagonais e se depositar na microestrutura, ou solubilizar na presença de água e participar dos mecanismos da reação álcali-silica <sup>59, 71</sup>. Durante a solidificação desse aglomerante, a dissolução do silicato tricálcico e sua precipitação em silicato de cálcio hidratado (CSH) e em portlandita ou hidróxido de cálcio (CH) ocorre como as equações (1), (2) e (3) demonstram <sup>59, 72</sup>.

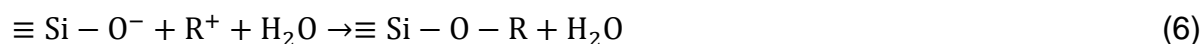


Nestas equações, o índice “x” é a relação molar entre cálcio e silício, “x + y” = 3 e “b” a quantidade de moléculas de água no CSH, que é aproximadamente 1,8<sup>55</sup>. Entretanto, a interação entre essa portlandita na solução de poros com os agregados não ocorre no início da RAS, pois primeiro as fases minerais reativas do agregado devem solubilizar, e para isso os álcalis Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> em solução se mostram mais eficientes<sup>58, 73</sup>.

Esses álcalis não são produto das reações de hidratação do aglomerante, e se mostram presentes na solução de poros como impurezas originadas das jazidas em que a matéria prima do cimento foi retirada ou da dissolução dos agregados reativos<sup>42, 44, 65</sup>. Esses álcalis apresentam mobilidade superior ao Ca<sup>+2</sup>, sendo capazes de penetrar nas fissuras superficiais dos agregados minerais, atingindo as ligações Si – O – Si não cristalinas desses defeitos<sup>57, 74</sup>.

A ruptura dessas ligações, porém se dá pela sua interação com as hidroxilas que acompanham os álcalis, de modo semelhante ao que acontece com o metacaulim para produção de geopolímeros. Os íons OH<sup>-</sup> que acompanham os álcalis na solução de poros da matriz que são encarregadas de quebrar as ligações entre o silício e o oxigênio da superfície do agregado, liberando unidades monoméricas de sílica no meio<sup>37, 73</sup>. Com a saturação de álcalis nessa interface, as unidade monoméricas de sílica solubilizada são ionicamente balanceadas por Na<sup>+</sup> e/ou K<sup>+</sup> (equações (4), (5) e (6)), formando um gel sílico-alcálico nas camadas internas do agregado<sup>31, 75</sup>.





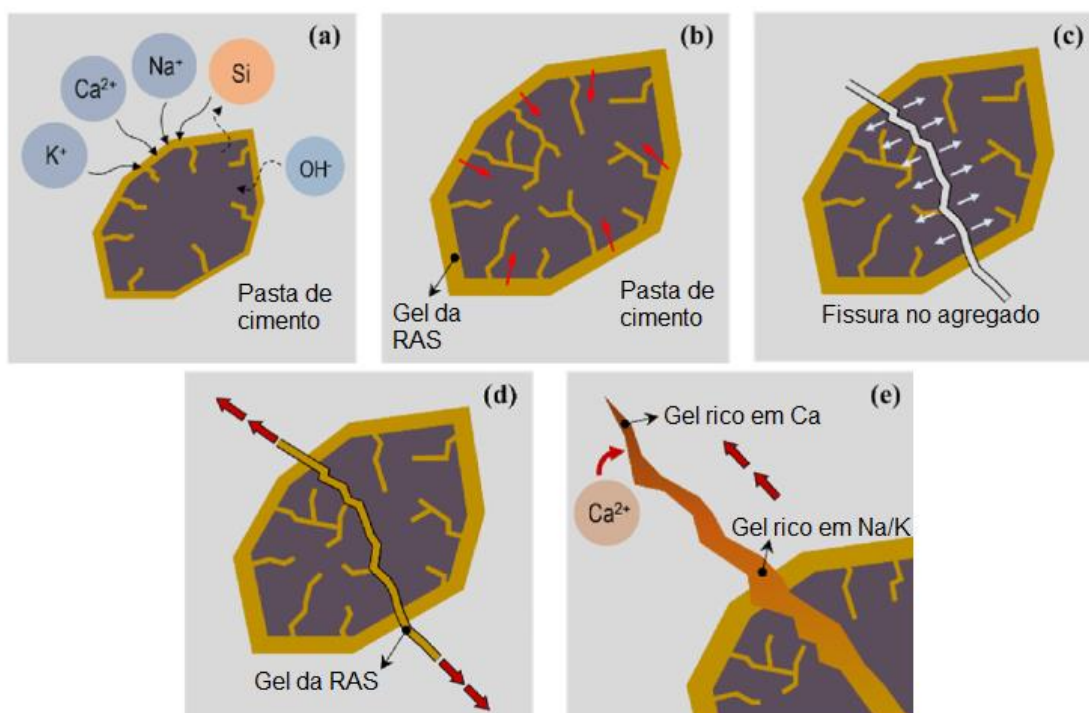
O produto dessa substituição iônica que apresenta então as capacidades de adsorver água e expandir na microestrutura, danificando tanto a matriz quanto os agregados minerais que compõem a estrutura <sup>73, 75</sup>. A equação (7) e a equação (8) demonstram como ocorre a troca iônica no gel sílico-alcálico, liberando Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> na solução novamente, onde esse fenômeno ocorre principalmente devido a maior concentração molar e força iônica que o Ca<sup>2+</sup> apresenta na microestrutura <sup>56, 68</sup>.



Kim e Olek (2014) <sup>45</sup> indicam que a partir dessa substituição de álcalis no gel, um produto semelhante a CSH com estrutura cristalina próxima a tobermorita é formado. Eles destacaram evidências de que isso ocorre principalmente pela relação entre Ca e Si na solução de poros oriundos da portlandita e das fases minerais que se dissolvem respectivamente não ser a ideal para a formação de CSH com boas propriedades mecânicas. Infelizmente, o silicato de cálcio hidratado então produzido se mostra incapaz de se incorporar com a matriz, se tornando responsável por tornar o processo de degradação cíclico até que ou os álcalis Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>, ou a sílica amorfa, ou a água sejam completamente consumidos na reação álcali-sílica.

Joo e Takahashi (2023) <sup>76</sup> resumem a RAS então em cinco etapas: (a) difusão de álcalis para os agregados e a dissolução da sílica neles presentes; (b) formação de um gel no interior e ao redor do agregado; (c) fissuração dos agregados devido à pressão do gel; (d) migração do gel para a pasta de cimento através das fissuras na matriz; e (e) conversão dos álcalis presentes no gel. A Figura 3 demonstra um esquema adaptado dos autores sobre as etapas em que os mecanismos da RAS ocorrem.

Figura 3 – Mecanismos de degradação da reação álcali-sílica.



Fonte: Adaptado de Joo e Takahashi <sup>76</sup>.

Glasser e Kataoka (1981) <sup>58</sup> determinaram que a produção desse gel é responsável por gradativamente preencher a microestrutura do compósito, criando tensões internas que ao ultrapassar sua resistência fissura a matriz, produzindo cada vez mais caminhos para o gel da RAS movimentar-se. Essas fissuras na matriz de cimento Portland são primeiramente formadas na interface entre a pasta e o agregado devido sua fissuração/expansão, e conseqüentemente se conectam com os demais defeitos formando uma rede de fissuras na microestrutura <sup>74, 77</sup>. Como o produto da reação preenche as fissuras, mas não apresenta capacidade de resistir mecanicamente, o resultado é uma matriz cheia de defeitos que gradualmente reduz suas propriedades mecânicas <sup>67, 73</sup>.

Além de prejudicar suas propriedades mecânicas, a proliferação de fissuras devido a reação álcali-sílica pode servir como porta de entrada para outros mecanismos de degradação química da matriz, como ataque por cloretos ou sulfatos de origem externa <sup>59, 72</sup>. O efeito combinado de mais de um mecanismo de degradação na matriz é provavelmente uma situação comum, ainda mais ao considerar que algumas manifestações patológicas como fissuras servem como catalisadoras de outras.

### 2.1.2 RAS em matrizes álcali-ativadas

A reação álcali-sílica é um dos principais mecanismos de degradação de estruturas de concretos, e não é exclusiva de matrizes de cimento Portland hidratado, onde matrizes álcali-ativadas também podem sofrer desse mecanismo de degradação. Ainda assim, é de acentuada complexidade definir o quão suscetíveis matrizes álcali-ativadas são para a reação álcali-sílica, principalmente pelo fato que esse não é uma hipótese completamente consolidada pela comunidade científica <sup>44, 63, 78</sup>.

Uma das principais diferenças entre matrizes de cimento Portland e álcali-ativadas é o potencial químico que apresentam para início de suas reações. O cimento Portland é capaz de reagir com a água, enquanto matrizes álcali-ativadas precisam de elevada alcalinidade em sua solução ativadora, onde o pH pode chegar até valores superiores a 13 <sup>49, 79</sup>. Esse nível de alcalinidade é obtido a partir da solubilização de hidróxidos alcalinos em água ou pelo uso de silicatos alcalinos, ambos a base de sódio ou potássio <sup>17, 18</sup>.

Por um lado, a solução ativadora dessas matrizes é rica em álcalis  $\text{Na}^+$  e/ou  $\text{K}^+$ , que são os preferenciais para proporcionar a dissolução das fases minerais reativas nos agregados. Isso indica que a solubilização dos minerais a base de sílica amorfa ainda ocorre nesses compósitos, formando um gel no interior e ao redor dos agregados a partir dos mecanismos descritos na (4), (5) e na (6) <sup>80, 81</sup>. Porém, em sistemas de Si + Al ou em geopolímeros, o álcali  $\text{Ca}^{2+}$  não se mostra presente na solução de poros em concentrações semelhantes à do cimento Portland hidratado <sup>2, 5</sup>.

É evidente a importância do álcali  $\text{Ca}^{2+}$  para os mecanismos da RAS, onde a sua ausência na solução de poros provavelmente é o motivo de que matrizes geopoliméricas apresentam resistência a esse mecanismo de degradação <sup>63, 79, 82</sup>. Como a troca iônica entre os álcalis  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  e o  $\text{Ca}^{2+}$  do gel inicial da RAS é o que torna o processo contínuo, danificando os agregados e a matriz de cimento Portland hidratado <sup>34, 57</sup>, a dissolução dos minerais amorfos na matriz geopolimérica não é prejudicial por não ser capaz de deteriorar as fases que compõem o compósito.

Isso é evidenciado pelo fato que as matrizes álcali-ativadas que são suscetíveis a RAS são exatamente as de sistema Si + Ca, a base de escória de alto forno e algumas classes de cinza volante <sup>44, 78, 80, 82, 83</sup>. A matriz resultante da ativação



desses precursores apresenta semelhanças com a de cimento Portland hidratado, apresentando produtos como silicato de cálcio hidratado e aluminossilicato de cálcio hidratado (CASH), que tem a portlandita como um produto adicional da reação<sup>5, 84</sup>. A quantidade de cálcio presente na microestrutura dessas matrizes pode então atingir os patamares necessários para produção do gel da RAS de modo que deteriore a microestrutura<sup>56</sup>.

Cyr e Pouhet (2015)<sup>44</sup> definem três categorias de escórias ativadas perante os efeitos da RAS: matrizes sem expansões ou com expansões quase insignificantes; matrizes com expansões semelhantes à de concretos de cimento Portland; e matrizes com expansões que ultrapassam a de concretos de cimento Portland. Os autores destacaram que esse comportamento nesse sistema ainda não é bem estabelecido, tendo em vista que a utilização de escória como adição de concretos de cimento Portland apresenta um efeito mitigatório da RAS. Ainda assim, quando a reação álcali-silica ocorre nessas matrizes, o álcali  $\text{Ca}^{2+}$  é o agente encarregado por produzir o gel característico e as expansões.

O sistema Si + Al então não se mostra suscetível a fissuração da matriz pelo gel da RAS pela ausência de cálcio em sua composição em quantidades suficientes, mas o gel ainda se encontra presente na microestrutura. E como o processo de dissolução dos minerais amorfos em meio alcalino é praticamente o mesmo que o metacaulim durante a ativação alcalina, com um gel a base de silício coordenado tetraedricamente como produto, é possível que as fases minerais amorfas interfiram na consolidação da matriz. Essa hipótese é reforçada ao considerar os estudos de Kai e Dai (2021)<sup>85</sup> e Tian *et al.* (2017)<sup>86</sup>, que indicam que os agregados agem como agentes ativos durante as reações de ativação alcalina do metacaulim, podendo se incorporar na matriz.

## 2.2 GEOPOLÍMEROS

Geopolímeros são matrizes cimentícias amplamente estudadas nas últimas décadas, onde o seu conceito foi primeiramente introduzido por Davidovits nos anos 70<sup>1, 7, 87</sup>. Apesar da nomenclatura utilizada para denominar esses materiais remeterem a materiais poliméricos, compósitos geopoliméricos são caracterizados como materiais cerâmicos tendo em vista suas propriedades, composição e ligações químicas<sup>88</sup>. Esse tipo de matriz é obtido pela ativação alcalina de aluminossilicatos

amorfo, e quando produzido, manipulando alguns parâmetros como composição química e cura, se mostram uma boa opção para substituição de cimento Portland como aglomerante em concretos <sup>7, 18</sup>.

Há relatos de construções utilizando este material em alguns países da Europa, na Austrália e no Canadá, em aplicações como painéis pré-fabricados, blocos cerâmicos e etc. <sup>89</sup>. O comportamento mecânico desses materiais é semelhante a matrizes de cimento Portland hidratado, onde em alguns casos podem apresentar maiores resistências mecânicas, menor tempo de endurecimento e melhores resistência a decomposição química e à abrasão <sup>85, 90</sup>.

O principal precursor de geopolímeros é uma adição pozolânica denominada metacaulim, por apresentar elevada pureza e amorficidade devido seu meio de produção <sup>12</sup>. Entretanto, ao contrário do cimento Portland, os precursores de geopolímeros também podem ser obtidos integralmente de resíduos de indústrias desde que apresentem silício e alumínio em sua composição química nas quantidades adequadas, sendo este o caso da cinza volante, escórias de alto forno ou cinzas de casca de arroz <sup>91, 92</sup>. Além de se fazer uso de materiais que a princípio seriam descartados, reduzindo impactos ambientais, geopolímeros obtidos a partir dessas fontes de aluminossilicatos também apresentam redução de seus custos de produção.

### 2.2.1 Materiais precursores

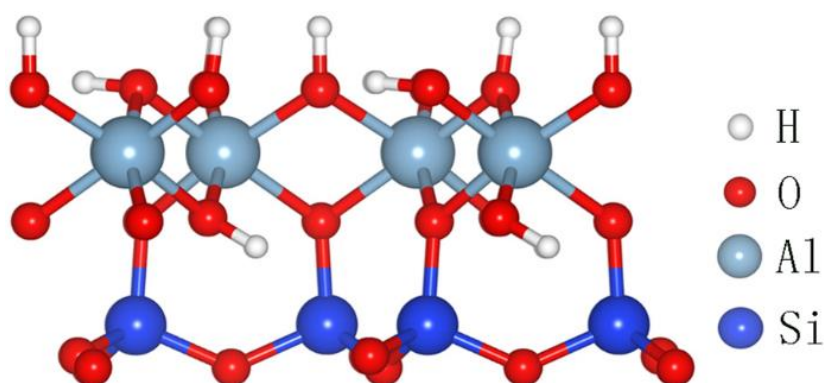
Geopolímeros são obtidos de materiais precursores que seguem basicamente dois requisitos: apresentar em sua composição química aluminossilicatos em quantidades adequadas; e apresentar estrutura cristalina desordenada ou amorfa <sup>5, 93</sup>. Os principais utilizados para produção de geopolímeros são o metacaulim, cinzas volantes ou pesadas, cinzas de casca de arroz, lama vermelha, escória de alto forno com algumas ressalvas, e fases minerais a base de aluminossilicatos como feldspatos alcalinos e filossilicatos <sup>22, 23, 39, 94–99</sup>.

Ressalta-se que cada precursor apresenta diferentes desempenhos. Isso se deve ao fato de cada um apresentar suas respectivas particularidades, intrinsecamente ligados aos métodos aos quais são obtidos. Além de que há vários fatores que podem promover a dissolução de fases mineralógicas específicas, como temperatura, pH, amorficidade e composição química <sup>64, 100, 101</sup>. Essas particularidades são o que

determinam a capacidade dos precursores em sofrer a ativação alcalina e produzir geopolímeros com propriedades mecânicas adequadas para aplicação.

O metacaulim (MC ou MK) é um dos principais materiais precursores de geopolímeros, sendo estudado pela comunidade científica por se mostrar muito adequado para tal finalidade <sup>1, 102</sup>. É obtido a partir da calcinação de argilominerais caulíníticos em temperaturas entre 500 e 900 graus Celsius <sup>12, 103</sup>. Antes da calcinação, a caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) apresenta silício em coordenação tetraédrica formando uma folha de sílica, e alumínio em coordenação octaédrica formando também uma folha de alumina, o que a classifica como um filossilicato <sup>104–106</sup>. Essas duas folhas são conectadas pelas pontes entre os oxigênios, com estrutura cristalina bem-organizada, como ilustrado na Figura 4:

Figura 4 – Estrutura cristalina da caulinita.



Fonte: Adaptado de Chen *et al.* <sup>108</sup>.

A produção desse precursor tem então um rigoroso controle tecnológico para garantir os níveis adequados de pureza, potencial químico e parâmetros físicos necessários para sua utilização como ligante geopolimérico ou adição pozolânica em concretos de cimento Portland. No Brasil a normativa que estabelece os parâmetros necessários para utilização e o comércio do metacaulim é a NBR 15894 (ABNT, 2010) <sup>107</sup>, destacando os principais métodos de ensaio e requisitos que o material deve apresentar (Tabela 1).

Apesar do metacaulim ser o precursor que reúne as características mais adequadas para a produção de geopolímeros, devido a seu oneroso processo industrial e pela alta demanda por esta adição no mercado para produção de concretos de cimento Portland, precursores alternativos se mostram necessários.

Nesse contexto que se encontram os precursores como as cinzas volantes e pesada, cinzas de casca de arroz, escórias de alto forno e argilominerais.

Tabela 1 – Requisitos físico-químicos de metacaulim de acordo com NBR 15894-1.

Componente	Unidade	Limite
SiO <sub>2</sub>	%	≥44,0 e ≤65,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	≥32,0 e ≤46,0
CaO + MgO	%	≤1,5
SO <sub>3</sub>	%	≤1,0
Na <sub>2</sub> O	%	≤0,5
Equivalente alcalino em Na <sub>2</sub> O	%	≤1,5
Umidade	%	≤2,0
Perda ao fogo	%	≤4,0
Resíduo na peneira com abertura de malha 45μ	%	≤10,0
Índice de desempenho com cimento aos 7 dias	%	≥105
Índice de atividade pozolânica Chapelle (opcional)	mgCa(OH) <sub>2</sub> /g <sub>material</sub>	≥750
Área específica B.E.T. (opcional)	m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	≥15
Equivalente alcalino em Na <sub>2</sub> O → Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> = 0,658%K <sub>2</sub> O + %Na <sub>2</sub> O		

Fonte: Associação Brasileira de Normas e Técnicas (2010) <sup>107</sup>.

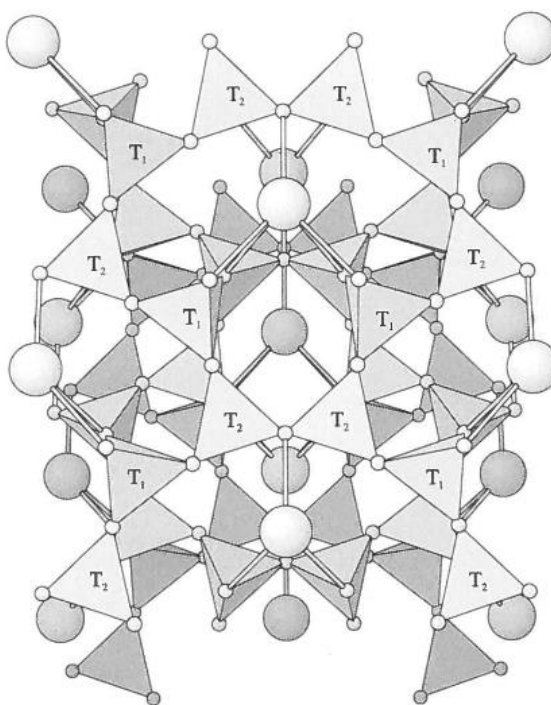
Na situação em que esses minerais apresentam fases vítreas e composição química livre de impurezas, eles se mostram como boas opções para produção de geopolímeros. O conjunto de fatores para que um material seja um bom precursor de matrizes álcali-ativadas é que apresente amorficidade e quantidades adequadas de sílica e alumínio <sup>93, 109</sup>. Porém, deve-se considerar a dificuldade de encontrar esses minerais nas condições ideais para serem utilizadas com tal finalidade, tornando o seu uso incomum.

Ainda assim, diversas fases minerais em agregados também apresentam aluminossilicatos, como no caso de feldspatos alcalinos e filossilicatos de modo geral. Feldspatos alcalinos são tectossilicatos e sua estrutura cristalina é semelhante à do quartzo, onde 1 a cada 4 átomos de silício é substituído por um de alumínio em coordenação tetraédrica. A valência do alumínio é Al<sup>+3</sup>, que na substituição isomórfica do silício se torna AlO<sub>2</sub><sup>-1</sup>, onde os álcalis Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup> servem como carga de balanceamento na estrutura, formando assim fases entre a albita (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) até o ortoclásio (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) respectivamente <sup>104, 110</sup>.

Também se destacam os feldspatos plagioclásios, onde há a presença dos álcalis Na<sup>+</sup> e Ca<sup>2+</sup>, indo da albita (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) até a anortita (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) <sup>106</sup>. Além

dessas classes de feldspatos, ainda existem os feldspatoides e o grupo das zeólitas <sup>111</sup>. A Figura 5 apresenta a representação ideal de como um tectossilicato cristalino se configura.

Figura 5 – Estrutura cristalina de um feldspato. T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub> representando duas das 4 posições de tetraedros em cada anel característico da estrutura.



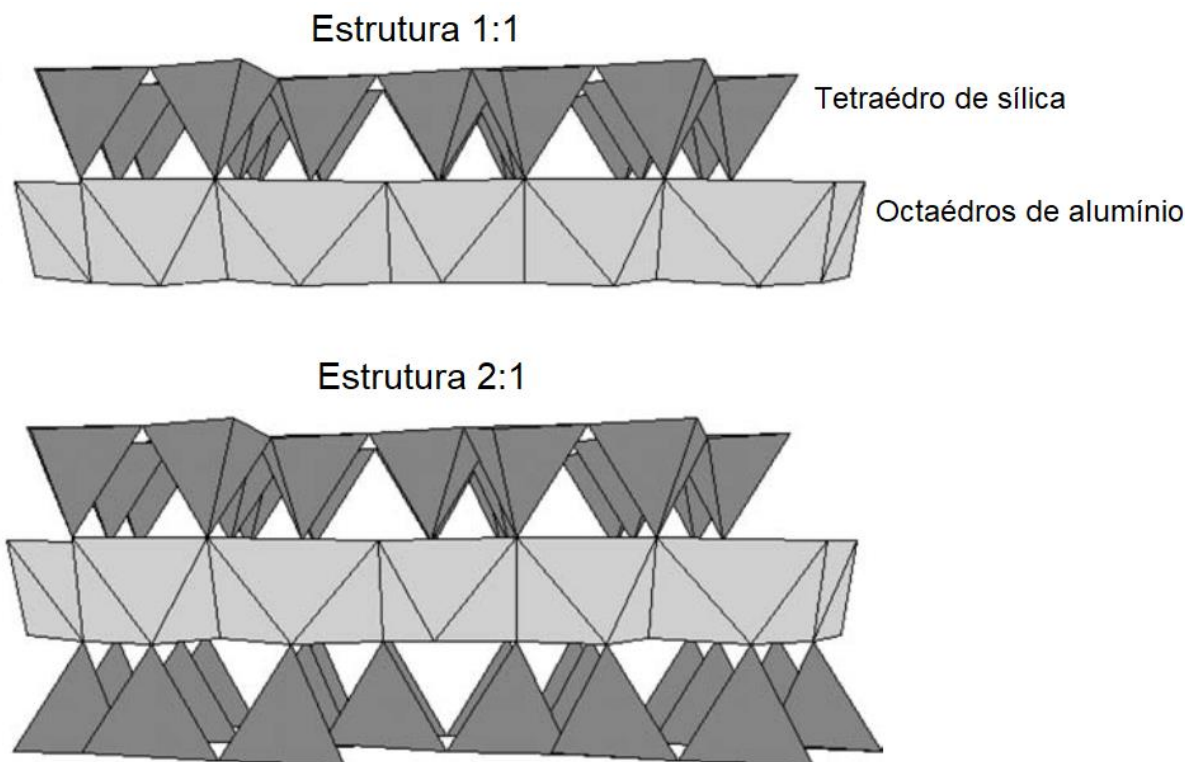
Fonte: Adaptado de Nesse <sup>114</sup>.

Já os filossilicatos são caracterizados por apresentar folhas de cátions tetraedricamente coordenada (geralmente Si<sup>+4</sup>, Al<sup>+3</sup> e Fe<sup>+3</sup>) em conjunto com folhas de cátions em coordenação octaédrica (geralmente Al<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Mg<sup>+2</sup> e Fe<sup>+2</sup>). As unidades tetraédricas se formam com 4 átomos de oxigênio, onde a cada 3 se ligam com demais tetraedros para formar uma folha basal bidimensional <sup>110, 112, 113</sup>. Desse modo, o último oxigênio de cada tetraedro fica livre pra se ligar com a folha de octaedros, numa proporção entre folhas de tetraedro/octaedro de 1:1 ou 2:1 como a Figura 6 apresenta.

Esses minerais são divididos em quatro principais grupos, sendo eles o das serpentinas (antigorita, crisotilo e lizardita), dos argilominerais (caulinita, talco e pirofilita), das micas (moscovita, flogopita, biotita, lepidolita e margarita) e o grupo somente da clorita <sup>106, 114</sup>. Como no caso dos feldspatos, o silício dos filossilicatos também pode sofrer substituição isomórfica pelo alumínio tetraédrico, onde álcalis

$\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  balanceiam as cargas negativas geradas no processo <sup>112, 113</sup>. Isso de modo geral demonstra a proximidade entre a estrutura molecular das fases minerais dos agregados com o metacaulim.

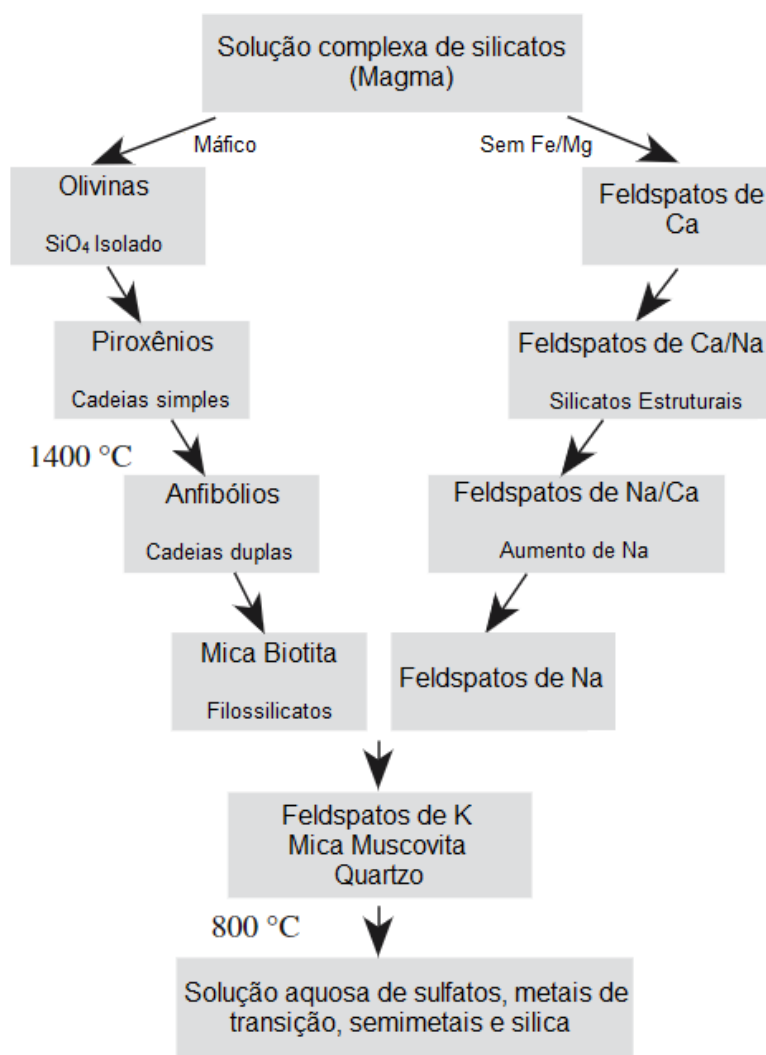
Figura 6 – Exemplo da estrutura cristalina de filossilicatos



Fonte: Adaptado de Bergaya, Theng e Lagaly <sup>112</sup>.

Esses minerais são obtidos pelo resfriamento de magma do manto interior da terra. O ciclo de formação e cristalização dos minerais depende principalmente da composição química e temperatura de resfriamento do magma, onde as reações de Bowen demonstram a ordem de formação dos compostos máficos e pobres em Fe e Mg (Figura 7) <sup>104, 106</sup>. Entretanto, esses minerais não só apresentam fases cristalinas, onde um rápido resfriamento do magma, além de demais condições como elevada pressão e presença de impurezas, podem ser responsáveis por garantir a consolidação desses compostos em fases vítreas ou amorfas <sup>114</sup>. Por serem os últimos cristais a se formarem nesse processo, o quartzo e os feldspatos de K/Na apresentarão maior quantidade de defeitos nos seus grãos, o que pode lhes proporcionar maior potencial de dissolução em meio alcalino.

Figura 7 – Reações de Bowen para cristalização de minerais



Fonte: Adaptado de Barry Carter e Grant Norton <sup>104</sup>.

### 2.2.2 Ativadores alcalinos

Associado a importância dos materiais precursores, tem-se as soluções alcalinas ativadoras. Elas proporcionam aos precursores a capacidade de se alterar molecularmente e obter o produto idealizado <sup>93, 115</sup>. O principal requisito para soluções ativadoras é que apresentem elevada alcalinidade, tendo em vista que o alto pH aumenta a solubilidade de aluminossilicatos amorfos <sup>116, 117</sup>. Um outro fator que também influencia nas propriedades dos ativadores é o tipo de álcali que apresentam, onde estudos verificam a influência do sódio ou potássio nos mecanismos de dissolução dos precursores e nas propriedades mecânicas resultantes.

É fato que cada um desses álcalis geralmente proporciona diferentes características aos produtos quando estes produzidos nas mesmas condições,

entretanto o efeito exato que cada álcali proporciona ainda não é completamente compreendido devido a variabilidade de resultados que os estudos apresentam entre si. Como exemplo é possível citar os trabalhos realizados por Zhang *et al.* (2017)<sup>50</sup> e Radhi e Aljudy (2023)<sup>118</sup>, que apresentam divergências em qual álcali proporciona maiores resistências mecânicas em geopolímeros de metacaulim, o álcali sódio ou o potássio.

Para obter essas soluções são utilizados hidróxidos e silicatos alcalinos, em molaridades que garantam o pH que desencadeie as reações de dissolução dos materiais precursores<sup>40, 119</sup>. Nesse contexto, os principais reagentes utilizados para sua produção são o hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH), que podem ser utilizados em solução isolados ou em conjunto com o silicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) ou de potássio (K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)<sup>118, 120</sup>.

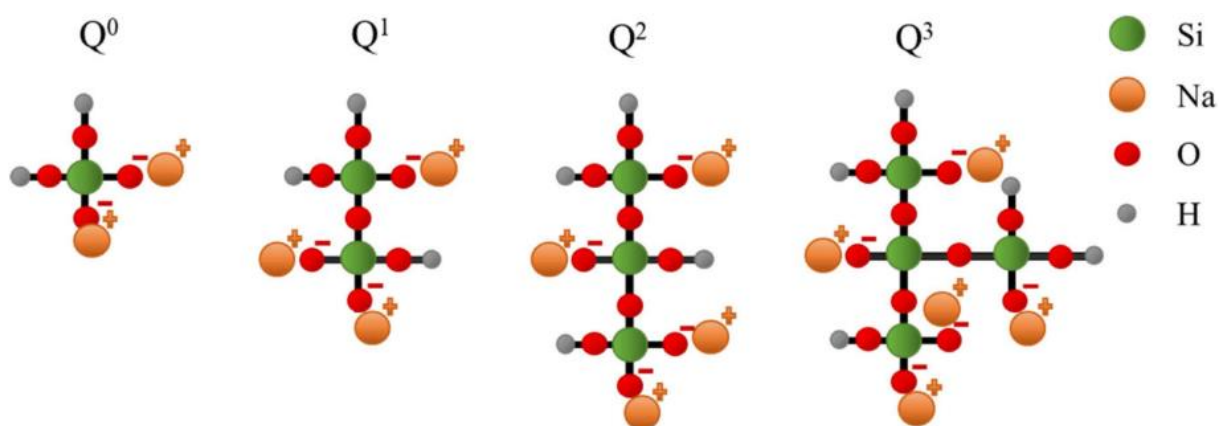
Os hidróxidos são reagentes que podem ser obtidos a partir da eletrólise de soluções dos cloretos de seus respectivos álcalis; no caso do álcali sódio sua forma em hidróxido também pode ser obtida a partir de processos de dessalinização e eletrólise de soluções de NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub><sup>121-123</sup>. São comercializados em forma de micropérolas ou em escamas, e são solubilizados em água para serem utilizados como ativadores.

No caso dos silicatos alcalinos, quando em forma sólida, geralmente são obtidos a partir fusão alcalina de quartzo com carbonatos de sódio ou potássio e devem ser também dissolvidos em água para utilização<sup>124</sup>. Esses reagentes também podem ser comercializados diretamente como soluções conhecidas como vidro líquido, e devem ser caracterizados com base no grau de silicatos polimerizados em solução através do seu módulo Ms (SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = Ms)<sup>48, 86, 125</sup>.

Dependendo do valor de seu módulo, os silicatos alcalinos podem apresentar diferentes espécies de monômeros de sílica, com base na quantidade de pontes Si-O-Si que cada núcleo possui, conforme a Figura 8. As diferentes unidades monoméricas disponibilizadas pelo silicato demonstradas a seguir aceleram a consolidação da matriz, pois servem como pontos de condensação dos tetraedros de alumínio após a dissolução do precursor<sup>7, 126</sup>.



Figura 8 – Monômeros de sílica disponíveis em soluções de silicato de sódio.



Fonte: Onutai, Osugi e Sone <sup>127</sup>.

Entretanto estudos verificam a produção desse reagente a partir da solubilização de sílica amorfa de variadas fontes em soluções de elevada alcalinidade, criando monômeros silício e sódio <sup>128–130</sup>. Os autores relataram que em ambos os trabalhos o desempenho dessas soluções para a produção de geopolímeros foi eficiente, atingindo propriedades mecânicas semelhantes às matrizes álcali-ativadas por silicato de sódio alcalino comercial.

É importante ressaltar que não há um valor exato para o pH dessas soluções, tendo em vista que a disponibilidade de água durante a mistura dos materiais é essencial para torná-la com a fluidez e viscosidade ideal para moldagem. Nesse contexto, a superfície específica de cada precursor é também responsável por modificar os aspectos reológicos da mistura, tornando necessária a adição de água em alguns casos. Desse modo os valores usuais de molaridade de álcalis dessas soluções podem variar entre 4 e 14 mols/l <sup>52, 81, 131</sup>.

Essa concentração não é adotada de maneira arbitrária, onde a molaridade de álcalis do ativador deve ser calculada com base na composição química do material precursor. A escassez ou excesso de alcalinidade na solução é responsável por interferir na ativação alcalina e nos produtos obtidos, alterando propriedades físicas, químicas e mecânicas das matrizes produzidas <sup>132, 53</sup>. Além de alterar suas propriedades, o excesso de álcalis na mistura pode diminuir a velocidade de consolidação da matriz e proporcionar a carbonatação de sais na sua superfície, pela interação de dióxido de carbono com os álcalis dos poros do produto <sup>52, 133</sup>.

Ainda que ambos os ativadores, a base de hidróxido ou de silicatos, apresentem o pH necessário para dissolução dos precursores, por possuírem

composições químicas diferentes os geopolímeros obtidos também podem apresentar mudanças em suas propriedades <sup>93, 134</sup>. Esse fator está intrinsecamente ligado à mobilidade e disponibilidade das unidades monoméricas de sílica e alumina após a dissolução do precursor, influenciando na consolidação dos produtos <sup>47, 48</sup>.

Soluções a base somente de hidróxidos alcalinos comumente proporcionam rápida dissolução e um elevado grau de reação do metacaulim (até 60%), com produtos semicristalinos, dependendo das condições de mistura e cura <sup>47, 135</sup>. Geopolímeros somente de silicatos alcalinos apresentam elevadas resistências mecânicas, onde os monômeros silicosos de  $Q^0$  até  $Q^3$  do ativador agem como núcleos de condensação de  $Al(OH)_4^-$  formando oligômeros maiores, mas com uma lenta dissolução do metacaulim nos primeiros momentos da reação <sup>93, 127</sup>.

Enquanto do uso de silicatos alcalinos em conjunto com soluções de hidróxidos, um comportamento específico é observado. Pela presença de sílica na solução ativadora, o grau de saturação dessas unidades monoméricas nesse meio é menor, e quando atinge seu limite as reações de policondensação começam e a matriz se consolida rapidamente <sup>48, 127</sup>. Gharzouni *et al.* (2015) <sup>20</sup> também estabeleceram que a presença de sílica solubilizada ( $SiO_4^{4-}$ ) no ativador é um fator que facilita a condensação dos monômeros na estrutura do produto. Os autores definiram que a maior reatividade dessa solução é o que governa os mecanismos de polimerização e que contribui para produção de geopolímeros mesmo com precursores diferentes do metacaulim.

Deve se destacar que isso conseqüentemente diminui o grau de dissolução do metacaulim, tendo em vista que a rápida consolidação prejudica a solubilização do material precursor e a mobilidade dos monômeros recém formados <sup>48</sup>. O que não necessariamente é um problema, pois o produto geopolimérico obtido pela utilização de silicatos alcalinos apresenta as propriedades almejadas para ser utilizado como substituto de matrizes de cimento Portland hidratado.

### 2.2.3 Mecanismos da geopolimerização

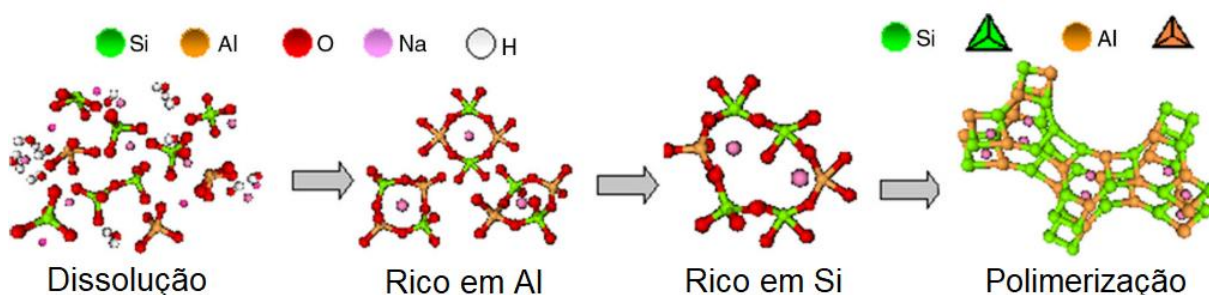
As reações desencadeiam quando os materiais precursores são misturados com os ativadores e diversos fatores as influenciam, dentre eles estão o tipo e a composição química dos precursores, a reatividade que apresentam, o tipo de ativador utilizado, mistura dos reagentes, e condições e temperatura de cura <sup>7, 48, 49</sup>,

<sup>136</sup>. O processo de conversão entre os reagentes para o produto geopolimérico também apresenta diversas etapas que ocorrem concomitantemente logo após a mistura, e podem ser resumidos em dissolução do precursor, reorganização do material dissolvido, e consolidação do produto por reações de condensação <sup>2, 20, 22, 40, 137</sup>.

A dissolução do precursor é o primeiro passo, e ocorre pelo fato da solução ativadora ser rica em íons alcalinos ( $\text{Na}^+$  e/ou  $\text{K}^+$ ) e hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ), que interagem com as ligações T – O – T (T = Si ou Al) do precursor <sup>7, 87, 138</sup>. Durante esse processo, o alumínio altera seu número de coordenação de 5 ou 6 para 4, para então garantir sua estrutura tetraédrica ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ) que deve ser balanceada ionicamente pelos álcalis da solução ativadora <sup>12, 17, 50</sup>.

Nesse ponto também é importante ressaltar que as ligações Al – O possuem maior facilidade de serem quebradas, liberando maiores quantidades de monômeros de alumínio em solução do que sílica nos momentos iniciais da reação <sup>19, 126</sup>. A Figura 9 esquematiza os processos da geopolimerização, destacando duas etapas durante a reorganização das unidades solubilizadas, uma primeiramente rica em alumínio e outra rica em silício.

Figura 9 – Processo de geopolimerização destacando fases do gel durante reorganização



Fonte: Adaptado de Palomo *et al.* <sup>139</sup>.

Retornando para a solução ativadora, por possuir elevado pH ela solubiliza os aluminossilicatos amorfos, liberando unidades monoméricas de sílica e alumina tetraédricas no meio (equações (9), (10), (11) e (12)) <sup>138, 139</sup>. Esse conjunto de reações ocorre logo após a mistura dos reagentes, onde as unidades solubilizadas a base de alumínio e silício estão representadas na Figura 10.

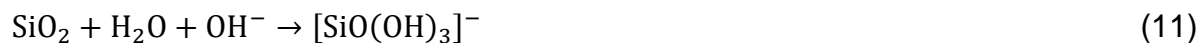
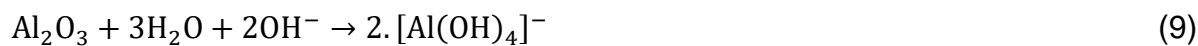
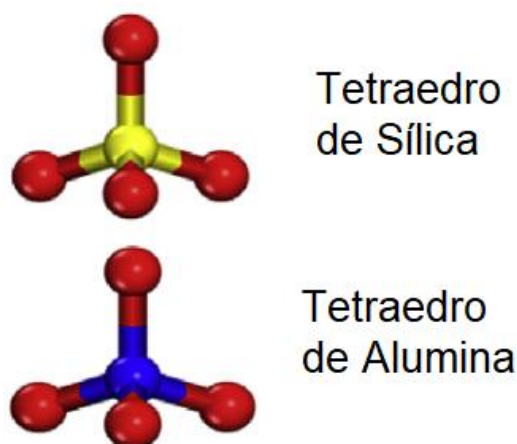
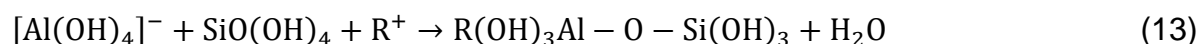


Figura 10 – Unidades monoméricas a base de Si e Al.



Fonte: Adaptado de Hou *et al.* <sup>140</sup>.

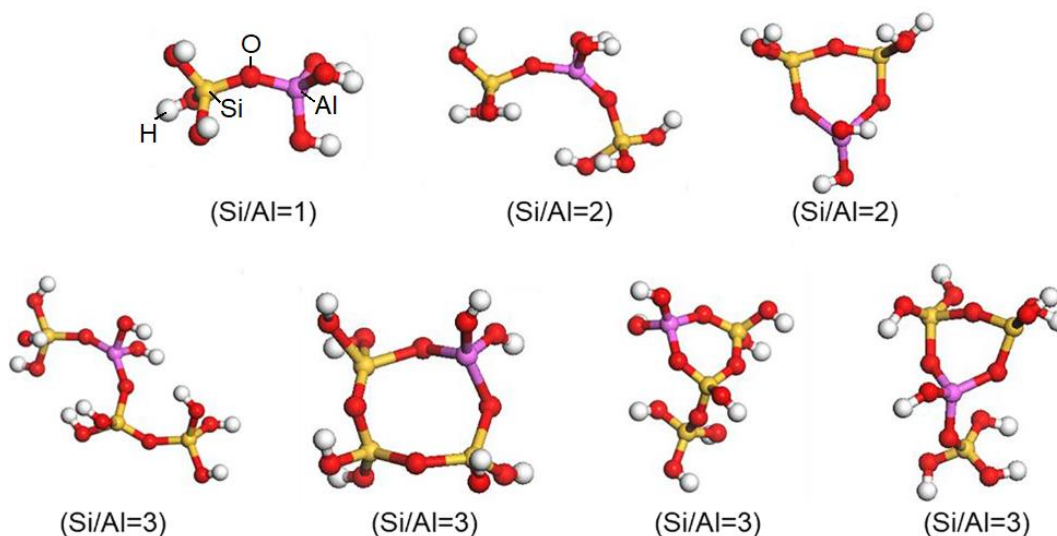
A existência dessas duas etapas em meio a reorganização da sílica e alumina após a dissolução é importante para saber definir as propriedades do produto após o endurecimento e quais materiais devem compor a solução ativadora de geopolímero. O uso de soluções a base de hidróxidos e silicatos alcalinos isolados ou em conjunto resulta em matrizes que apesar de possuir composição química semelhante, apresentam diferentes propriedades mecânicas <sup>47, 48, 93</sup>. Isso se deve pela velocidade com que as reações de condensação (equações (13) e (14),  $\text{R}^+ = \text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ) ocorrem após a dissolução do precursor, sendo este um fator manipulável pela utilização de silicatos alcalinos como ativador, pois aceleram a consolidação da matriz <sup>138, 139</sup>.



Essas reações ocorrem entre os átomos de oxigênio das unidades monoméricas, liberando moléculas de água e formando oligômeros que se organizam de diversas maneiras com base na relação Si/Al da mistura <sup>2, 5</sup>. O arranjo molecular entre essas unidades pode ser representado pela Figura 11. A polimerização dessas moléculas em compostos cristalinos ou matrizes amorfas pode ser manipulada não somente pelos ativadores, mas também pelo tempo e temperatura de cura <sup>20, 135, 141, 142</sup>. Essa grande variabilidade das unidades oligoméricas influencia principalmente no tipo de fase cristalina que o produto poderá apresentar, tendo em vista que isso interfere na sua organização durante a consolidação. De modo geral, a relação entre Si/Al para promover as melhores propriedades mecânicas variam entre 1,7 até 2,5 <sup>2, 19</sup>, porém a relação Si/Al de cada oligômero também é função das unidades monoméricas de sílica disponibilizadas pelo ativador alcalino (Figura 8).

Zhang *et al.* (2012 e 2013) <sup>47, 48</sup> e Abdelrahman e Garg (2022) <sup>49</sup> estudaram a ativação alcalina de metacaulim tanto com soluções de hidróxido quanto silicatos de sódio em concentrações e temperaturas de cura diferentes. A principal conclusão que obtiveram em ambos os trabalhos foi que a relação Na/Al da mistura é o principal fator para definir a extensão de reação do ativador para produção de geopolímeros. Seus resultados demonstraram maiores taxas de dissolução de metacaulim em soluções ativadoras de maior pH, ainda que em nenhum dos trabalhos uma extensão de reação de 100% tenha sido alcançada.

Figura 11 – Exemplos de oligômeros formados durante as reações de condensação.



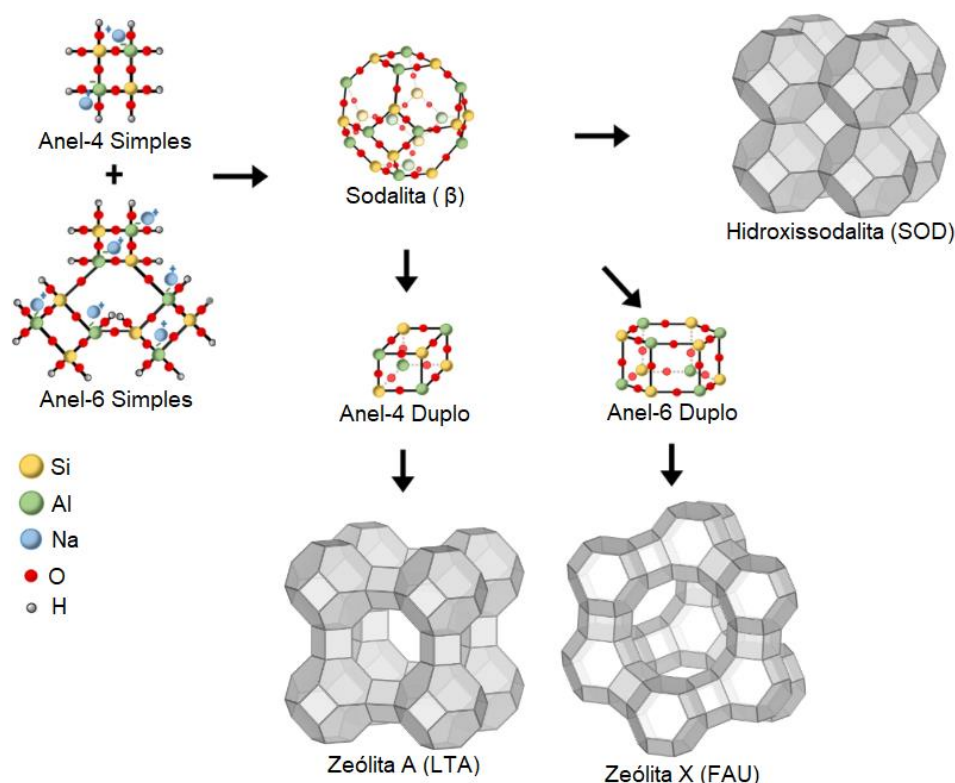
Fonte: Adaptado de Hou *et al.* <sup>140</sup>.

No caso das misturas utilizando apenas soluções de hidróxido de sódio <sup>47</sup>, relações Na/Al menores que 1,1 demonstraram menor capacidade em promover a dissolução do metacaulim e sua conversão para as matrizes álcali-ativadas do que as misturas com relação Na/Al > 1,1. Ao combinar as elevadas concentrações de álcalis com uma temperatura de cura maior (40 °C), os autores também conseguiram identificar mais uma etapa de reação além da dissolução, reorganização e consolidação dos produtos.

Para os autores <sup>47</sup> essa seria caracterizada como uma etapa de nova reorganização de oligômeros pseudocristalinos formados previamente, que alteram sua estrutura novamente para configurações de maior equilíbrio termodinâmico, ou menor energia total do sistema. Não necessariamente produtos completamente cristalinos em suas menores configurações energéticas, mas sim núcleos que atingiram estruturas mais estáveis devido à exposição a maiores temperaturas e concentração de álcalis em solução. O que é coerente com as condições de produção de cerâmicas cristalinas, onde os parâmetros necessários para obtenção desses materiais são tempo e temperatura de exposição adequados para reorganização molecular e sua consolidação em estruturas não amorfas <sup>104, 105, 110</sup>.

Produtos geopoliméricos cristalinos são conhecidos por apresentar estrutura molecular semelhante à zeólitas, sendo este grupo de minerais classificados como tectossilicatos <sup>111, 114</sup>. Há diversas estruturas cristalinas de zeólitas diferentes que variam com base nas relações entre Si/Al e Al/R (R = álcalis monovalentes, geralmente Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup>) e essas estruturas tendem a apresentar densidades e porosidades específicas devido às suas respectivas configurações <sup>4</sup>. A Figura 12 apresenta alguns exemplos de estruturas cristalinas de zeólitas que podem ser obtidas a partir da ativação alcalina de metacaulim com base nos diferentes tipos de oligômeros formados durante a reorganização do material dissolvido dos precursores.

Figura 12 – Reorganização dos oligômeros em anéis e consequentemente em zeólitas.



Fonte: Adaptado de Onutai, Sato e Osugi <sup>116</sup> e Rozek, Król e Mozgawa <sup>39</sup>.

As zeólitas são materiais com aplicações como imobilização de metais pesados, adsorção de gases de efeito estufa e demais usos como filtros ecológicos <sup>143–146</sup>. Isso se deve às suas propriedades intrínsecas relacionadas a porosidade, densidade e capacidade de troca iônica, tornando sua produção desejável do ponto de vista ambiental <sup>4, 147, 148</sup>. Do ponto de vista mecânico/estrutural zeólitas cristalinas não apresentam este interesse, pelo fato que sua consolidação através da ativação alcalina gera uma matriz mais porosidade e baixa capacidade de suporte de cargas devido a porosidade que apresentam entre os cristais formados <sup>93, 135</sup>.

As ligações Al - O são rompidas com maior facilidade durante a dissolução do precursor e os monômeros recém formados se mantêm em solução até que as ligações Si - O sejam desfeitas dando início à condensação <sup>87, 126</sup>. A lenta dissolução da sílica contribui para a formação de produtos zeolíticos cristalinos, onde os oligômeros formados terão mais tempo para condensar em uma estrutura tridimensional organizada <sup>47</sup>.

Para se obter materiais poliméricos com elevadas resistências mecânicas a sua consolidação deve ocorrer rapidamente, induzindo os monômeros de alumínio a condensarem em compostos amorfos imediatamente após sua dissolução. Para tal é

necessário o uso de ativadores alcalinos com quantidades adequadas de sílica solubilizada, onde a presença dos monômeros silicosos de  $Q^0$  a  $Q^3$  (Figura 8) atuam como núcleos de condensação para o alumínio<sup>127, 142</sup>. O módulo do silicato  $M$  é o principal fator que influencia nessas reações, onde os valores recomendados para otimização de resistências mecânicas variam entre 1 e 2<sup>48, 149</sup>. O tipo de cura do material também influencia na consolidação desses materiais, auxiliando na obtenção de produtos cristalinos ou amorfos<sup>136, 150</sup>.

#### 2.2.4 Processo de cura e estrutura da matriz

A etapa de cura é um fator relevante para a qualidade do produto obtido e deve ser cuidadosamente executada, pois tanto temperatura como tempo de execução interferem nas propriedades da matriz<sup>151, 152</sup>. Caso a cura seja feita em elevadas temperaturas ( $40\text{ }^\circ\text{C} < T\text{ }^\circ\text{C} < 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) pode ocasionar fissuras na matriz e reduzir as resistências mecânicas do produto<sup>7, 153</sup>.

Nurrudin *et al.* (2018)<sup>153</sup> cita três principais métodos de cura, cada uma com sua particularidade, sendo eles: a cura térmica ou com temperaturas controladas; a cura em vapor ou câmara úmida; e a cura ambiente. As recomendações mais consolidadas são a cura térmica e a ambiente, sendo que a cura em câmara úmida ainda não foi amplamente explorada, e a cura térmica a mais recomendada para a produção de geopolímeros<sup>132</sup>.

Geopolímeros de metacaulim podem ser produzidos em temperatura ambiente, porém é necessário o uso de precursores a base de cálcio para ter o seu desempenho aprimorado. O uso de escória de alto forno, algumas classes de cinzas volantes ou até mesmo cimento Portland em conjunto com metacaulim contribui para a consolidação de geopolímeros, pela natureza exotérmica da formação de CSH que esses precursores irão proporcionar em meio a matriz geopolimérica<sup>84, 150, 154</sup>. Frações de escória de alto forno em matrizes álcali-ativadas de metacaulim também pode ser uma alternativa para reduzir a fissuração resultante do processo de secagem do produto final, devido às modificações nos mecanismos de reação<sup>155</sup>.

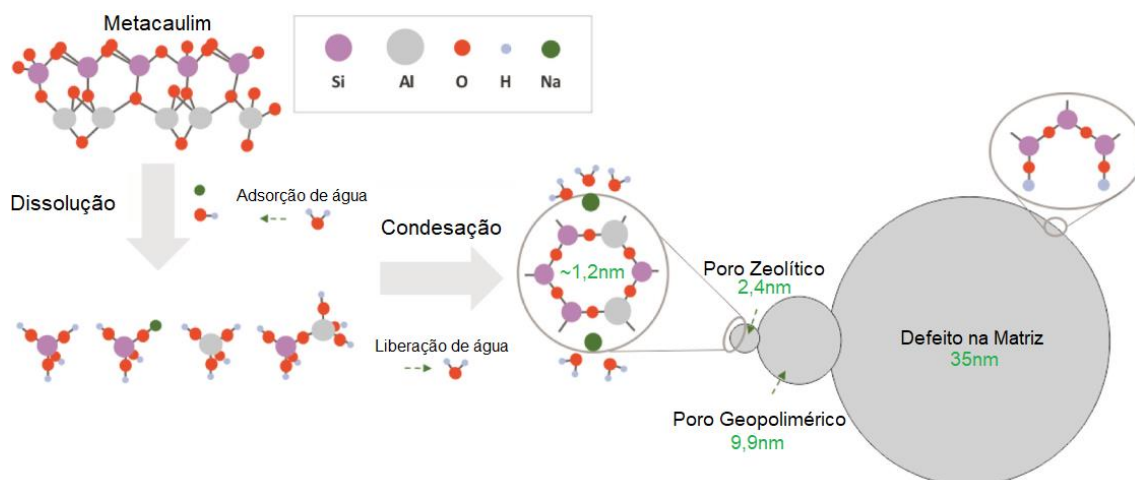
A exposição da mistura a temperaturas entre  $40\text{ }^\circ\text{C}$  e  $100\text{ }^\circ\text{C}$  é recomendada pois é capaz de acelerar os mecanismos das reações e tornar possível até mesmo o uso de precursores com baixo potencial químico<sup>150, 154, 156</sup>. Isso também se aplica aos precursores que possuem cálcio em sua composição química, onde os ambientes



controlados contribuem para o aumento das resistências mecânicas dos produtos obtidos <sup>157, 158</sup>. Esse efeito se deve ao fato que a temperatura promove a desidroxilação da matriz durante a consolidação, catalisando as reações de condensação (equações (13) e (14)) entre os monômeros e oligômeros do meio que ocorrem em matrizes álcali-ativadas a base tanto de Si + Al quanto de Si + Ca <sup>5, 13</sup>.

As reações de condensação são responsáveis por liberar água que ao evaporar deforma a matriz produzindo fissuras e vazios. A estrutura cristalina dos produtos zeolíticos caracteristicamente apresentam porosidade, mas a água que é liberada no seu processo de consolidação em conjunto com a água de mistura proporciona vazios de maior dimensão, considerados então como defeitos <sup>159</sup>. A Figura 13 esquematiza os poros presentes em matrizes álcali-ativadas de metacaulim com base em sua dimensão.

Figura 13 – Processo de formação de poros durante a consolidação de geopolímeros.



Fonte: Adaptado de Li *et al.* <sup>159</sup>.

A dimensão dos poros zeolíticos é função do tipo de estrutura específica que apresentam (Figura 12), onde a diferente combinação de oligômeros proporciona variabilidade dimensional a nível molecular <sup>4, 106, 111</sup>. Esses são os menores poros que a matriz de geopolímero pode apresentar, mas não os únicos a nível molecular, onde a Figura 13 também destaca a categoria de poros geopoliméricos, com dimensões algumas vezes maiores que os poros zeolíticos. Quando das reações de ativação alcalina matrizes amorfas se consolidam, a configuração molecular dos oligômeros não se encontra em seu estado mais compacto ou de menor energia, o que

proporciona poros maiores quando comparados com estruturas zeolíticas cristalinas<sup>48, 159</sup>.

Ainda assim, em geopolímeros amorfos esses poros moleculares não são defeitos da matriz pois apesar de não estar em uma configuração ordenada, todas as ramificações T – OH ou condensaram e estão ligadas a outras unidades monoméricas ou estão ligadas ionicamente a álcalis do ativador<sup>85</sup>. É importante ressaltar que apesar dos poros moleculares de zeólitas serem menores que de matrizes geopoliméricas amorfas, quando estruturas cristalinas são formadas após a ativação alcalina é observada a formação de grandes vazios entre esses cristais, sendo estes responsáveis por reduzir a resistência mecânica de matrizes cristalinos<sup>39, 93</sup>.

E quando se é observado que a distância entre os oligômeros aumenta, elas não são capazes de se conectar e então as ramificações continuam ligadas com moléculas de água como a Figura 13 demonstra<sup>151, 159</sup>. A partir desse ponto o poro começa a ser definido como um defeito na matriz, porque a condensação das ramificações não foi estabelecida, diminuindo o grau de polimerização do produto e consequentemente as resistências mecânicas caso esse defeito seja um vazio.

Há diversos fatores que promovem defeitos na matriz além dos listados acima, como a relação líquido sólido da mistura, partículas de precursor que não reagiram, fissuras e espaços vazios dentro ou ao redor de adições *filler*<sup>159, 160</sup>. Dentre os defeitos que a matriz pode apresentar, os de menor dimensão são os que a Figura 13 apresenta e sua quantidade na matriz é majoritariamente função da quantidade de água que a mistura possui. Os demais defeitos na matriz proporcionados pelos outros fatores mencionados podem atingir dimensões diversas vezes maiores, na ordem de grandeza dos micrômetros e sendo facilmente identificados por análises microscópicas<sup>152</sup>.

Esses poros de escala microscópica na ordem da distribuição de vazios em geopolímeros podem ser considerados macroporos, e tem potencial de afetar as propriedades da matriz, principalmente nas resistências mecânicas, permeabilidade de fluidos, condutividade térmica e resistência ao gelo e degelo<sup>160, 161</sup>. É importante ressaltar também que a estrutura de poros na matriz não é estável durante a consolidação do produto, pois o tempo e temperatura de exposição influenciam na distribuição e dimensão dos vazios durante o processo de cura<sup>141</sup>. Há também evidências que demonstram um grau de conectividade entre os vazios, tanto em nível molecular quanto em questão aos defeitos na matriz<sup>159</sup>.

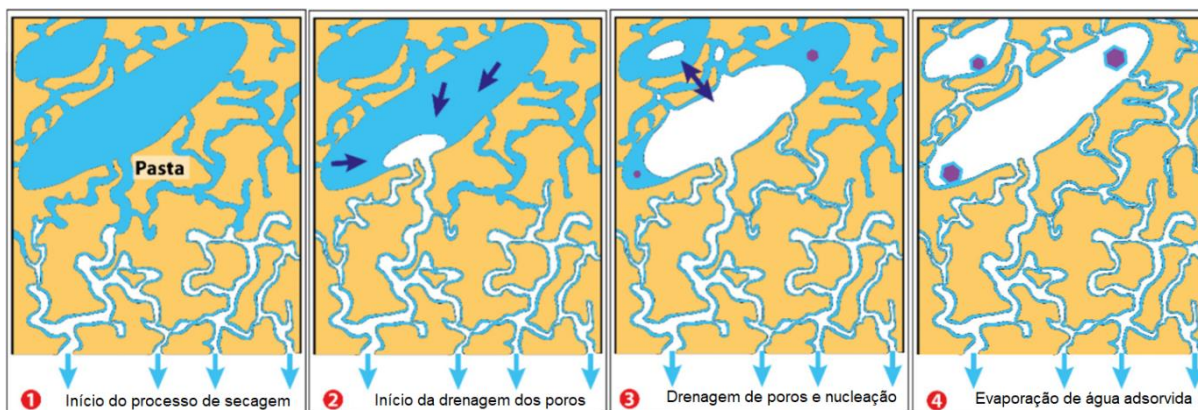
No caso dos poros moleculares essa conectividade se dá pela transição entre fases amorfas e cristalinas que pode haver no interior da matriz, já a conectividade entre os macroporos é função principalmente da secagem da água durante a cura, culminando na retração do produto <sup>162</sup>. Há quatro principais tipos de retração em matrizes geopoliméricas, sendo eles a retração de secagem, retração plástica, retração autógena e retração devido deformação térmica, onde as preferencialmente estudadas pela comunidade científica são a retração autógena e a de secagem <sup>155, 163</sup>.

A retração autógena ou química em geopolímeros se dá a partir das reações de policondensação durante a consolidação, pois a liberação de água das ramificações T – OH durante esse processo diminui o volume dos oligômeros <sup>162, 164</sup>. Entretanto os mecanismos desse tipo de retração são multifásicos e de acentuada complexidade, onde tanto o material precursor e a solução ativadora têm efeito sobre tal fenômeno, além é claro da temperatura e tempo de exposição à cura <sup>155</sup>. Ainda assim é um processo visivelmente mais pronunciado durante as primeiras horas após a mistura dos reagentes, sendo capaz de induzir fissuras na microestrutura <sup>165–167</sup>.

Já a evaporação de água pela secagem da mistura durante a consolidação pode ser controlada para não proporcionar retração, principalmente utilizando métodos para encapsulação das amostras logo após sua moldagem <sup>132, 153</sup>. Apesar disso a retração de secagem é a que mais acomete matrizes geopoliméricas, impactando diretamente nas propriedades mecânicas do produto pela propagação de fissuras, originadas por tensões que a água proporciona ao se movimentar na microestrutura <sup>13, 155</sup>.

Trincal *et al.* (2022) <sup>155</sup> propuseram um modelo de como ocorre o fenômeno de secagem em geopolímeros e como esse fenômeno se correlaciona com a retração desses materiais. Eles destacaram 4 etapas principais que apresentam diferentes níveis de retração com base na quantidade de água que ainda se encontra na microestrutura e na idade em a amostra apresenta. O modelo proposto pelos autores tem suas quatro etapas destacadas na Figura 14.

Figura 14 – Processo de secagem de geopolímeros durante a cura.



Fonte: Adaptado de Trincal *et al.* <sup>155</sup>.

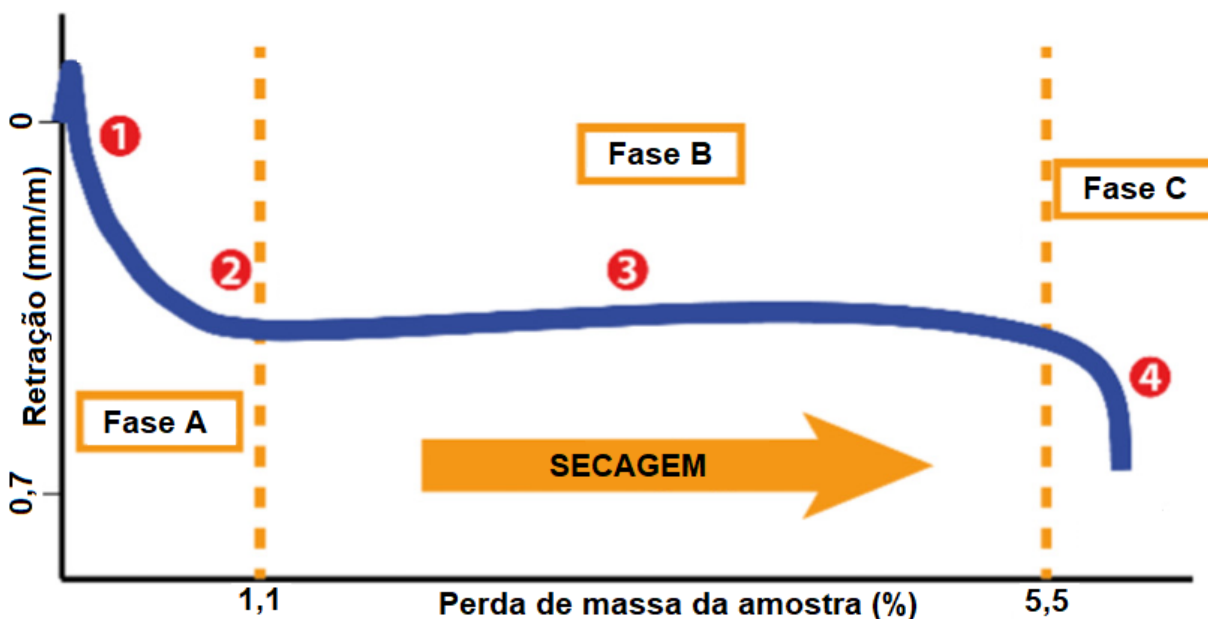
O primeiro passo da secagem de geopolímeros se dá pelo esvaziamento dos poros capilares na superfície do produto, criando vazios que retraem e geram tensões a partir do início da cura. Os autores indicam que nessa etapa do processo a retração é proporcional à secagem até que os poros capilares percam toda sua água, onde se inicia o esvaziamento dos poros de maior dimensão. O que muda entre o primeiro e segundo passo destacados na Figura 14 é a proporção em que a retração acomete o produto. Como os macroporos servem como grandes reservatórios de água, um tempo consideravelmente maior para esvaziarem e então retrair é necessário comparados com os poros capilares <sup>155</sup>.

Já o terceiro passo não é muito relacionado a retração, mas sim às condições de equilíbrio dos compostos solubilizados nos poros da matriz. Por se tratar de um meio alcalino devido o pH das soluções ativadores, com a redução da quantidade de água no meio à concentração de íons na solução de poros gradualmente se eleva até atingir o limite de saturação. A partir desse ponto ocorrerá a precipitação de compostos que podem variar entre minerais, sais e hidróxidos que possivelmente interagem com a atmosfera formando carbonatos. Pelo fato da água nos macroporos ainda não ter sido completamente evaporada, a retração nessa etapa afeta o produto mais lentamente, no mesmo ritmo observado na segunda fase <sup>155</sup>.

No quarto passo da secagem a retração se torna mais acentuada novamente, pois agora apenas água adsorvida nas paredes dos poros e na superfície dos sais na microestrutura irá evaporar. Esse fenômeno gera o mesmo efeito que a secagem de água dos poros capilares na primeira fase, aumentando a retração e consequentemente as tensões internas na matriz. Como conclusão é possível

identificar então 3 fases da retração no processo de secagem, uma inicial de grande magnitude, outra intermediária de pequena variação volumétrica, e então uma fase final de grande intensidade e capacidade de alterar o volume do produto <sup>155</sup>. A Figura 15 ilustra o desenvolvimento da retração em geopolímeros ao longo de sua secagem.

Figura 15 – Fases da retração de geopolímeros durante o processo de secagem.



Fonte: Adaptado de Trincal *et al.* <sup>155</sup>.

Como matrizes álcali-ativadas de metacaulim comparadas com matrizes de cimento Portland hidratado são mais suscetíveis a retração de secagem, métodos para mitigar esses fenômenos têm sido estudados. Alguns métodos que podem ser citados são o uso de adições *filler*, agentes redutores de retração como alguns tipos de aditivos ou utilização de agregados para produção de argamassas e concretos <sup>17, 163, 164, 166</sup>. Reduzir a retração autógena e de secagem nessas matrizes é desejável para que fissuras não se formem e não proliferem, e as opções mais baratas para tal é principalmente o uso de *fillers* e agregados minerais. Apesar do uso desses materiais induzir defeitos na matriz como mencionado anteriormente, é importante utilizar materiais que de modo geral aperfeiçoem as propriedades do produto final. É de importância ressaltar que a interface entre a superfície dessas adições com a matriz álcali-ativada é diferente da observada em matrizes de cimento Portland hidratado, com propriedades que tornam a utilização dessas adições recomendada para produção de compósitos geopoliméricos.

### 2.2.5 Zona de transição pasta/agregado

A interface entre a superfície de agregados com a matriz álcali-ativada é diferente do que a observada em matrizes de cimento Portland hidratado. Em concretos de cimento Portland, a zona de transição entre pasta e agregado é característica por apresentar maiores valores de porosidade quando comparadas com a matriz hidratada, com espessura de ordem microscópica que atinge aberturas entre 20 e 50 micrômetros<sup>168, 169</sup>. Essa região é resultado de acúmulo de água na superfície dos agregados graúdos após a mistura dos materiais, onde essa água adsorvida eleva a relação água/cimento ao seu redor comparado com o restante da pasta do concreto<sup>59, 72</sup>.

Esses vazios tendem a se comportar como depósitos de cristais de etringita ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}$ ) e portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou CH) ao invés de silicato de cálcio hidratado ( $(\text{CaO})_3(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ ) ou CSH, composto responsável pelas resistências mecânicas do concreto), o que aliado com a porosidade contribui para a fragilidade dessa região dentro do compósito<sup>59, 168</sup>. As principais propriedades mecânicas do concreto que são alterados pela espessura da zona de transição são o módulo de elasticidade e resistência mecânica, além é claro da porosidade do compósito que afeta também sua durabilidade<sup>170, 171</sup>.

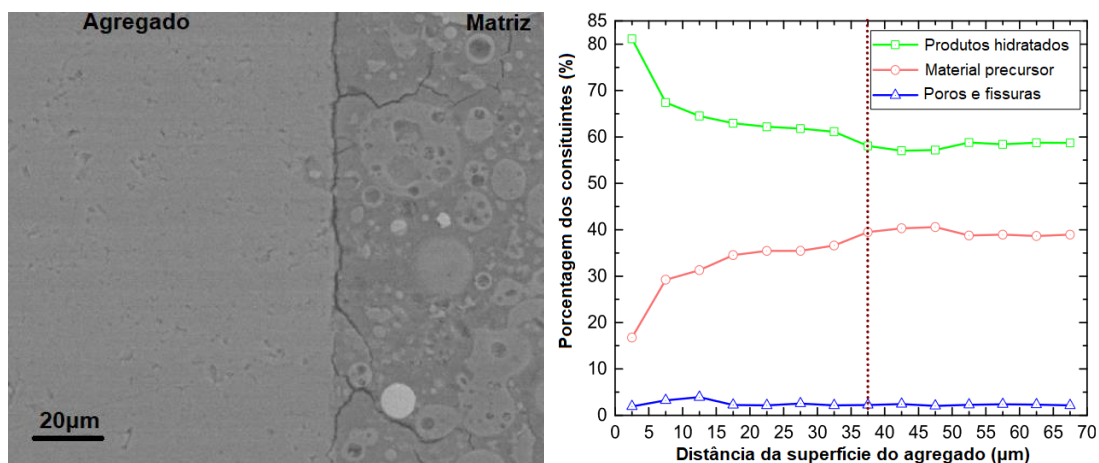
Esse comportamento ocorre mesmo que isoladamente o agregado graúdo e pasta de cimento hidratado possuam elevadas resistências mecânicas, tendo em vista que os vazios da zona de transição do compósito não possuem capacidade de transferir tensões entre os dois materiais<sup>59</sup>. A relação água/cimento nesse caso é o principal fator que determina a porcentagem de porosidade no compósito, tanto na pasta hidratada quanto na zona de transição. Por isso é observado que a relação entre as resistências mecânicas e a quantidade de água na mistura de concretos são inversamente proporcionais<sup>72</sup>. É de importância ressaltar que existem materiais cimentícios complementares como cinza volante, sílica ativa, metacaulim e etc. que podem ser utilizados para diminuir a zona de transição em concretos de cimento Portland, mitigando os efeitos negativos da zona de transição dos compósitos<sup>171, 172</sup>.

No caso de concretos ou compósitos geopoliméricos, a relação entre líquidos e sólidos também influencia na sua porosidade<sup>153, 155</sup>. Ocorre que os efeitos destes parâmetros na zona de transição diferem para as matrizes geopoliméricas. Compósitos geopoliméricos possuem zonas de transição menos frábil e tampouco há

diferenças significativas entre a zona de transição e matriz em questão de composição microestrutural e de densidade <sup>7, 168, 169, 173</sup>.

Li *et al.* (2021b) <sup>173</sup> e Luo *et al.* (2022b) <sup>174</sup> identificaram utilizando cinza volante de classe F de acordo com a ASTM C618 (ASTM, 2022) <sup>175</sup>, com silício e alumínio somando aproximadamente 90%, que na zona de transição entre pasta de geopolímero e agregados a porosidade é próxima à que a matriz geopolimérica apresenta. Foi demonstrado que nessa região há maiores quantidades de produtos geopoliméricos do que partículas de precursor que não reagiram durante a ativação alcalina, como se a superfície do agregado fosse o local preferencial de nucleação e consolidação da matriz. O resultado é uma matriz que apesar de apresentar o que é considerado um defeito no seu grau de polimerização, mostra-se consolidada não afetando negativamente as propriedades mecânicas do compósito. A Figura 16 mostra a morfologia e composição da zona de transição em geopolímeros obtida nos estudos de Li *et al.* (2021b) <sup>173</sup>. Nela é possível verificar que a matriz de geopolímero tem uma tendência de se depositar na superfície do agregado, apresentando maiores quantidades de geopolímero nessa zona de transição que materiais precursores.

Figura 16 – Interface entre superfície de agregado e matriz de geopolímero.



Fonte: Adaptado de Li *et al.* <sup>173</sup>.

Em concretos de cimento Portland, o principal mecanismo de aderência entre a matriz hidratada e a superfície dos agregados são resultados de forças de atração Van der Waals <sup>59</sup>. Apesar de estarem ligados quimicamente, esse tipo de ligação química secundária é considerado como fraca <sup>26, 72</sup>. Esse é o principal fator que diferencia esses compósitos com concretos geopoliméricos, pois aparentemente o

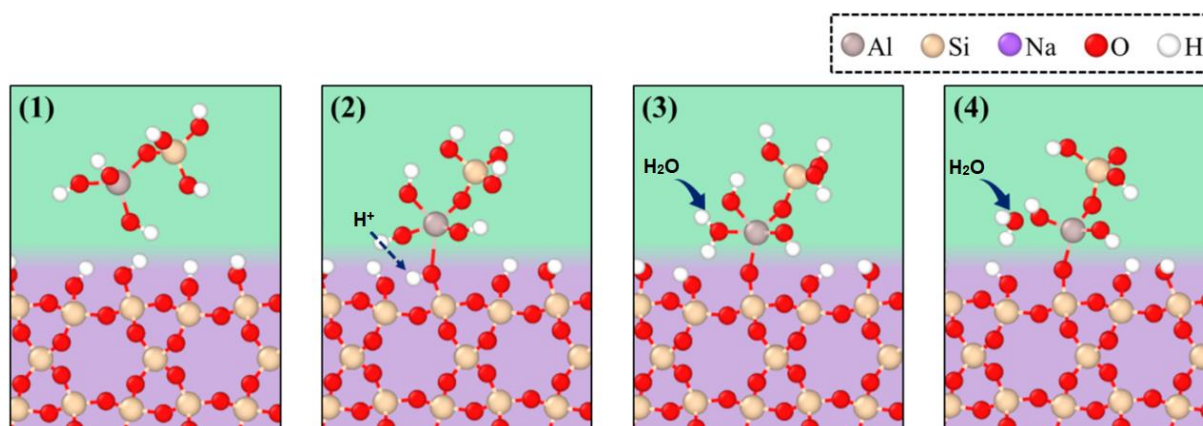
mecanismo de aderência entre a superfície do agregado com a pasta de geopolímeros é em parte por ligações iônicas e covalentes <sup>85, 86</sup>.

Kai e Dai (2021) <sup>85</sup> estudaram a consolidação de geopolímeros de metacaulim na superfície de agregados silicosos cristalinos através de modelagem dinâmica molecular, a fim de entender a interação física e química entre essas duas fases e compreender suas propriedades. A situação modelada pelos autores considera que o agregado mineral é composto puramente por SiO<sub>2</sub>, com estrutura molecular completamente cristalina. Como a partir da superfície do agregado não há mais átomos de silício para continuar as pontes Si – O – Si características de tectossilicatos, e os átomos de oxigênio não podem ficar sem ligar quimicamente, átomos de hidrogênio se ligam para satisfazer ionicamente essas ramificações (Si – OH).

Este comportamento é similar ao metacaulim durante a ativação alcalina onde ambos apresentam as ramificações Si – OH. As reações de condensação com o alumínio tetraédrico ocorrem para crescimento de oligômeros e solidificação do produto. Para os autores essa semelhança indica que a superfície do agregado possivelmente seja uma fase ativa durante as reações, onde as ramificações Si – OH interagem com os reagentes se tornando parte da matriz geopolimérica <sup>85</sup>.

Após a dissolução do precursor, os monômeros adquirem mobilidade na solução e se aproximam formando oligômeros. Porém, os oligômeros ainda podem se movimentar em solução antes da solidificação, chegando até a superfície do agregado que contém as ramificações Si – OH como demonstrado na Figura 17. Desse modo a condensação entre as ramificações do oligômero e do agregado podem ocorrer da mesma maneira para a consolidação da matriz de geopolímero <sup>85</sup>.

Figura 17 – Processo de condensação primária do alumínio na superfície do agregado.



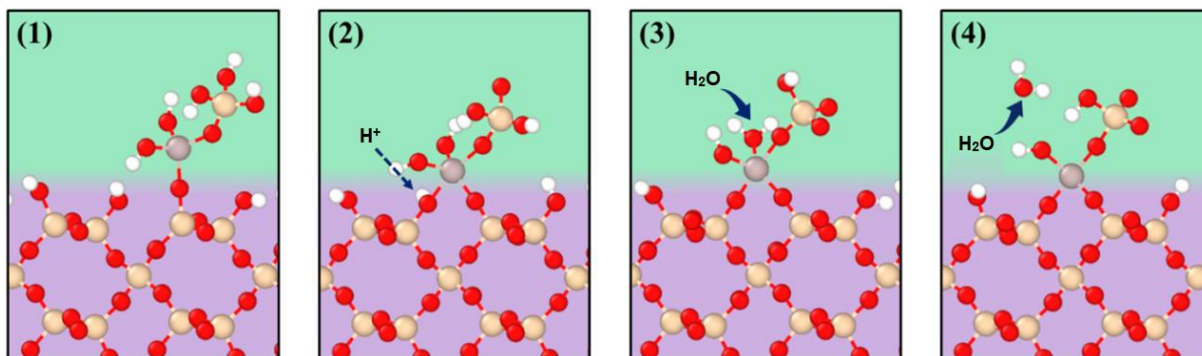
Fonte: Adaptado de Kai e Dai <sup>85</sup>.



O alumínio tetraédrico ( $O - Al(OH)_3^{1-}$ ) do oligômero se liga ao O da ramificação  $Si - OH$  e altera seu número de coordenação de IV para V, tornando-se estável ( $Si - OH - Al(OH)_3 - O$ ). Isso gera instabilidade iônica à ramificação  $Si - OH$ , liberando um átomo de H para o átomo de O mais próximo, sendo esse no monômero de alumínio ao qual está se ligando. Esse átomo de O ao estar ligado a dois átomos de H se torna uma molécula de água que é liberada no meio, tornando o monômero de alumínio um tetraedro novamente ( $O - Al(OH)_2^{-1} - O$ ), mas agora ligado quimicamente à superfície do agregado <sup>85</sup>.

Entretanto, o caso demonstrado na Figura 17 é referente apenas a uma ramificação  $Al - OH$  do monômero de alumínio, onde o mesmo possui outras duas ramificações que ainda devem condensar. Devido à geometria tetraédrica da unidade, ela pode rotacionar no eixo da ligação que acabou de ser efetuada com a superfície do agregado de modo que mais uma das suas ramificações possa também condensar no substrato. Na Figura 18 está apresentado uma segunda reação de condensação entre o alumínio e as ramificações  $Si - OH$  do agregado, que ocorre de maneira similar à observada na Figura 17 <sup>85</sup>.

Figura 18 – Processo de condensação secundária do alumínio na superfície do agregado.



Fonte: Adaptado de Kai e Dai <sup>85</sup>.

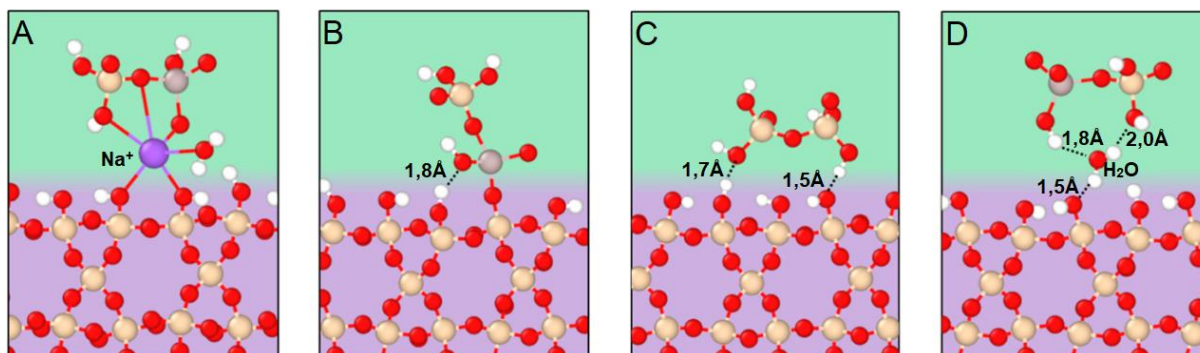
É preciso citar que devido à geometria tetraédrica do monômero não há possibilidade da última ramificação  $Al - OH$  que ainda resta se condense no agregado. Essa condensação secundária também possui alguns fatores cristalográficos que podem impedir que ela ocorra, como a presença de impurezas que alterem a estrutura cristalina do substrato ou a configuração polimórfica em que o  $SiO_2$  se encontra. Quando a interação química entre os oligômeros e a superfície do agregado não é por

condensação de suas ramificações T – OH (T = Si ou Al), ligações iônicas e pontes de hidrogênio também se mostram presentes no mecanismo de aderência <sup>85</sup>.

Essas outras ligações químicas na interface entre as duas fases representam boa parte do total de ligações químicas que compõem o mecanismo de aderência entre elas, onde a Figura 19 representa como elas ocorrem. A Figura 19 – A demonstra a ligação iônica que o álcali Na da solução ativadora pode satisfazer entre os oligômeros e a superfície do agregado. As Figura 19 – B e Figura 19 – C são pontes de hidrogênio entre as ramificações T – OH das duas fases e a Figura 19 – D são pontes de hidrogênio das duas fases com uma molécula de água intersticial <sup>85</sup>.

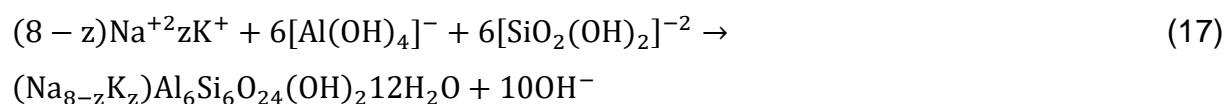
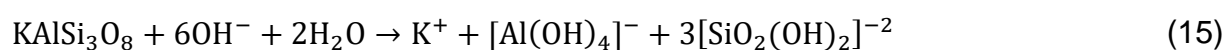
Agregados utilizados em concretos podem apresentar diversas fases minerais e defeitos cristalográficos variados, o que provavelmente altera as ligações químicas que a matriz pode realizar com o substrato. Como minerais a base de silício e alumínio podem ser utilizados como precursores de geopolímero, pode-se esperar que a zona de interface entre a pasta e a superfície do agregado apresente propriedades semelhantes às modeladas por Kai e Dai (2021).

Figura 19 – Demais ligações químicas do mecanismo de aderência entre pasta de GP e agregado.



Fonte: Adaptado de Kai e Dai <sup>85</sup>.

Tian *et al.* (2017) <sup>86</sup> propõem que alterar o agregado de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) para feldspatos ( $\text{Na,K,Ca(Al,Si)}_4\text{O}_8$ ) pode ocasionar em uma zona de transição com menor grau de condensação ou menos ligações químicas do tipo Al – O – Si. Porém, o feldspato no meio alcalino solubiliza e libera seus próprios álcalis em solução, tornando o meio ainda mais alcalino e auxiliando na dissolução contínua do precursor durante a ativação alcalina. Além disso os feldspatos potássicos também se mostraram capazes de reagir de maneira similar ao metacaulim, convertendo-se para produtos similares a zeólitas cristalinas conforme a equação (15) à (17).



Tian *et al.* (2017) <sup>86</sup> propõem então que a zona de transição do compósito é obtida pela interação química de ambas as fases, que reagem para obter um produto semelhante a matriz geopolimérica complementando os mecanismos de aderência entre a matriz e o substrato. Esses fenômenos são os responsáveis por proporcionar às matrizes geopoliméricas o seu bom desempenho mecânico quando utilizadas em concretos.

### 3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Buscando verificar o potencial da utilização de agregados minerais reativos como precursores de matrizes álcali-ativadas, diversos fatores devem ser levados em consideração. Sendo assim, o planejamento experimental nesta pesquisa foi estruturado visando a caracterização dos precursores, entre eles agregados potencialmente reativos frente a RAS e moldagens de pastas geopoliméricas com diferentes proporções entre os precursores. Neste capítulo são apresentados os principais itens referentes as caracterizações e procedimentos metodológicos adotados na pesquisa.

Com base nos objetivos propostos e materiais a serem utilizados, o trabalho apresenta variáveis de estudos independentes e dependentes. As variáveis independentes são o precursor, o ativador alcalino e o tempo de cura das pastas.

Variáveis independentes:

- Precursor: metacaulim (MK), e dois agregados minerais (potencialmente inócuo e potencialmente reativo para RAS) – O metacaulim é uma fonte de aluminossilicatos amorfos proveniente da calcinação de argilominerais (denominado MK). Os dois agregados são oriundos de britagem de rochas sã, contendo em sua composição fases minerais de quartzo, feldspato etc.;
- Ativador alcalino: hidróxido de sódio com 97% de pureza (NaOH) em micro pérolas e silicato de sódio alcalino, comumente denominado de vidro líquido;
- Tipo de cura das amostras: as amostras foram hermeticamente encapsuladas nas formas durante o processo de cura em temperatura controlada, impedindo fluxo de água do interior das matrizes para seu exterior;
- Idade de cura das pastas: a cura desses materiais foi realizada em temperatura controlada de 60 ° C e 80 °C, onde a duração desse período foi de 7 e 28 dias. A escolha dessas idades e temperaturas estão principalmente relacionados com os métodos acelerados de estudo das manifestações características da RAS em matrizes de cimento Portland hidratado.

Variáveis dependentes:

- Resistências à tração e compressão das pastas;

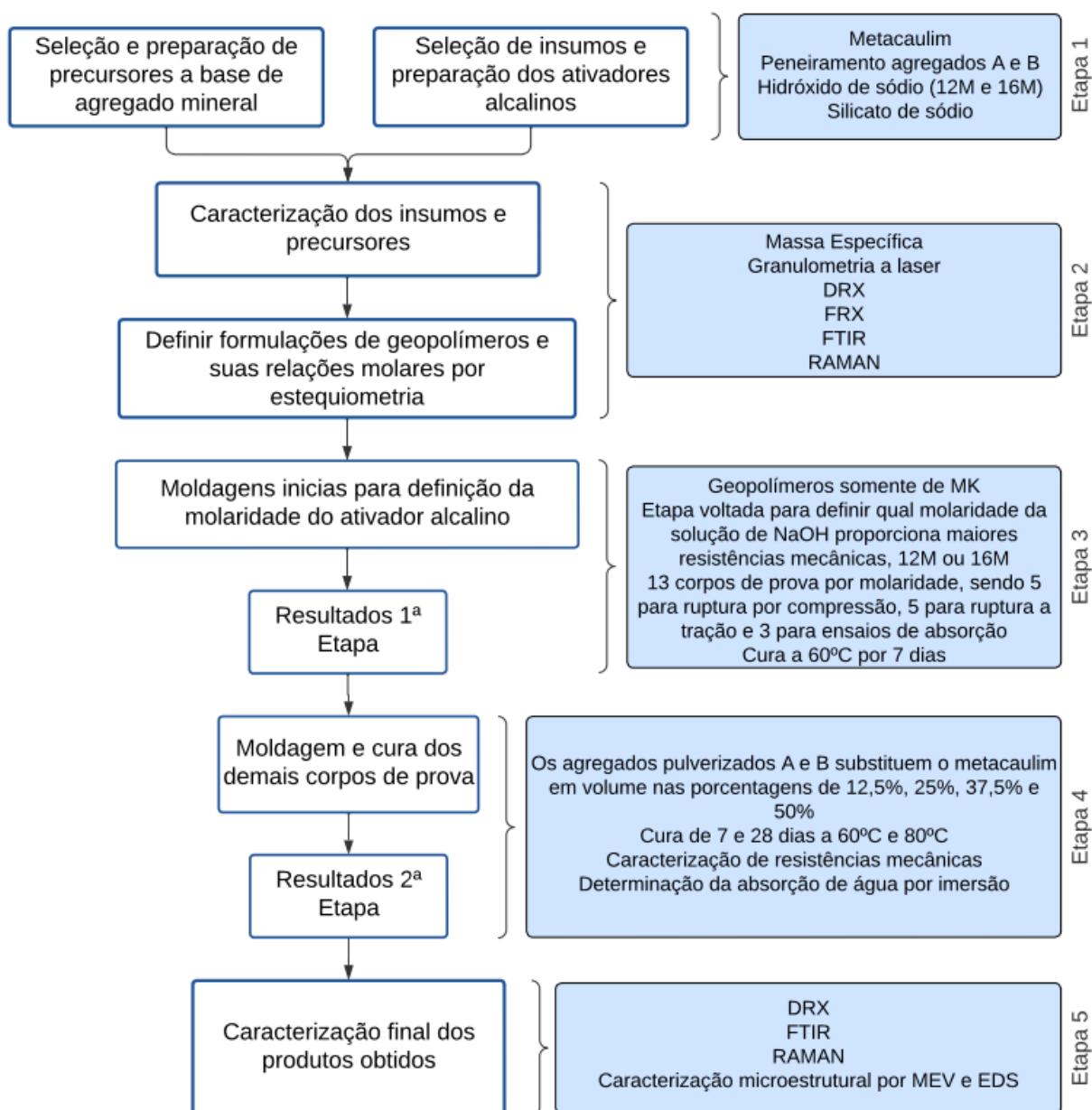
- Teores de absorção de água por imersão das pastas;
- Alterações cristalográficas e morfológicas dos materiais;
- Resultados de caracterização química e molecular dos reagentes e produtos – infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier transformed infrared* – FTIR) ou espectroscopia Raman para caracterização dos materiais utilizados é função da composição química e arranjo estrutural interatômico que as respectivas amostras apresentam.

Sobre a complexidade das reações de geopolimerização e da reação álcali-silica em concretos de cimento Portland, apesar de serem conceitos amplamente estudados pela comunidade científica, seus mecanismos ainda não foram completamente estabelecidos e apresentam algumas divergências teóricas que ainda são discutidos. Os principais fatores influentes para ambos os conceitos estão ligados à composição química dos precursores e fases minerais dos agregados, grau de cristalinidade desses compostos e pH do meio que o precursor ou o agregado são submetidos.

Com base nesses conceitos, o planejamento experimental foi particionado em cinco principais etapas, que se iniciou com a (I) seleção e preparação dos precursores e soluções ativadoras. Deu-se sequência então para a (II) caracterização desses materiais e definição de proporções entre MK e agregados. Uma etapa de moldagens preliminares somente com metacaulim (III) foi realizada também para teste do traço de geopolímero e verificação da concentração de álcalis das soluções ativadoras.

Após definir qual molaridade da solução ativadora proporciona as melhores resistências mecânicas, os corpos de prova mistos de MK/agregados foram moldados e mantidos em cura até suas caracterizações físicas e mecânicas (IV). Esses procedimentos levaram à (V) caracterização química e microestrutural dos produtos obtidos para avaliar a efetividade da ativação alcalina dos agregados minerais pulverizados, e o comportamento da zona de transição entre o produto geopolimérico e as fases minerais não reativas. A Figura 20 demonstra o fluxograma ligado à programação experimental executada, e cada quadro em azul representa uma das 5 etapas descritas.

Figura 20 – Procedimento experimental.



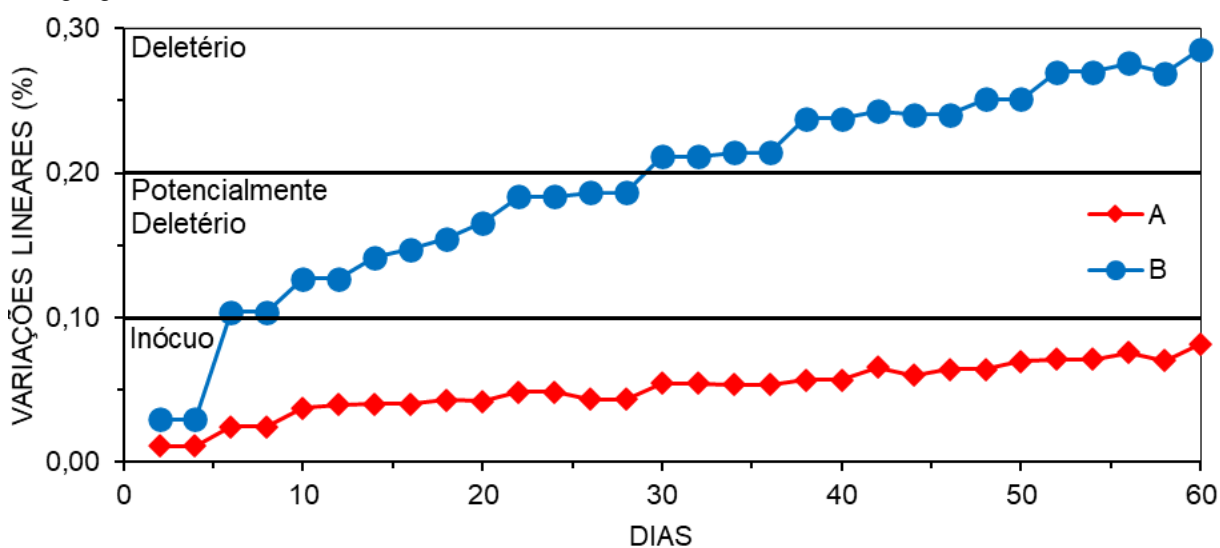
Fonte: o autor.

### 3.1 SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DE PRECURSORES E ATIVADORES

Como precursor de geopolímeros, foram utilizados 3 materiais distintos: metacaulim de alta reatividade (MK) fabricado pela empresa Metacaulim do Brasil; um agregado mineral previamente caracterizado como não-reativo ou inócuo para a reação álcali-sílica em argamassas de cimento Portland (agregado A); e um agregado mineral que é potencialmente reativo a desenvolver as manifestações patológicas da RAS (agregado B) (Figura 21).

Ambos os agregados minerais foram obtidos por processos de britagem de rochas sãs em pedreiras dos Campos Gerais no estado do Paraná e ambos são compostos majoritariamente por silício e alumínio. A Figura 21 apresenta resultados de pesquisas anteriores envolvendo a caracterização da reatividade dos agregados A e B para a reação álcali-sílica.

Figura 21 – Expansões de barras de argamassa de acordo com a ASTM C1260 (ASTM, 2021) <sup>176</sup> com os agregados A e B.



Fonte: Adaptado de Valenga <sup>177</sup>.

Estes agregados têm sido utilizados há alguns anos pelos pesquisadores do laboratório de materiais de construção da universidade como referências de materiais inócuo e reativo para as pesquisas envolvendo a RAS, onde o maior potencial deletério do agregado B deve estar relacionado a presença de silicatos amorfos em sua composição. Apesar do agregado A estar classificado como inócuo, isso não impede que este apresente fases amorfas em sua composição, onde o seu menor potencial reativo está relacionado a uma menor quantidade dessas fases não cristalinas, e não a sua inexistência. De modo geral pode-se dizer então que ambos agregados apresentam determinado potencial químico, onde o agregado B se mostra com um potencial maior que o Agregado A.

Porém para serem utilizados como precursores, eles foram pulverizados e peneirados, pois um dos requisitos físicos para a comercialização de metacaulim no Brasil é sua finura de acordo com a NBR 15894-1 (ABNT, 2010) <sup>107</sup>, onde no mínimo 90% de suas partículas devem ser passantes na peneira com abertura de 45µm.

Apesar do peneiramento não garantir que os agregados irão apresentar a mesma superfície específica que o metacaulim, essa etapa foi essencial para tornar os agregados adequados para a utilização que está sendo estudada.

Como insumos para preparação das soluções ativadoras foi utilizado hidróxido de sódio (NaOH) em micropérolas com 97% de pureza, silicato de sódio alcalino ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) com teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  entre 14,5% e 15,5% e de  $\text{SiO}_2$  entre 31,5% e 33%, e água destilada. As soluções de hidróxido de sódio foram preparadas nas molaridades de 12mol/l e 16mol/l, onde o hidróxido foi adicionado à água e misturado até a solução se tornar incolor. Após sua preparação elas foram depositadas em recipientes plásticos herméticos sem contato direto com a luz solar. O silicato de sódio alcalino foi adquirido já em solução, e foi misturado com as soluções de hidróxido de sódio momentos antes de cada moldagem para obter assim as soluções ativadoras de geopolímeros.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS, DEFINIÇÃO DE TRAÇO DE GEOPOLÍMEROS E PROPORÇÕES ENTRE METACAULIM E AGREGADOS

Nessa etapa, foi realizada a caracterização física dos precursores, além de técnicas de caracterização química e molecular do metacaulim e dos agregados. Entre elas estão: a fluorescência de raios X (FRX); a difração de raios X (DRX); espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier transformed infrared*, ou FTIR); e espectroscopia Raman. Todos os dados obtidos com as técnicas de caracterização química foram comparados com a bibliografia de maneira isolada e em conjunto para definir as suas características antes de serem submetidos a ativação alcalina.

Inicialmente foi estipulado que o metacaulim seria substituído em volume pelos agregados pulverizados nas porcentagens de 0% (traço de referência), 12,5%, 25%, 37,5% e 50% nas misturas de geopolímero. A dimensão adotada para os corpos de prova foi de 20 mm de diâmetro e 40 mm de altura, onde 13 amostras foram moldadas para cada idade, porcentagem de substituição e agregado. Das 13 amostras produzidas para cada série de moldagens, 5 foram utilizadas para caracterização da resistência a compressão, outras 5 para caracterização da resistência a tração, e as últimas 3 para determinação de absorção de água por imersão. Dois traços de geopolímero foram produzidos através de estudo da



bibliografia, onde se diferenciavam pela concentração da solução de hidróxido de sódio, e para a moldagem das 13 amostras nas dimensões adotadas seriam necessárias pelo menos 260 g de precursor.

O primeiro passo dessa etapa foi a caracterização física dos precursores, onde os materiais tiveram suas respectivas massas específicas determinadas de acordo com a NBR 16605 (ABNT, 2017) <sup>178</sup>. Em seguida suas distribuições granulométricas foram definidas por granulometria a laser em um granulômetro modelo Bettersizer 2600 (Wet), com faixa de medição de 0,02-2600 µm com um dispersante a base de álcool isopropílico. Suas superfícies específicas foram determinadas pelo ensaio de BET em um analisador de área superficial de modelo Quantachrome Instruments, Novatouch TM.

Com os valores de massa específica de cada material foi possível determinar a quantidade em massa de cada substituição do metacaulim de modo que o volume da mistura se mantivesse constante. O cálculo para obter essas informações foi realizado de acordo com as equações (18) e (19), e as quantidades de material necessário para cada composição estão na Tabela 2.

$$M_{MK} = M_{MK100\%}(1 - \%_{\text{subs.}}) \quad (18)$$

$$M_{Ag} = \frac{M_{MK100\%}(1 - \%_{\text{subs.}}) \times \gamma_{Ag}}{\gamma_{MK}} \quad (19)$$

Onde:

$M_{MK}$  é a massa de metacaulim em cada composição (g)

$M_{MK100\%}$  é igual a 260g

$\%_{\text{subs.}}$  é a fração de metacaulim a ser substituída na composição (%)

$M_{Ag}$  a massa de cada agregado a substituir o metacaulim (g)

$\gamma_{Ag}$  a massa específica do agregado A ou B (g/cm<sup>3</sup>)

$\gamma_{MK}$  a massa específica do metacaulim (g/cm<sup>3</sup>)

Tabela 2 – Relação entre quantidades de metacaulim e agregados pulverizados.

Traço	Amostras	MK (g)	A (g)	B (g)	Descrição
MK100%	26	520	-	-	100% de MK
GPA87,5%	26	455	64,539	-	87,5% de MK, 12,5% de A
GPA75%	26	390	129,079	-	75% de MK, 25% de A
GPA62,5%	26	325	193,618	-	62,5% de MK, 37,5% de A
GPA50%	26	260	258,157	-	50% de MK, 50% de A
GPB87,5%	26	455	-	68,787	87,5% de MK, 12,5% de B
GPB75%	26	390	-	137,575	75% de MK, 25% de B
GPB62,5%	26	325	-	206,362	62,5% de MK, 37,5% de B
GPB50%	26	260	-	275,150	50% de MK, 50% de B

Fonte: o autor.

Dando continuidade a caracterização dos materiais, a composição química dos precursores foi obtida por FRX utilizando-se um SHIMADZU EDX 700, pois com esses dados as relações molares de Si/Al/Na de cada composição seriam definidas. A composição cristalográfica por DRX foi realizada entre 5° e 75° em varredura *Step can* 2 $\theta$ , com passo de 0,02° 2 $\theta$  e tempo por passo de 4s em um difratômetro PANalytical EMPYREAN. Na análise foi utilizado um tubo com ânodo de cobre, 40 kV/30 mA e uma fenda divergente de 1°, e as fases minerais cristalinas foram identificadas por comparação com os padrões do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

O estudo deu continuidade com o uso da técnica de FTIR no modo de absorvância entre o intervalo de 400cm<sup>-1</sup> e 4000cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4cm<sup>-1</sup> totalizando 64 scans, porém os espectros tiveram os dados plotados no formato de transmitância para facilitar a identificação dos picos. O equipamento utilizado para tal análise foi um espectrômetro do tipo IRPrestige-21 com acessório de refletância difusa, modelo DRS-8000 da marca Shimadzu. Para tal análise, as amostras foram previamente preparadas em pastilhas prensadas com brometo de potássio (KBr).

Os precursores foram também submetidos à análise Raman em um equipamento com espectroscopia dispersiva, e microscopia Bruker Senterra contando com três grades de difração. O procedimento foi realizado com uma potência de 0,2mW com laser vermelho de 638nm e abertura de 50 $\mu$ m em 16 pontos. O uso dessa técnica visou observar formações cristalinas presentes nos materiais precursores de maneira similar ao ensaio de DRX, porém com uma precisão maior e obtendo como

resultado espectros específicos para cada fase mineral cristalina, e não um espectro geral com todos os picos presentes.

### 3.3 MOLDAGEM PARA TESTE DE SOLUÇÕES ATIVADORAS

Os dois traços obtidos para a produção das amostras foram testados antes da moldagem dos demais corpos de prova, e a concentração das soluções de hidróxido de sódio eram de 12 mol/l e 16 mol/l, onde a Tabela 3 apresenta as quantidades de material necessárias para a moldagem dos corpos de prova. As soluções ativadoras foram produzidas para o teste com pelo menos um dia de antecedência devido a liberação de calor que apresentam, de modo que essa característica exotérmica não influencie nos momentos iniciais da mistura de geopolímeros. Para a mistura inicial, somente o metacaulim foi utilizado, e durante o preparo foi gradualmente adicionado na solução ativadora e misturado manualmente até atingir homogeneidade, tendo certeza que todos os grumos foram dissolvidos.

Tabela 3 – Traços de geopolímero de metacaulim.

MK (g)	NaOH-12M (g)	NaOH-16M (g)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (g)	Na/Al	Si/Al	Na/Si	relação l/s
260	60,125	-	214,50	0,82	1,80	0,45	0,59
260	-	66,625	214,50	0,90	1,80	0,50	0,59

Fonte: o autor.

As pastas de geopolímero tornaram-se homogêneas em aproximadamente 10 minutos de mistura. Tubos de PVC em bases de madeira (Figura 22) foram utilizados como fôrma, e papel filme foi usado para envolvê-las hermeticamente após moldagem a fim de conservar a umidade dos corpos de prova e reduzir a fissuração por secagem. As fôrmas com os corpos de prova ficaram em cura por 7 dias a 60 °C, para que os geopolímeros fossem então caracterizados mecanicamente para obter suas resistências à compressão e a tração. A molaridade de solução adotada para a confecção dos demais corpos de prova foi a que garantiu as maiores resistências mecânicas para esses corpos de prova iniciais.

Figura 22 – Fôrmas utilizadas para a moldagem dos corpos de prova.



Fonte: O autor.

Após o desmolde, os corpos de prova tiveram suas faces retificadas para garantir uniformidade dimensional. As amostras foram então rompidas em uma prensa de modelo AUTOGRAPH AG-I da marca SHIMADZU, carga máxima de 1 (uma) tonelada força e velocidade de aplicação de carga com base variação linear das amostras de 1 mm/min. A resistência à compressão axial dos corpos de prova foi obtida pela razão entre a carga de ruptura em quilo-Newton (kN) pela área da seção transversal das amostras em metros quadrados (m<sup>2</sup>), resultando em uma tensão em mega-Pascal (MPa). Já a resistência a tração por compressão diametral foi obtida a partir da equação (20) de acordo com a NBR 7222 (ABNT, 2011). Onde F é a carga de ruptura da amostra deitada na prensa (kN) e d e L são as dimensões do corpo de prova (m).

$$f_{ct,sp} = \frac{2 \cdot F}{\pi \cdot d \cdot L} \quad (20)$$

Onde:

F é a carga de ruptura da amostra deitada na prensa (kN)

d é o diâmetro da amostra (m)

L é o comprimento da amostra (m)

### 3.4 MOLDAGENS FINAIS DE GEOPOLÍMEROS

Nessa etapa foram utilizados dois tempos e duas temperaturas de cura, 7 dias como nas moldagens teste e 28 dias como idade mais avançada de análise em cura a 60 °C e 80 °C, e para tal foram utilizadas as quantidades de materiais da Tabela 2 e Tabela 3. Para cada moldagem o metacaulim foi misturado com o agregado pulverizado nas devidas proporções em um pacote plástico, onde foram misturados mecanicamente por pelo menos 2 min para garantir a homogeneidade dos materiais.

A mistura e tipo de cura dessas amostras foram as mesmas utilizadas nas moldagens teste apenas com metacaulim, mas agora utilizando somente uma das molaridades de solução de hidróxido de sódio nos ativadores alcalinos. Após a cura e desmolde as amostras tiveram suas superfícies retificadas e então foram caracterizadas mecanicamente utilizando-se dos mesmos equipamentos e técnicas descritos no tópico anterior. Além disso, também foi determinado o teor de absorção de água por imersão dos corpos de prova a partir de uma adaptação dos procedimentos da NBR 9778 (ABNT, 2005) <sup>180</sup>. Ambos os dados foram analisados pelo método de Tukey para verificação da variabilidade mínima entre as médias obtidas com confiabilidade de 95%.

A execução do ensaio foi feita por secagem das amostras em estufa em temperatura de 100 °C até constância de massa, seguida pela imersão dos corpos de prova em água à meia altura, estes ficaram sob imersão parcial pelas primeiras 6 horas de ensaio, para então serem completamente imersos até atingir constância de massa novamente, mas agora saturada de água. O teor de absorção de água por imersão dos corpos de prova foi determinado então pela (21).

$$\text{Absorção de água} = \frac{B - A}{A} \times 100 \quad (21)$$

Onde:

A é a massa da amostra seca (g)

B é a massa da amostra saturada com água (g)

Para tratamento dos resultados foi aplicado eliminação de espúrios de 1,5Sd (Sd = desvio padrão) tanto para os dados referentes às resistências mecânicas, quanto para os valores de absorção de água. A resistência a compressão e tração indica-

78 a capacidade de suportar esforços mecânicos do material, enquanto a absorção de água é uma correlação direta aos poros interconectados da matriz, indicando a porosidade dela de maneira indireta. Com essas propriedades caracterizadas, o trabalho deu continuidade para a caracterização química e microestrutural dos produtos geopoliméricos

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURAL

A caracterização química dos produtos (Etapa 5) foi realizada pelo uso de algumas técnicas que a Etapa 2 utilizou, sendo elas: DRX, FTIR e RAMAN. Os mecanismos da geopolimerização envolvem a alteração de composição química, coordenação atômica e empacotamento molecular dos materiais precursores em conjunto com os ativadores alcalinos, e isso será possível de se identificar a partir das técnicas citadas. Essas técnicas permitiram o entendimento da configuração molecular dos compostos presentes nos produtos obtidos após as reações de geopolimerização. A difração de raios X serviu para identificar possíveis fases zeolíticas cristalinas e alterações elementais que podem ocorrer nos produtos respectivamente.

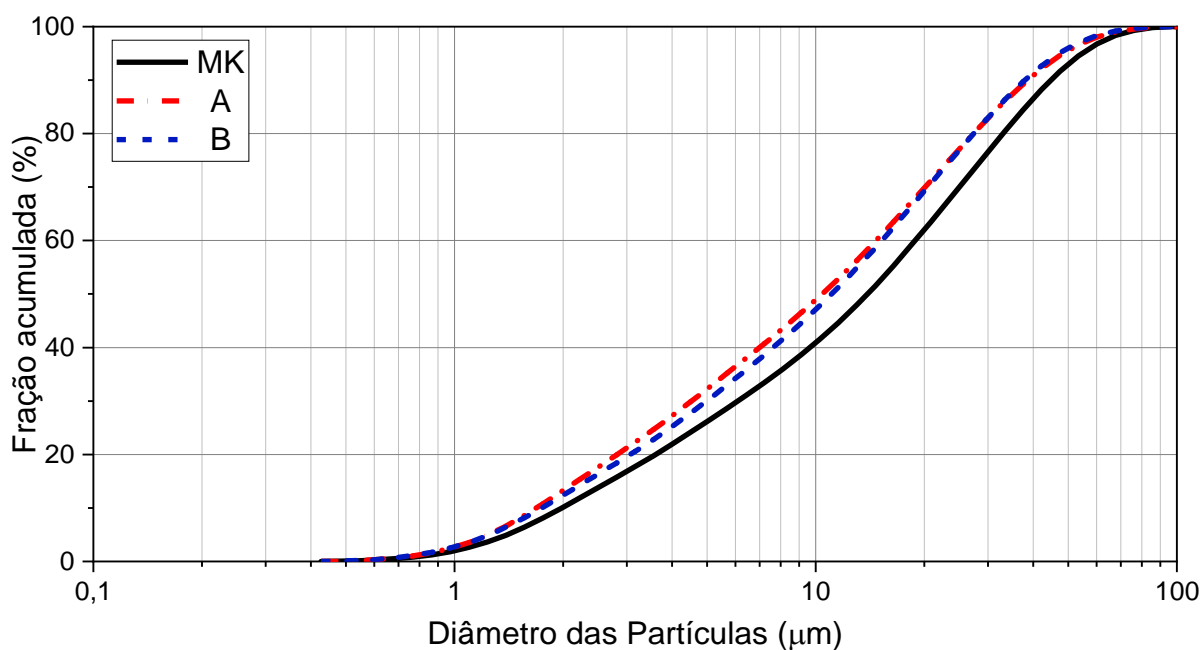
Além da caracterização química foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica por varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Esses procedimentos foram realizados em um microscópio FEG SEM da Tescan, modelo Mira 3 com detectores SE, BSE e microsonda analítica de raio-X Oxford X-Maxn 50. Como as amostras são caracterizadas como cerâmicas, sua secagem em estufa a 80 °C e um recobrimento com uma fina camada de ouro teve de ser realizado para a obtenção de imagens de maneira eficiente. Com esses procedimentos a análise da interface entre pasta de geopolímeros e superfície dos agregados minerais foi possível, podendo verificar sua interação de maneira qualitativa.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARCATERIZAÇÃO INICIAL DOS MATERIAIS

A primeira etapa do trabalho é referente à caracterização físico-química dos materiais utilizados no trabalho. A Figura 23 apresenta a distribuição granulométrica dos precursores, com material beneficiado passante na peneira de abertura de 0,045 mm. Esse processo foi responsável por garantir a uniformidade granulométrica observada na figura em questão. Quanto às composições químicas dos precursores, é de conhecimento que as relações molares entre Si/Al, Na/Al e Na/Si interferem nas propriedades dos geopolímeros, onde se é capaz de prever alguns comportamentos esperados dos produtos a partir da obtenção dessas relações. A Tabela 4 demonstra a massa específica e composição química de cada material utilizado, enquanto a Tabela 5 contém as quantidades de material utilizado para produção de 13 corpos de prova de cada composição MK/agregado e suas relações molares.

Figura 23 – Distribuição granulométrica dos precursores.



Fonte: o autor.

Tabela 4 – Massa específica e composição química por FRX dos materiais utilizados.

MATERIAL		Metacaulim	Agregado A	Agregado B
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )		2,54	2,52	2,688
Composição Química (% da massa)	SiO <sub>2</sub>	51,00	55,90	66,00
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,60	15,00	14,30
	CO <sub>2</sub>	3,82	4,87	5,52
	MgO	0,86	-	-
	K <sub>2</sub> O	3,09	4,14	4,58
	CaO	0,11	4,32	1,26
	TiO <sub>2</sub>	2,09	-	-
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,27	7,64	2,51
	Na <sub>2</sub> O	-	2,99	5,40
	H <sub>2</sub> O	-	-	-
Outros	0,16	5,14	0,43	

Fonte: o autor.

É possível observar na Tabela 4 que o metacaulim é composto majoritariamente por Si e Al, somando mais de 87% de sua composição química, se enquadrando nos requisitos da NBR 15894-1 (ABNT, 2010) <sup>107</sup>. Porém, é possível também identificar algumas impurezas, como o potássio (K<sub>2</sub>O) que ultrapassa o limite de equivalente alcalino igual a 1,5% requerido pela normativa, atingindo um total de Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> = 2,033%.

Esse limite de equivalente alcalino em relação à massa do metacaulim existe pelo fato que o metacaulim comercializado no Brasil é utilizado principalmente como adição pozolânica de alta reatividade em concretos de cimento Portland, onde elevados teores de álcalis Na ou K são condicionantes para a ocorrência de RAS em sua microestrutura <sup>37, 73</sup>. Como o trabalho focou em produzir matrizes geopoliméricas onde a presença desses álcalis na composição química do precursor não é catalisadora de mecanismos de degradação, o elevado teor de equivalente alcalino no metacaulim não se mostrará um problema.

Quanto à composição química dos agregados, percebe-se que ambos também possuem Si e Al majoritariamente. Porém a proporção entre a quantidade de sílica e alumina diferem em relação ao metacaulim, onde a presença de Si é maior e a de Al é menor em ambos. Além disso, também é observado a presença de outros elementos que ultrapassam os apresentados pelo metacaulim, como o C, K, Ca, Fe e Na. Esses elementos compõem as diversas fases minerais que os agregados apresentam, e dentro do escopo do trabalho irão ser consideradas majoritariamente como impurezas do precursor tais quais as quantidades de titânio que o metacaulim apresenta.



Tabela 5 – Quantidade de material utilizado e relações molares dos geopolímeros produzidos.

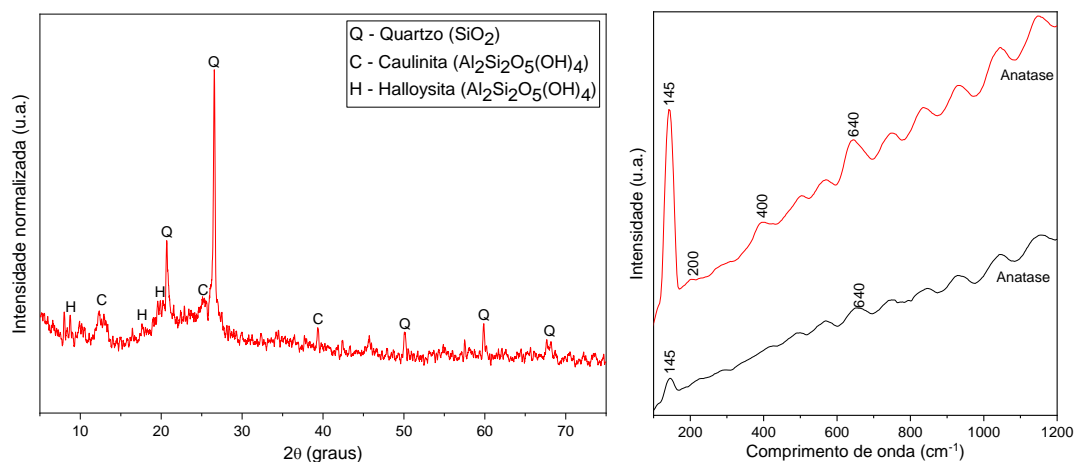
ID	MK (g)	Agregado (g)	NaOH 12M (g)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (g)	Si/Al	Na/Al	Na/Si	relação l/s
MK100%	260,00	0,00	60,13	214,50	1,80	0,82	0,45	0,59
GPA87,5%	227,50	32,27	60,13	214,50	1,96	0,88	0,45	0,59
GPA75%	195,00	64,54	60,13	214,50	2,14	0,96	0,45	0,59
GPA62,5%	162,50	96,81	60,13	214,50	2,36	1,05	0,44	0,59
GPA50%	130,00	129,08	60,13	214,50	2,63	1,16	0,44	0,59
GPB87,5%	227,50	34,39	60,13	214,50	2,00	0,88	0,44	0,59
GPB75%	195,00	68,79	60,13	214,50	2,24	0,96	0,43	0,58
GPB62,5%	162,50	103,18	60,13	214,50	2,52	1,05	0,42	0,58
GPB50%	130,00	137,57	60,13	214,50	2,85	1,16	0,41	0,57

Fonte: o autor

O principal dado que a Tabela 5 apresenta são as relações molares de cada um dos traços de geopolímero produzidos. A relação Si/Al para a composição de 100% de metacaulim é de 1,8 e a cada porcentagem de substituição de MK por agregado esse teor aumenta, atingindo Si/Al = 2,63 para a composição de 50%MK+50%A e Si/Al = 2,85 para a composição de 50%MK+50%B. Isso se deve ao fato que o metacaulim está sendo substituído por materiais que apresentam mais Si e menos Al em suas composições químicas (Tabela 4). Isso também explica o porquê de as relações Na/Al e Na/Si se alterarem com as substituições do metacaulim, tendo em vista a respectiva diminuição e aumento das quantidades totais de Al e Si nos precursores dos geopolímeros.

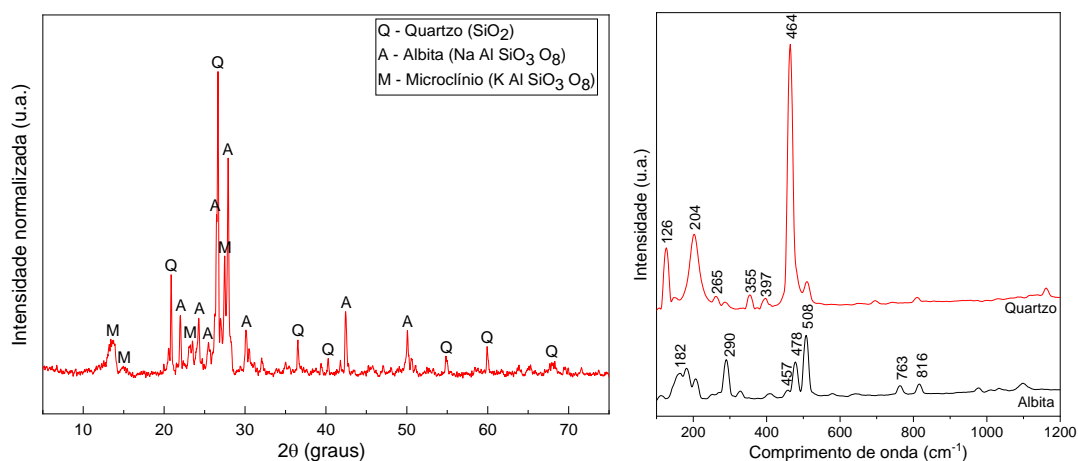
Ao considerar que os agregados pulverizados irão reagir por completo em conjunto com o metacaulim durante a ativação alcalina, com o teor Si/Al que apresentam, matrizes geopoliméricas com propriedades cimentícias serão obtidas <sup>2, 19</sup>. Porém, como os agregados não apresentam o mesmo potencial reativo comparado com o metacaulim, afirmar que eles serão capazes de apresentar o mesmo grau de reação que o metacaulim é uma hipótese equivocada. O principal fator que determina a reatividade dos materiais são suas fases amorfas, o que é um parâmetro de acentuada dificuldade determinar, porém as suas fases cristalinas podem ser definidas. Os espectros de difratograma de raios X e intensidade Raman são apresentados entre a Figura 24 e Figura 26.

Figura 24 – Difratoograma por raios X e espectro Raman do metacaulim.



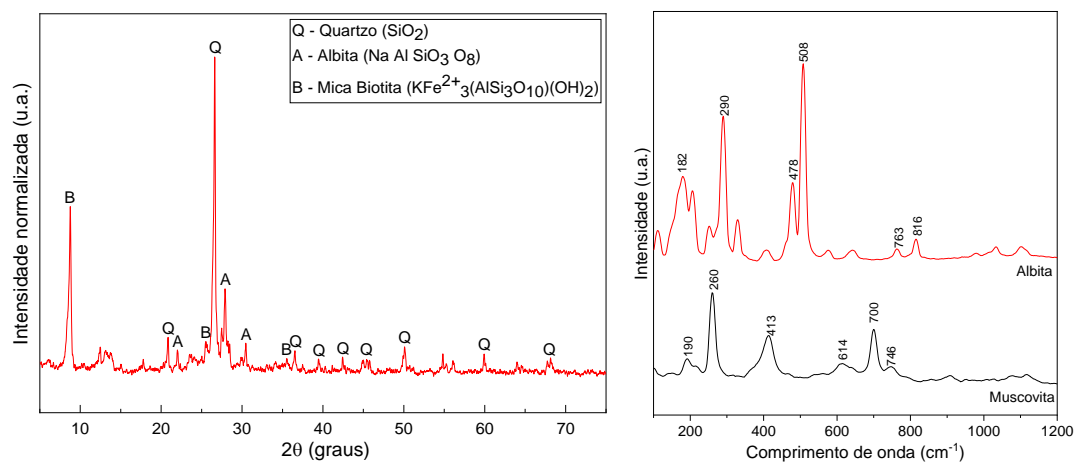
Fonte: o autor.

Figura 25 – Difratoograma por raios X e espectro Raman do agregado A.



Fonte: o autor.

Figura 26 – Difratoograma por raios X e espectro Raman do agregado B.



Fonte: o autor.

Pelos resultados de DRX foi observado que o metacaulim apresenta apenas duas fases cristalinas em sua composição: dois picos relacionados à fase cristalina de quartzo aproximadamente entre  $20^\circ$  e  $30^\circ$ ; e dois picos com acentuado ruído referente à caulinita cristalina entre  $10^\circ$  e  $25^\circ$ . Já na espectroscopia Raman além dessas duas fases, anatase ( $\text{TiO}_2$ ) também foi identificada como uma fase cristalina em sua composição, sendo proveniente das impurezas a base de titânio que esse material pode apresentar

A fase quartzo que o metacaulim apresenta pode ser atribuída às adições filler desse composto para reduzir custos do produto final, enquanto a fase caulinita é ligada a calcinação parcial da matéria prima durante a produção do metacaulim. Isso está ligado aos processos de calcinação adotados pela empresa que disponibilizou o material, onde o metacaulim apresentar essa fase cristalina não é algo considerado fora do comum <sup>103, 181, 182</sup>.

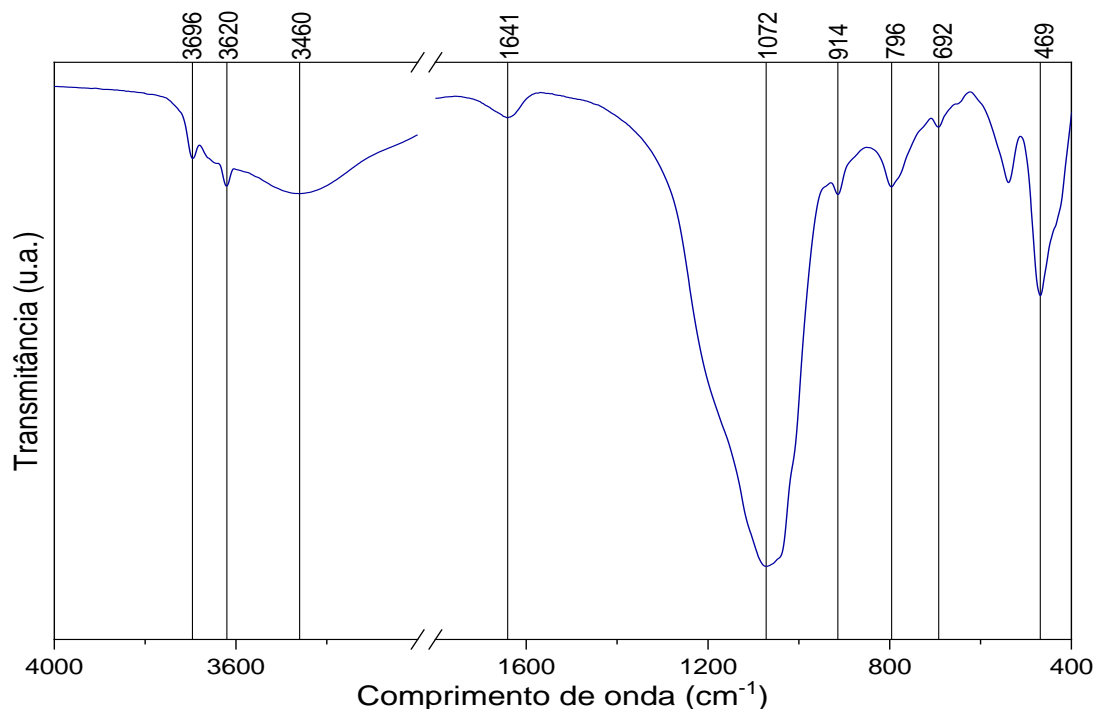
Quanto ao difratograma do agregado A, é possível identificar diversas fases cristalinas ao longo de todo o espectro, sendo elas o principalmente quartzo e a albita, com adição do microclínio, que se confirmam na espectroscopia Raman do material. Já o agregado B apresenta quartzo e albita e filossilicatos, sem a fase microclínio, demonstrando que os agregados apresentam mineralogia semelhante. A difração de raios X identificou mica biotita, enquanto a espectroscopia Raman foi capaz de identificar mica muscovita como fase presente na mineralogia desse material.

De modo geral tanto as difrações de raios X quanto a espectroscopia Raman confirmam que a composição mineral dos agregados apresenta tectossilicatos e filossilicatos, onde as duas técnicas trabalharam em conjunto para definir os compostos cristalinos que esses agregados possuem. Porém, ressalta-se que menos picos de fases cristalinas foram identificadas nos difratogramas para o agregado B, o que correlacionando isso com dados de pesquisas anteriores indica que este material não possui estrutura molecular tão ordenada quanto o agregado A. Na Figura 27 apresenta-se os espectros de infravermelho d o metacaulim.

Cada pico em comprimento de onda representa a vibração característica de uma ligação química específica, onde a transmitância do raio de infravermelho diminui quando a ligação é capaz de absorver aquele respectivo comprimento de onda. No espectro de metacaulim os picos entre  $3400\text{-cm}^{-1}$  e  $3800\text{-cm}^{-1}$  representam a presença de moléculas de água e hidroxilas, o que está ligado a um processo de calcinação parcial desse material durante sua produção <sup>183</sup>. O pico próximo a

1640~cm<sup>-1</sup> também é característico das ligações H-O-H da água, confirmando a calcinação parcial desse material <sup>97</sup>. A princípio isso pode parecer uma característica inadequada desse material, entretanto é comum o metacaulim não ser completamente calcinado e apresentar alumínio com número de coordenação entre IV e VI após o tratamento térmico <sup>103, 182</sup>.

Figura 27 – Espectro de infravermelho do metacaulim.



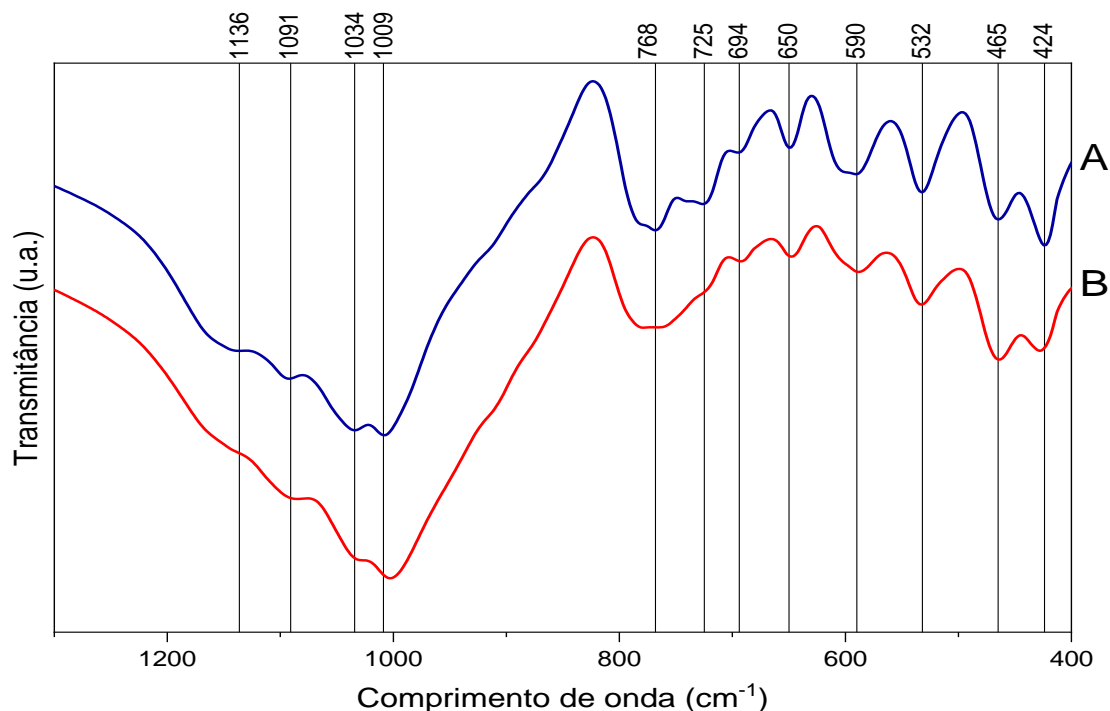
Fonte: o autor.

A região que varia entre 1200~cm<sup>-1</sup> e 400~cm<sup>-1</sup> nesse material são característicos de fases minerais de aluminossilicatos, que apresentam as ligações T-O-T (T = Al ou Si) como principal constituinte de sua estrutura molecular <sup>93, 127</sup>. O pico mais evidente entre essa região para o metacaulim é em 1070~cm<sup>-1</sup>, normalmente atribuído a ligações do tipo Si-O-T amorfo <sup>182</sup>. Porém esse pico se mostra com uma largura considerável, que engloba posições alternativas pertinentes a outras ligações de silicatos nessa área, como o pico característico de 1120~cm<sup>-1</sup> de ligações Si-O-Si cristalino e o pico de 980~cm<sup>-1</sup> de ligações Si-O-T com alongamento assimétrico <sup>19, 182</sup>. Si-O-Si seria equivalente SiO<sub>2</sub> amorfo, enquanto que Si-O-T pode referir-se a ligação entre um tetraedro de Si com um tetraedro de alumínio, ambas estruturas presentes no metacaulim, indicando que o pico em 1070~cm<sup>-1</sup> provavelmente se dá pela sobreposição dessas fases <sup>87</sup>.

O pico presente a  $910\text{-cm}^{-1}$  é comumente atribuído a vibrações de alumínio em coordenação octaédrica ligado a moléculas de hidroxila (Al(VI)-OH) <sup>151</sup>. Kenne Dikko *et al.* (2015) <sup>181</sup> comentam que o pico próximo a  $800\text{-cm}^{-1}$  é também ligado a essa ligação entre o alumínio octaédrico com moléculas de água e Biel *et al.* (2020) <sup>3</sup> ditam que o pico em  $690\text{-cm}^{-1}$  representa a ligação de Al(VI)-O, sendo novamente indícios que demonstram a calcinação parcial do material. Já o pico em  $470\text{-cm}^{-1}$  presente no metacaulim indica ligações do tipo Si-O-Si ou Si-O-Al com alteração angular no eixo da ligação química, o que pode indicar o quão desordenada a estrutura molecular desse material se apresenta <sup>97, 182</sup>.

Passando para os espectros de infravermelho referentes aos agregados A e B na Figura 28, é possível identificar algumas diferenças em relação ao espectro de metacaulim. De modo geral a intensidade dos picos é consideravelmente mais acentuada para esses materiais e se mostram presentes em maior quantidade que no metacaulim. Outro grande diferencial é que os picos referentes a aluminossilicatos entre  $900\text{-cm}^{-1}$  e  $1200\text{-cm}^{-1}$  que estavam sobrepostos no metacaulim se mostram com maior resolução, provavelmente pelo fato desses materiais apresentarem estrutura molecular mais ordenada.

Figura 28 – Espectro de infravermelho do agregado A.



Fonte: o autor.

Ressalta-se, entretanto, que no espectro do agregado B o pico próximo a  $1120\text{-cm}^{-1}$  que representa fases cristalinas de ligações Si-O-Si <sup>87</sup> não se mostra presente como no espectro do agregado A. Esse fenômeno pode ser entendido como a desordem da configuração molecular da sílica presente no agregado B, apresentando fases de quartzo amorfo em sua composição. Com base no potencial reativo desse agregado para a RAS (Figura 21) é compreensível a presença de sílica amorfa em sua mineralogia.

Outro ponto a ser ressaltado é a falta dos picos próximo às posições de  $910\text{-cm}^{-1}$  e  $800\text{-cm}^{-1}$  referentes às ligações de alumínio octaédrico com hidroxila e oxigênio características de filossilicatos <sup>3, 151, 181</sup> no espectro do agregado B. Tanto as difrações de raios X quanto espectroscopia Raman indicaram a presença de filossilicatos na forma de mica biotita e muscovita nesse agregado (Figura 26), o que deveria também ser indicado no espectro de infravermelho do agregado B. O que pode justificar tal comportamento é a quantidade dessas fases minerais ser muito pequena em relação às demais, tendo sido ofuscada durante a espectroscopia de infravermelho.

Ainda sobre as diferenças entre os espectros de infravermelho do metacaulim em relação aos agregados, é possível verificar que os picos de maior intensidade nos agregados estão nas posições entre  $1000\text{-}1030\text{-cm}^{-1}$  característicos de alumínio tetraédrico <sup>22</sup>. Sem dúvidas a prominência desses picos é referente à presença de feldspatos alcalinos nos agregados, que possuem alumínio tetraédrico na sua composição mineralógica <sup>106, 114</sup>.

## 4.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-MECÂNICAS

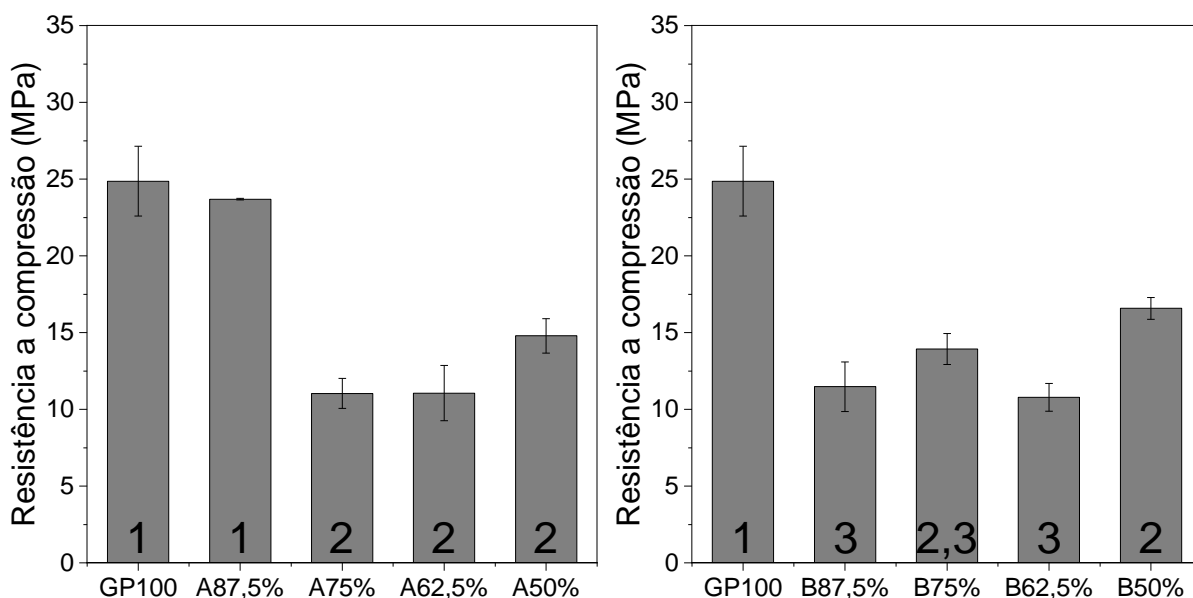
### 4.2.1 Resistências mecânicas dos produtos

Com os corpos de prova moldados e rompidos nas idades propostas os dados puderam ser tratados e analisados estatisticamente. O método de Tukey, para análise em pares das médias de cada composição foi utilizado para verificar a respectivas disparidades estatísticas, e a análise de variabilidade mínima é representada pelos números presentes nas barras de cada gráfico. As médias que apresentam o mesmo número não demonstraram variabilidade mínima entre si, enquanto que as que

apresentam 2 números separados por “,” possuem médias que não possuem variabilidade mínima entre as demais médias com os índices listados.

Cada conjunto de dados foi analisado entre o traço de referência apenas de metacaulim com cada composição de substituição para cada agregado isoladamente. Os primeiros gráficos apresentados na Figura 29 são referentes às resistências à compressão de amostras com 7 dias de cura a 60 °C.

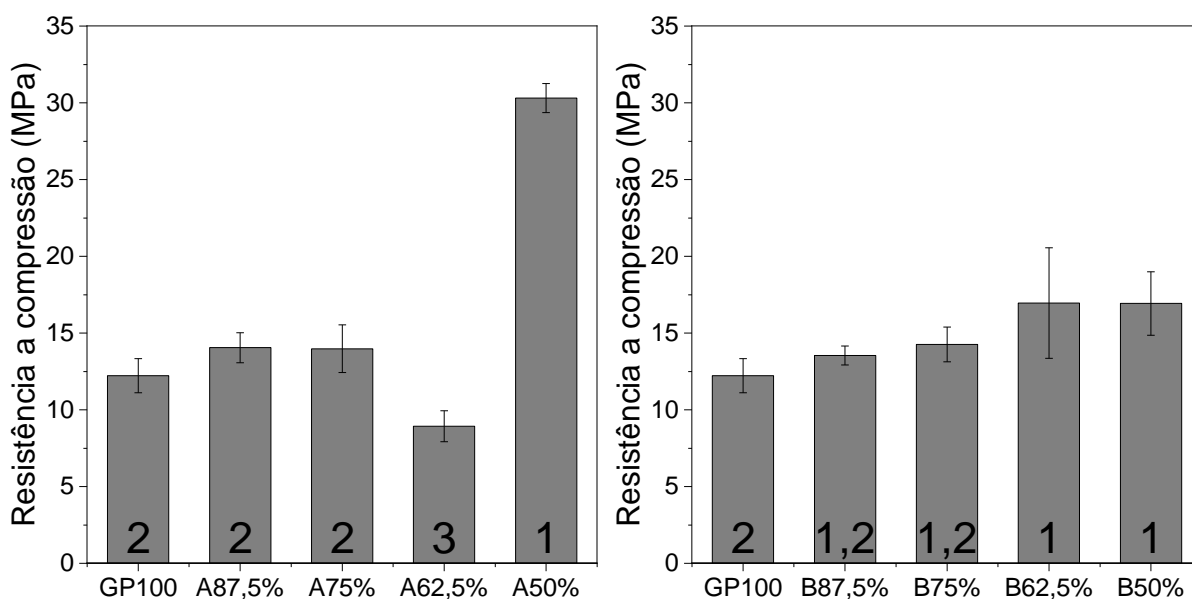
Figura 29 – Resistências a compressão de geopolímeros com 7 dias de cura a 60 °C.



Fonte: o autor.

Já na primeira série de dados é capaz de observar o efeito da substituição do metacaulim nas propriedades mecânicas dos geopolímeros, onde para ambos os agregados, substituições acima de 12,5% do volume de metacaulim foram responsáveis por reduzir a resistência a compressão das amostras. Porém, nessa idade e temperatura de cura, é observado pelo método de Tukey que a redução de resistência mecânica não é gradual com cada substituição, pois as médias das resistências das composições de 75%, 62,5% e 50% não apresentam variabilidade estatística. Ressalta-se também que esse não é um padrão que será observado nas diferentes idades e temperaturas de cura, indicando que a cura de geopolímeros é muito sensível a esses parâmetros, como observado na Figura 30.

Figura 30 – Resistências a compressão de geopolímeros com 28 dias de cura a 60 °C.



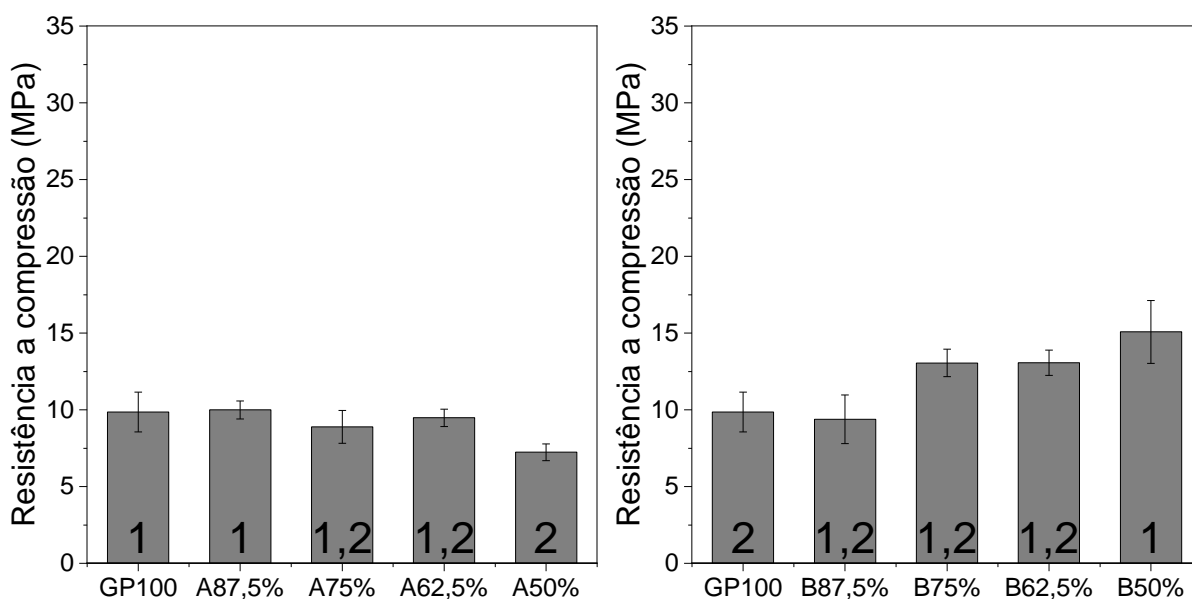
Fonte: o autor.

Primeiramente, deve-se destacar o fato de que as composições de referência com 28 dias (Figura 30) de cura apresentaram médias consideravelmente inferiores que as amostras com 7 dias de cura nessa temperatura (Figura 29). Um comportamento contrário a esse será também observado nas amostras com cura a 80 °C (Figura 31 e Figura 32), onde em idades de 28 dias as resistências das composições de referência demonstraram incrementos nos valores de suas médias. A variação das condições de cura se mostrou então como um fator de extrema importância nos mecanismos de ganho de resistência em geopolímeros de metacaulim, alterando consideravelmente no desempenho mecânico dos produtos.

Para a idade de 28 dias e temperatura de cura de 60 °C as maiores resistências à compressão obtidas são para as composições em que o metacaulim é substituído em maior volume, que demonstrou as maiores resistências a compressão entre todas as séries de dados. Novamente é visível o impacto da substituição do metacaulim por agregados nessa propriedade, porém ao contrário do observado para as amostras com 7 dias de cura, com 28 dias de cura houve incremento nas resistências. Isso indica que a utilização desses materiais como precursores é sim possível, porém estudos mais aprofundados quanto a esses parâmetros de cura devem ser realizados afim de otimizar as propriedades mecânicas. Isso pode ser observado também nas amostras com 7 dias de cura a 80 °C da Figura 31.



Figura 31 – Resistências a compressão de geopolímeros com 7 dias de cura a 80 °C.

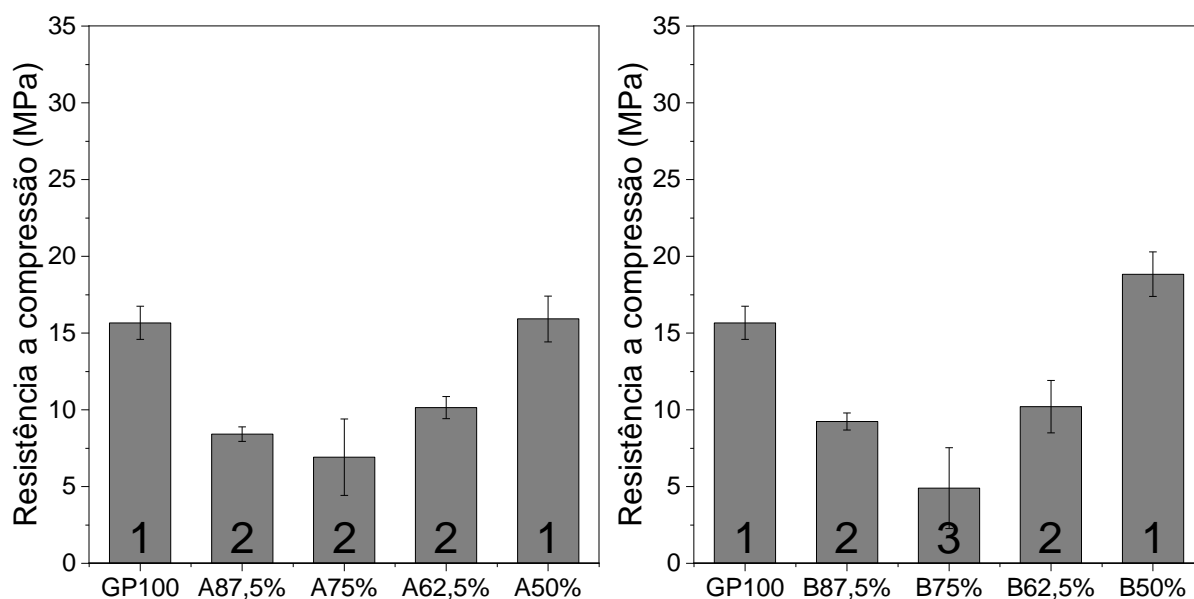


Fonte: o autor.

O comportamento observado na Figura 31 reforça ainda mais a possibilidade da utilização de agregados minerais como precursores de geopolímeros, ainda que nessa idade e temperatura de cura o agregado A tenha sido responsável por reduzir as resistências mecânicas das composições que o utiliza. É de acentuada complexidade propor alguma hipótese para justificar a falta de um padrão para as resistências a compressão que concilie a presença e tipo de agregado, a idade e temperatura de cura dessas amostras. Ainda assim, o fenômeno testemunhado reforça a necessidade de realizar diversos testes com os materiais que serão utilizados para produção de geopolímeros compostos de metacaulim e agregados minerais, para otimização das suas propriedades mecânicas.

Para finalizar a análise de resistências à compressão dos geopolímeros, a Figura 32 apresenta os resultados obtidos para as amostras com 28 dias de cura a 80 °C. Entre todas as séries de dados de resistência à compressão, as amostras com 28 dias de cura com 80 °C foram as únicas que apresentaram um padrão bem definido quanto as porcentagens de substituição de metacaulim entre si. As composições intermediárias de 87,5%, 75% e 62,5% apresentaram redução de resistência à compressão, enquanto com 50% de substituição de metacaulim ambos os agregados foram capazes de proporcionar matrizes com resistências similares à composição de referência.

Figura 32 – Resistências a compressão de geopolímeros com 28 dias de cura a 80 °C.

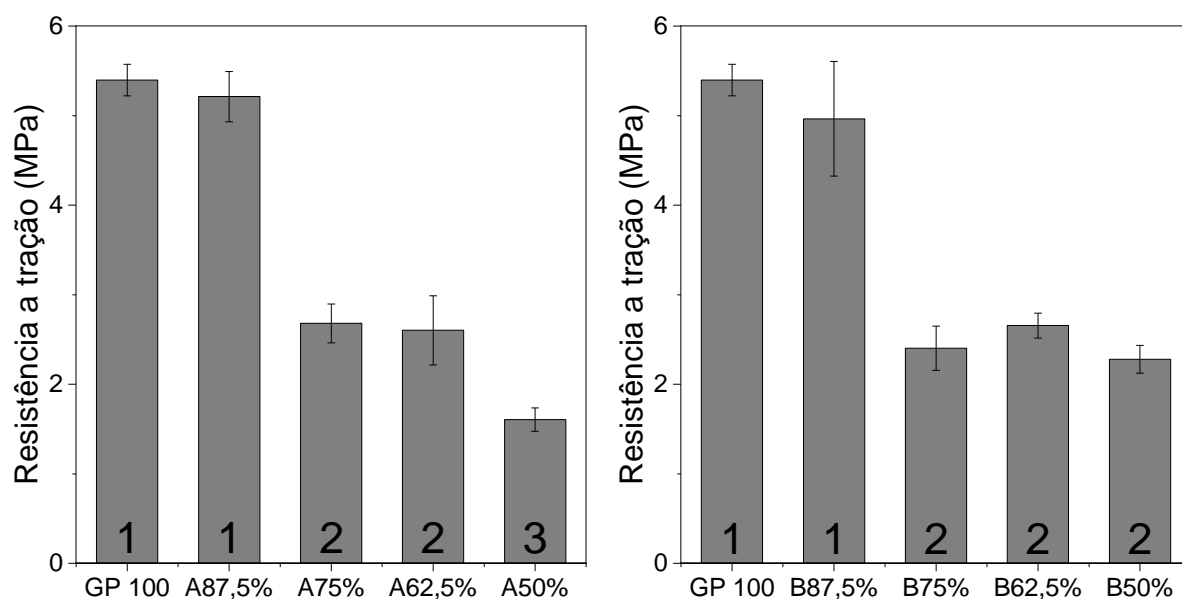


Fonte: o autor.

O que pode ser destacado de modo geral nos dados de resistência a compressão das amostras é que estes resultados não demonstram alguma relação que considere o conjunto de variáveis utilizados, sendo eles a porcentagem de substituição de metacaulim por agregados, o tipo de agregado, a idade e a temperatura de cura. Em parte, isso deve ser atribuído ao comportamento das composições de referência, que ao serem curadas sob diferentes condições apresentaram diferentes médias entre si. Em complemento, a substituição dele por agregados minerais deve ter sido o fator de maior interferência nessa propriedade, pois definir quanto de silício e alumínio dos agregados foi utilizado durante as reações de geopolimerização não é uma tarefa facilmente realizável.

Passando para as resistências a tração de cada um das amostras, um comportamento semelhante é observado. Não é possível correlacionar as variáveis utilizadas para produção dos corpos de prova com as respostas obtidas, onde cada série de dados de resistência à tração demonstra consideráveis mudanças em relação entre si dependendo da idade e temperatura de cura e a sua respectiva série de dados de resistência a compressão, como demonstrado já na Figura 33.

Figura 33 – Resistências a tração de geopolímeros com 7 dias de cura a 60 °C.

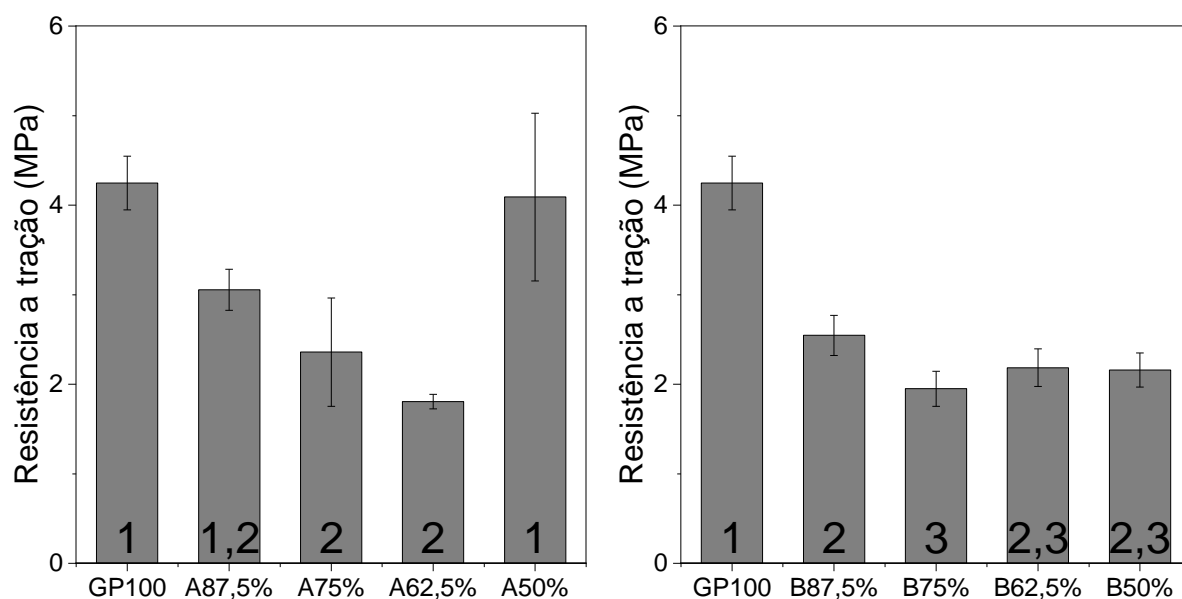


Fonte: o autor.

Apesar da separação em grupos pelo método de Tukey ter verificado a variabilidade entre as médias das resistências à tração de maneira diferente que as médias de resistência à compressão, de modo geral o comportamento apresentado para essa série de dados é semelhante para as duas propriedades. Nas condições de cura das amostras da Figura 33, a partir de substituições de metacaulim em quantidades superiores de 25% do seu volume há redução de suas resistências, porém as médias apresentam certo nível de constância, com exceção da composição de 50% de agregado A que apresentou diferença mínima significativa com as duas composições que a antecedem. Já para 28 dias de cura não foi observado tamanha similaridade quando comparando os dados de resistência a compressão como a Figura 34 apresenta.

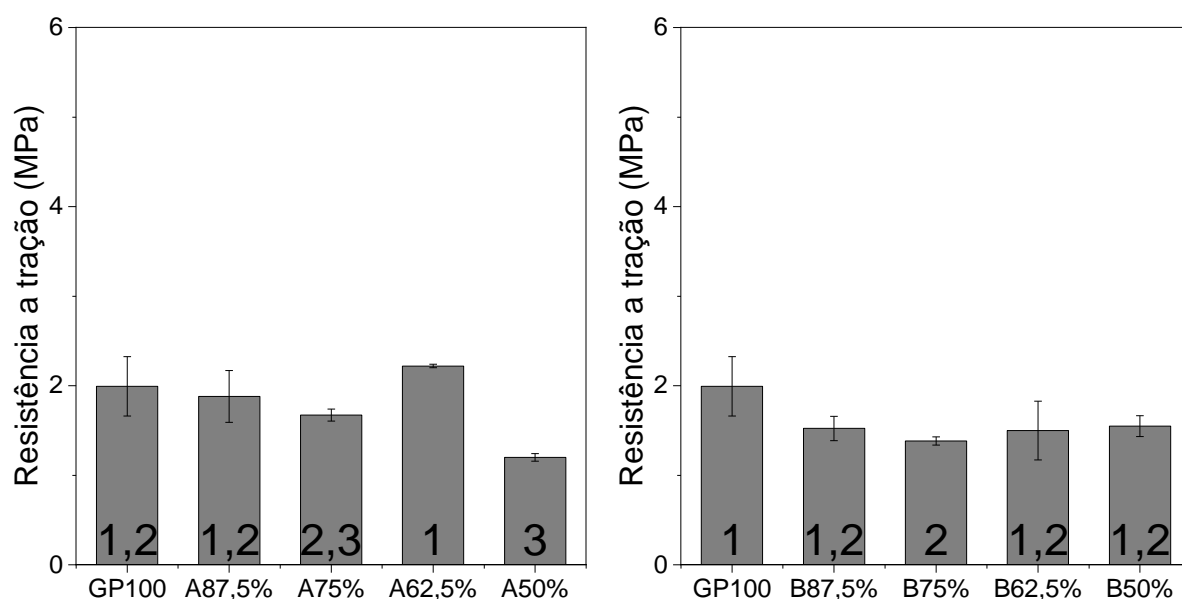
Nessas condições de cura, ambas as séries de dados apresentaram diferenças consideráveis em relação às suas respectivas séries de dados de resistência à compressão, indicando que as composições de geopolímero que apresentam as maiores resistências à compressão não necessariamente apresentarão as maiores resistências à tração. Esse comportamento também será observado na Figura 35.

Figura 34 – Resistências a tração de geopolímeros com 28 dias de cura a 60 °C.



Fonte: o autor.

Figura 35 – Resistências a tração de geopolímeros com 7 dias de cura a 80 °C.

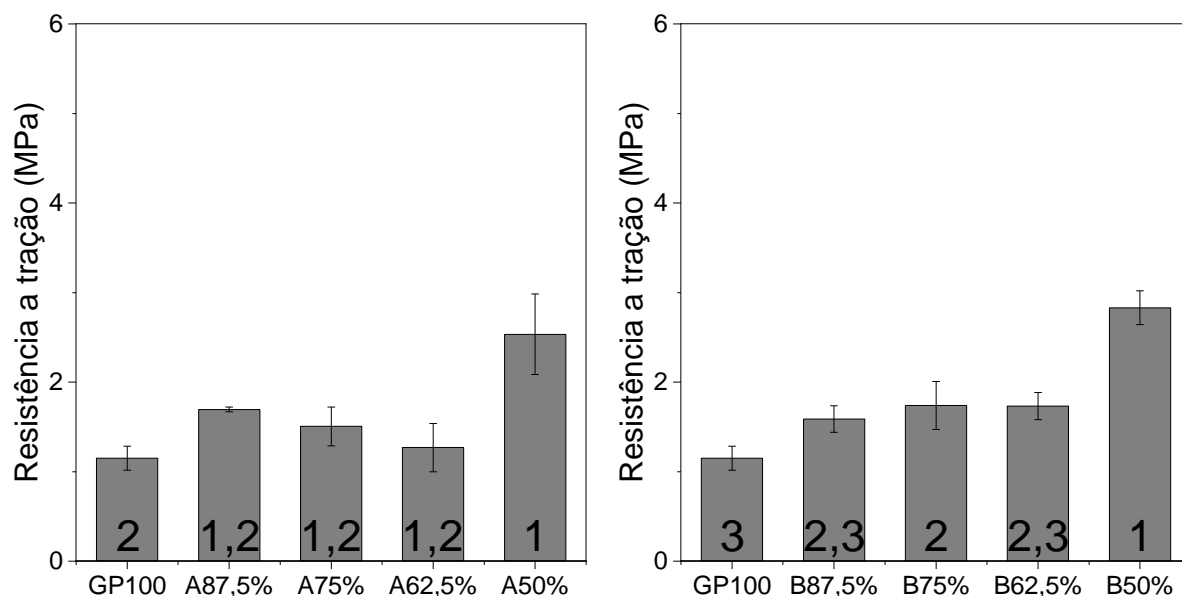


Fonte: o autor.

As composições do agregado A com 7 dias de cura a 80 °C apresentaram resistências a tração com um comportamento estatístico semelhante à mesma situação de cura em relação as resistências a compressão (Figura 31). Porém no caso do agregado B ocorre o contrário, onde as maiores substituições de metacaulim proporcionaram matrizes com maiores resistências a compressão, porém com redução de resistência à tração. Já para as amostras com 28 dias de cura nessa

temperatura, ambos os agregados apresentaram diferenças consideráveis nas separações de grupo das médias pelo teste de Tukey em relação às separações de resistência a compressão, como demonstrado na Figura 36.

Figura 36 – Resistências a tração de geopolímeros com 28 dias de cura a 80 °C.



Fonte: o autor.

A principal diferença dessa série de dados de resistência à tração com as de compressão é a composição de referência ter deixado de possuir as maiores médias da série, apresentando resistências à tração menores que as demais composições. As composições de 50% de substituição de agregado ainda são as que apresentam as maiores médias de resistência para essa idade e temperatura de cura, conforme o apresentado na Figura 32 referente a resistência à compressão dessa série de amostras. A Tabela 6 apresenta uma relação em porcentagem da resistência à tração das composições comparadas com a resistência à compressão para verificar a disparidade que apresentaram entre si.

Tabela 6 – Relação entre as resistências a tração e compressão das composições de geopolímero.

ID	Relação entre Res. Tração/Res. Compressão					
	7D 60°C	28D 60°C	7D 80°C	28D 80°C	SD	SD/média
GP100	21,70%	34,75%	20,21%	7,34%	11,21%	53,37%
A87,5%	22,00%	21,74%	18,82%	20,11%	1,49%	7,21%
A75%	24,27%	16,87%	18,81%	21,75%	3,26%	15,95%
A62,5%	23,54%	20,22%	23,42%	12,51%	5,17%	25,97%
A50%	10,85%	13,50%	16,58%	15,92%	2,60%	18,31%
B87,5%	43,26%	18,81%	16,23%	17,18%	12,97%	54,33%
B75%	17,24%	13,67%	10,59%	35,54%	11,19%	58,10%
B62,5%	24,63%	12,88%	11,49%	16,95%	5,90%	35,80%
B50%	13,75%	12,76%	10,27%	15,03%	2,01%	15,54%

Fonte: o autor.

Na Tabela 6 é possível observar que diversas composições apresentaram divergências entre as suas respectivas resistências à tração em relação a resistência à compressão ao variar a temperatura de cura e idade. As composições que apresentaram as maiores disparidades dessa relação são a de referência, a de 87,5% e 75% com agregado B em ordem crescente. Isso indica principalmente a sensibilidade de materiais geopoliméricos aos parâmetros escolhidos para sua cura, onde a resistência mecânica resultante apresentará acentuada variação.

Porém, à medida que o metacaulim é substituído por agregado a diferença relativa entre a resistência à tração e à compressão diminuiu, principalmente para as composições com o agregado A. O agregado B aparentemente não foi capaz de reduzir essa variação, onde suas composições demonstraram elevada disparidade entre as resistências e entre as diferentes condições de cura.

É de conhecimento que matrizes geopoliméricas apresentam alta sensibilidade ao método de cura, pois estas interferem diretamente nas propriedades mecânicas dos produtos<sup>151, 152</sup>. Ao modificar a temperatura e idade de exposição à cura das amostras de referência, a relação entre as resistências mecânicas analisadas teoricamente não se mostraria constante devido esse conceito. Isso justifica a elevada variabilidade entre as resistências para as diferentes situações de cura dessas amostras.

Ao introduzir o agregado A na mistura, que não apresenta elevado potencial reativo para a reação álcali-sílica comparado com o agregado B, a matriz obtida tende a reduzir a variabilidade entre as suas propriedades mecânicas. Isso deve estar relacionado ao baixo potencial químico que possui comparado com o metacaulim,

onde as misturas feitas utilizando os dois materiais não se mostram mais tão sensíveis a variações nos parâmetros de cura ao qual são expostas.

Ainda assim, algumas dessas composições utilizando o agregado A são capazes de apresentar elevadas resistências mecânicas, como por exemplo a composição A50% com 28 dias de cura (Figura 30), que podem ser justificadas pela forte interação entre a fase geopolímero e a superfície das partículas de agregado. Por apresentar baixo potencial químico, esse agregado não contribuirá com partículas de material que possam realizar o processo de ativação alcalina em abundância, porém as demais partículas poderão servir como núcleos de condensação para o material geopolimérico proveniente do metacaulim no meio alcalino. Kai e Dai (2021)<sup>85</sup> indicam que essa interação é composta por ligações químicas do tipo iônica e covalente, a e matriz desenvolvida ainda é capaz de apresentar elevadas resistências mecânicas.

Já ao introduzir o agregado B, que é potencialmente deletério para a reação álcali-sílica, a redução da variabilidade entre as propriedades mecânicas não foi a mesma que a observada pelo agregado A. Ainda assim foi possível observar composições com o agregado B que apresentam resistências mecânicas consideráveis, como a composição B50% com 28 dias de cura a 80 °C por exemplo.

Já é bem estabelecido que em temperaturas elevadas os mecanismos da RAS são catalisados em matrizes alcalinas, acelerando o processo de dissolução das partículas de agregado<sup>37, 44</sup>. E por ser mais reativo que o outro agregado, as misturas com esse material ainda tendem a apresentar um maior potencial químico que as demais e aparentemente a sensibilidade às variações no tempo e temperatura de cura se tornam semelhantes às composições de referência apenas com metacaulim.

Apesar disso, ambos agregados ainda apresentarão partículas cristalinas, as quais provavelmente servirão como núcleos de condensação para a fase de geopolímero através dos mesmos mecanismos propostos por Kai e Dai (2021)<sup>85</sup>. Ao levar isso em consideração, é possível definir que o desempenho mecânico observado pelas matrizes que utilizam de agregados minerais como precursores é resultado de uma interação mista entre geopolímero de metacaulim, geopolímero produzido de agregados e o efeito que as partículas cristalinas que eles possuem em meio a matriz.

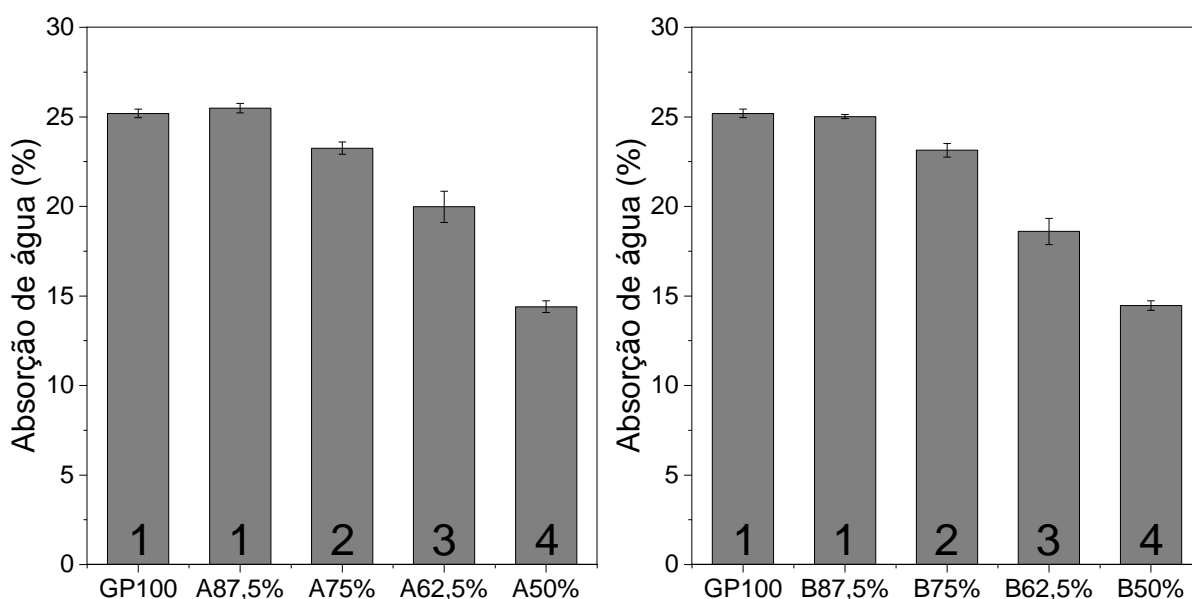
Infelizmente, definir o grau de contribuição das partículas de agregado na matriz de geopolímero demonstra uma dificuldade acentuada de ser realizada, pois até mesmo o metacaulim pode não reagir completamente durante as reações de

geopolimerização <sup>48</sup>. De certo modo isso demonstra que ambos os agregados podem ser utilizados como precursores, onde a principal dificuldade a ser vencida é definir com maior assertividade os parâmetros de cura ao qual serão submetidos.

#### 4.2.2 Absorção de água por imersão das amostras

A seguir serão discutidos os dados referentes as absorções de água dos geopolímeros produzidos. Novamente o teste de Tukey foi utilizado para verificação da variabilidade entre as médias em cada grupo, com adição de regressão multivariada para verificação da influência de cada variável nessa propriedade das amostras. O método de regressão não foi possível de se utilizar nos dados referentes a resistências mecânicas pois apresentaram elevada variabilidade entre cada idade e temperatura de cura, o que não é o observado nos dados de absorção de água a partir das Figura 37 até a Figura 40.

Figura 37 – Absorção de água por imersão de geopolímeros com 7 dias de cura a 60 °C.



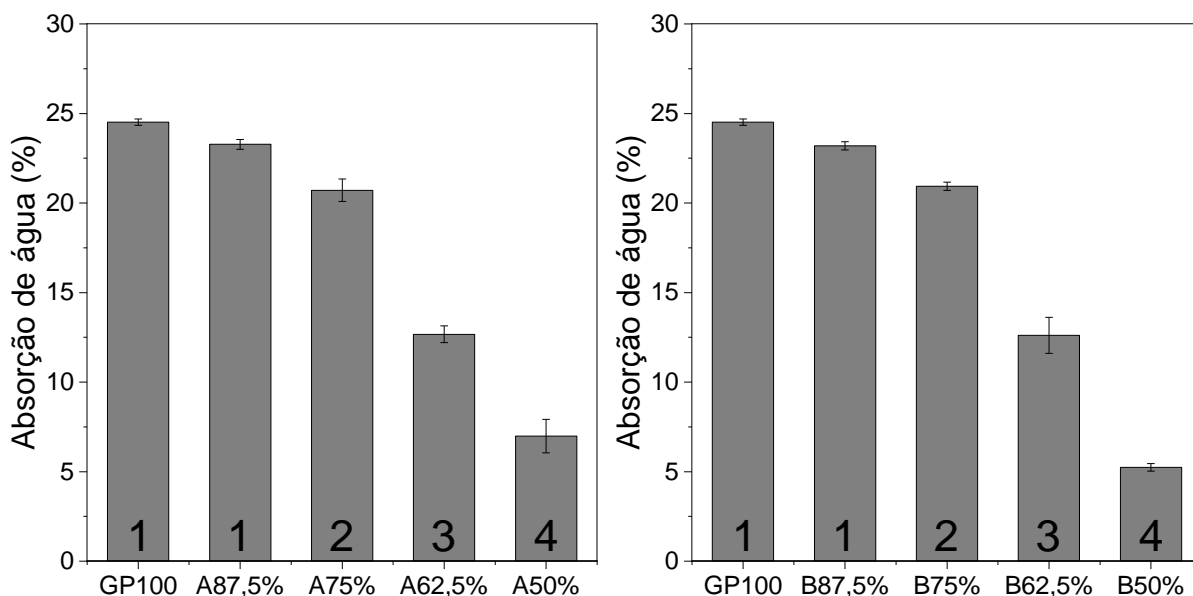
Fonte: o autor.

As Figura 37 e Figura 38 apresentaram as absorções das amostras com 7 e 28 dias com cura a 60 °C, onde as médias apresentaram diferença mínima significativa entre as mesmas composições independentemente do agregado, ressaltando-se que a composição de referência e 87,5% não demonstraram tal variação. Esse comportamento é novamente observado para as amostras com cura a 80 °C (Figura



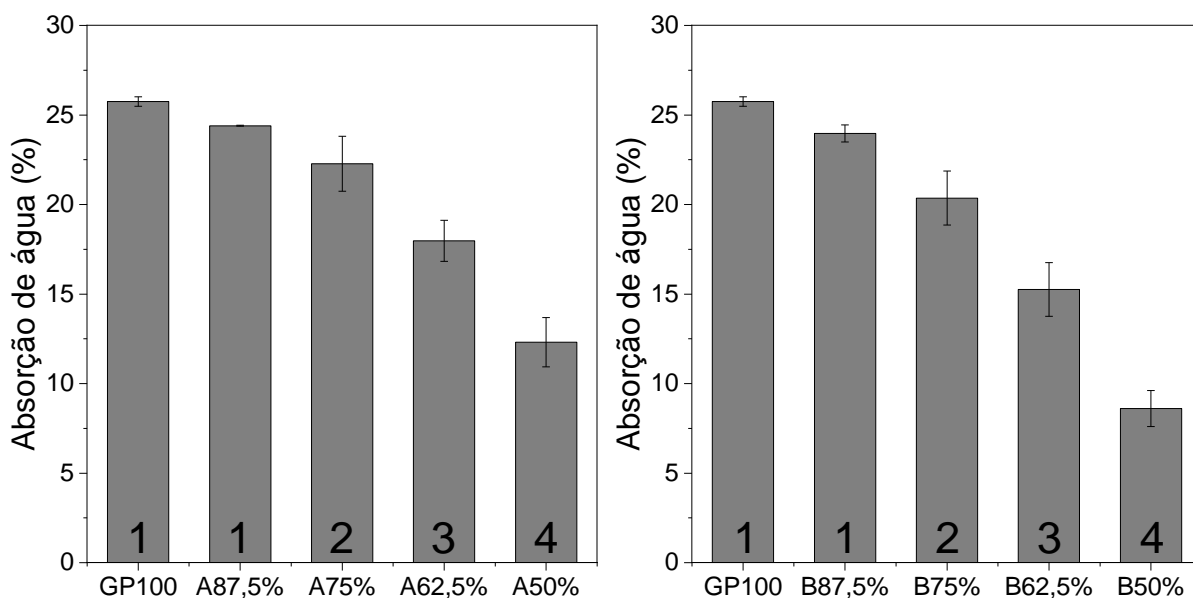
39). Porém, as amostras com 28 dias de cura nessa temperatura (Figura 40) foram as únicas a apresentar diferenças mínimas significativas entre a composição de referência e de A87,5%.

Figura 38 – Absorção de água por imersão de geopolímeros com 28 dias de cura a 60 °C.



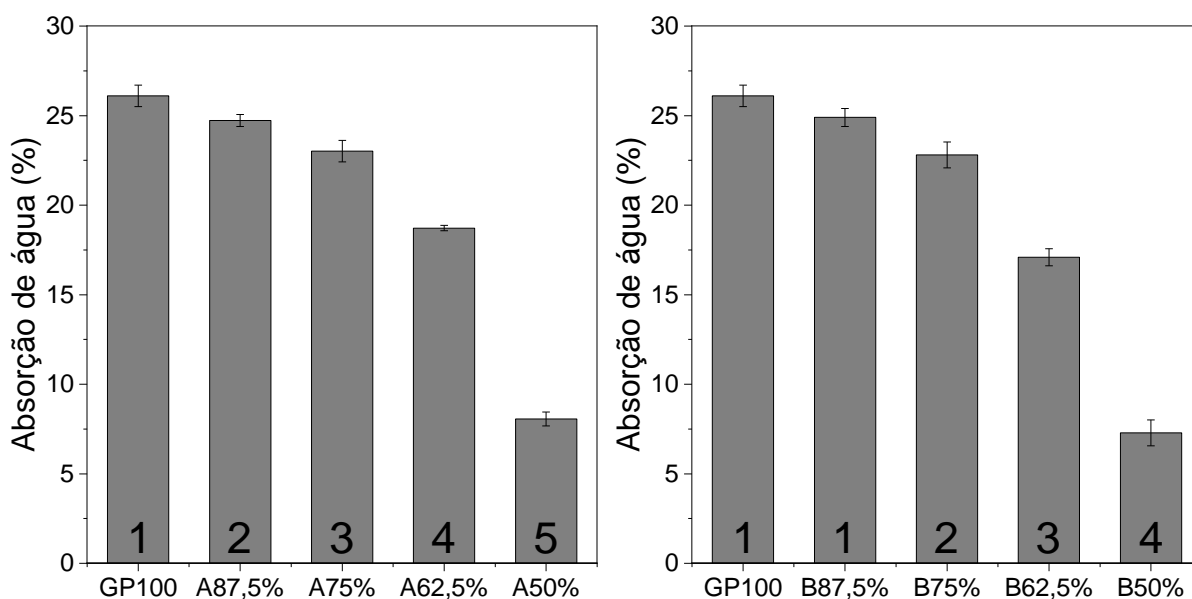
Fonte: o autor.

Figura 39 – Absorção de água por imersão de geopolímeros com 7 dias de cura a 80 °C.



Fonte: o autor.

Figura 40 – Absorção de água por imersão de geopolímeros com 28 dias de cura a 80 °C.



Fonte: o autor.

De modo geral é observada a capacidade dos agregados em reduzir a absorção de água nas matrizes geopoliméricas, pois quanto maior a quantidade de agregado menores absorções foram verificadas nesses produtos. A absorção de água em matrizes cimentícias pode ser considerada como uma medida indireta da quantidade de poros capilares que elas apresentam. Como a presença de agregados nos geopolímeros garantiu a redução de absorção em todas as composições, é certo afirmar que a quantidade de poros capilares dessas matrizes também reduziu.

Os mecanismos de consolidação de geopolímeros provocam a presença desses poros capilares devido as quantidades de água que deixam a matriz durante as reações de condensação<sup>155, 165, 166</sup>. Quanto mais rápido as reações ocorrem, maiores quantidades de água deixam a matriz induzindo elevadas quantidades de poros capilares. Quando o metacaulim é substituído pelos agregados, a velocidade da reação de geopolimerização diminui devido ao menor potencial químico que esses materiais apresentam.

Desse modo, a água que deixa a matriz durante as reações de geopolimerização também reduz sua velocidade<sup>22, 184</sup>. A presença dos capilares é aumentada quando a consolidação da matriz ocorre em pouco tempo, pois com a condensação do material que dissolve durante a ativação alcalina a água liberada rapidamente deve ocupar um espaço em meio a microestrutura, e conseqüentemente

evaporar. Ao reduzir a velocidade de condensação, a água é liberada em menores quantidades não sendo evidenciada a formação de poros capilares tão acentuada.

Entretanto, ao considerar que a partícula isolada de metacaulim em meio ao ativador ainda reagirá na mesma velocidade independente da composição em que se encontra, o produto geopolimérico proveniente de sua dissolução provavelmente se consolidará na mesma velocidade. O resultado em um cenário preliminar é então uma matriz de produto geopolimérico sendo formada, e como a cada composição de maior substituição de metacaulim sua quantidade em meio a mistura diminui, esse “esqueleto” formado reduz de volume, sendo preenchido por partículas de agregado.

Desse modo, como menores quantidades de metacaulim estão efetivamente consolidando, quantidades menores de água deixam a matriz, não sendo necessária a formação de poros capilares em grandes quantidades para que essa água seja expelida do produto. Esses conceitos justificam o comportamento observado nos resultados de absorção de água, onde ambos agregados não possuem o mesmo potencial químico que o metacaulim, e conseqüentemente diminuem a velocidade de consolidação do material por se comportarem como materiais *filler* nos primeiros momentos das reações.

E nesse ponto a influência das partículas reativas de agregado tem seu lugar, pois considerando que menores quantidades de água são liberadas pela matriz durante a consolidação do metacaulim, a solução de poros ainda possui água e alcalinidade para dissolvê-las. Os agregados possuem potencial químico muito menor que o metacaulim, e seus mecanismos de dissolução são conseqüentemente mais lentos, mas ainda ocorrem em meio a matriz. Os produtos de sua dissolução possuem mobilidade na solução de poros e podem atingir os vazios que a estrutura de geopolímero de metacaulim produziu, preenchendo-os e diminuindo então a quantidade total de poros capilares.

A redução de absorção de água, ou de poros capilares nas matrizes pode ser observado como uma ótima vantagem do ponto de vista de durabilidade dessas matrizes, tendo em vista que agentes externos podem proporcionar a degradação de matrizes geopoliméricas, como a carbonatação<sup>90, 115</sup>. Logo, para esta finalidade a utilização de agregados minerais como precursores é recomendada, justamente por esse refinamento na estrutura de poros que lhes foi proporcionada.

E dando continuidade às análises, a regressão multivariada pode ser realizada nesse conjunto de dados de absorção de água, por apresentarem

comportamento uniformes em todas as composições, idades e temperaturas de cura. O método visa verificar qual a influência de cada uma das variáveis, sendo elas a relação entre metacaulim e agregados, idade e temperatura de cura na resposta estudada, neste caso a absorção de água por imersão.

A regressão foi realizada utilizando o modelo de mistura em conjunto com variáveis externas, onde a mistura seria com base nas quantidades de metacaulim e agregados minerais em cada composição e as variáveis externas a idade e temperatura. Também foram avaliadas as interações entre cada uma das variáveis da mistura e cada uma das variáveis externas, pela multiplicação de cada um dos parâmetros dentro da matriz de dados. Após realizar a regressão os valores obtidos para cada uma das variáveis (Tabela 7), a regressão foi analisada para determinar se possui significância estatística, através do fator  $r^2$  que apresentou valor igual a 0,94.

Tabela 7 – Parâmetros da regressão estipulados e respectivos coeficientes obtidos.

MK	A	B	MK*A	MK*B	Idade (dias)	T (°C)	Idade*T
39,555	-23,932	-28,763	67,815	70,689	-0,860	-0,179	0,011

Por ter apresentado um valor de  $r^2 = 0,94$  a regressão multivariada apresenta significância estatística e os valores obtidos na Tabela 7 podem ser então utilizados na equação (22) para prever os valores de absorção com elevada confiabilidade. Ressalta-se que para obter os valores corretos de absorção, as quantidades de metacaulim e agregados devem somar sempre 1, obedecendo os critérios necessários para modelagem de misturas.

$$\text{Abs. H}_2\text{O} = \text{MK} \cdot 39,555 - \text{A} \cdot 23,392 - \text{B} \cdot 28,763 + \text{MK} * \text{A} \cdot 67,815 + \text{MK} * \text{B} \cdot 70,689 - \text{Idade} \cdot 0,86 - \text{T} \cdot 0,179 + \text{Idade} * \text{T} \cdot 0,011 \quad (22)$$

Com os dados obtidos através da regressão multivariada é possível verificar que a influência do agregado B na redução das absorções das amostras que o possui é maior que a influência do agregado A. Isso se deve ao módulo do coeficiente “B” da Tabela 7 ser maior que o módulo “A”, indicando que a presença desse agregado na matriz proporciona maiores reduções de absorção de água. O que pode justificar esse comportamento é novamente o fato desse agregado apresentar maior potencial de degradação devido a RAS.

Em matrizes de cimento Portland, o gel proveniente da reação álcali-sílica após deixar o interior e a superfície dos agregados se direciona para os poros da matriz cimentícia, realizando uma troca iônica entre Na/K com o Ca na solução de poros<sup>76, 77</sup>. Nesse ponto o gel adsorve água, expande e danifica a matriz cimentícia, sendo este então o processo de deterioração da reação álcali-sílica.

Porém, os geopolímeros não foram produzidos com soluções ativadoras de cálcio, o que tornará a troca iônica do gel após a dissolução do agregado inexistente. Isso impede o desenvolvimento do gel deletério na microestrutura dos geopolímeros produzidos, porém não impede a dissolução dos agregados minerais na solução de poros dessas matrizes, devido ao elevado pH que apresenta. Logo o material que se dissolve dos agregados no meio alcalino ainda estará presente na microestrutura dessas matrizes e pode preencher uma fração dos poros capilares que elas possuem.

Por isso que o agregado B apresenta um maior potencial de redução da absorção, pois como é mais reativo para a RAS maiores frações de seu volume dissolverão na microestrutura que o agregado A, preenchendo os vazios da matriz. De modo geral é então possível definir que muito provavelmente agregados suscetíveis a RAS tem a capacidade de refinar a microestrutura de geopolímeros, tornando esses materiais mais densos e conseqüentemente com menores teores de absorção de água.

Porém, isso não justifica a variabilidade que as resistências mecânicas apresentaram, pois a redução da porosidade deveria ter sido responsável por ganhos de resistência mecânica, que foi observada apenas em algumas composições de metacaulim e de agregado. E atribuir como produtos deletérios os produtos da dissolução dos agregados nessas matrizes seria equivocado exatamente pelo fato que em algumas composições elevadas resistências mecânicas foram obtidas. Ainda assim o que pôde tornar o entendimento da capacidade de deterioração da reação álcali-sílica em geopolímeros dúbio são justamente as propriedades mecânicas que essas matrizes apresentam quando se é utilizado agregados reativos.

Esse fenômeno pode ser interpretado como os diferentes níveis de influência que a dissolução dos agregados proporciona na matriz. Como observado, geopolímeros são muito sensíveis às variações nos parâmetros de cura utilizados, e a dissolução das partículas de agregados minerais também, e ao substituir o metacaulim pelos precursores alternativos as relações entre Si/Al/Na da mistura se alteram. O conjunto desses fatores é responsável por proporcionar diferentes

propriedades aos geopolímeros, ainda mais ao considerar que é impossível definir com exatidão qual o grau de contribuição de Si e Al provenientes da dissolução dos agregados para as matrizes cimentícias.

Ao caracterizar a suscetibilidade de matrizes geopoliméricas a reações do tipo álcali-agregado sem considerar que os agregados presentes nas misturas podem providenciar variações nas relações molares do produto, a conclusão obtida não se mostraria assertiva. O recomendado então para essas situações é que a composição química e mineralógica dos agregados utilizados em geopolímeros sejam considerados para a definição do traço de geopolímero, tendo em vista o impacto que esses proporcionam nas matrizes de geopolímero.

Principalmente quando o potencial reativo do agregado é suficiente para defini-lo como potencialmente deletério, pois será então verificado que maiores frações de sua composição irão interferir na matriz que está se consolidando. Isso foi observado na capacidade do agregado B utilizado em reduzir a quantidade de poros capilares e teores de absorção de água de maneira mais eficiente que o agregado A.

### 4.3 CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS E MOLECULARES

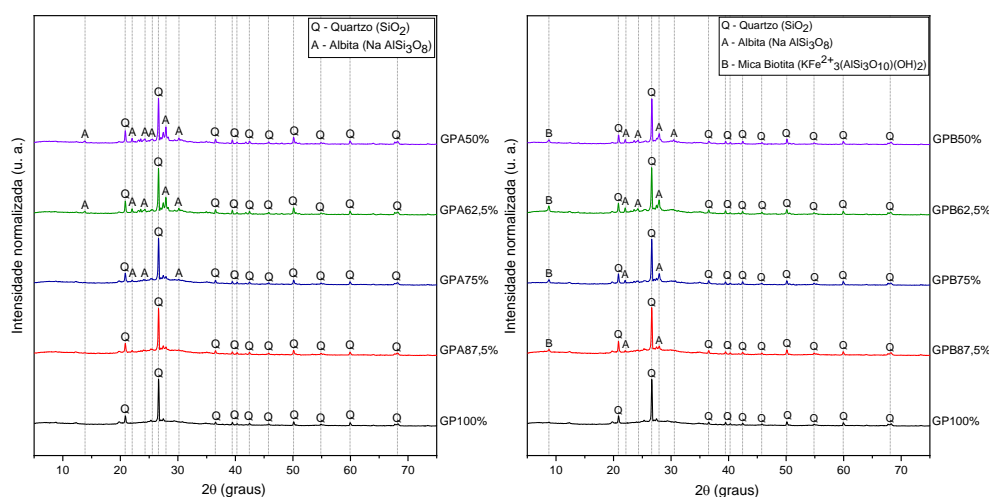
#### 4.3.1 Difratogramas de raios X dos produtos

A caracterização dos produtos por DRX proporcionou a identificação de diversas fases cristalinas no interior da matriz dos geopolímeros. Algumas delas, como quartzo, albita e mica biotita são provenientes dos precursores utilizados, tendo em vista que estas também são identificadas nesses materiais antes do processo de ativação alcalina (Figura 24, Figura 25 e Figura 26). Porém, com base nos difratogramas obtidos, é possível observar que o processo de geopolimerização em geral proporciona alterações cristalográficas nos precursores, modificando as fases cristalinas que estes possuem.

A Figura 41 apresenta os espectros de DRX dos geopolímeros compostos pelos agregados A e B com 7 dias de cura encapsulada a 60 °C. É observado que para os geopolímeros tanto com agregado A tanto com o agregado B possuem mais picos de intensidade de fases cristalinas à medida que substituem o metacaulim em suas respectivas composições.

Entretanto, o microclínio oriundo do agregado A (Figura 25) não foi identificado em nenhuma composição de geopolímero. A ausência de microclínio nos produtos geopoliméricos pode indicar que a ativação alcalina consegue modificar essa fase mineral, mesmo que ela se mostre cristalina e não amorfa no precursor. E deve-se ressaltar que essa fase mineral sofreu alterações em todas as amostras referentes ao agregado A, independentemente do tempo e temperatura de cura e porcentagem de substituição das composições, indicando que o caso apresentado na Figura 41 não é uma exceção, mas sim um padrão bem estabelecido.

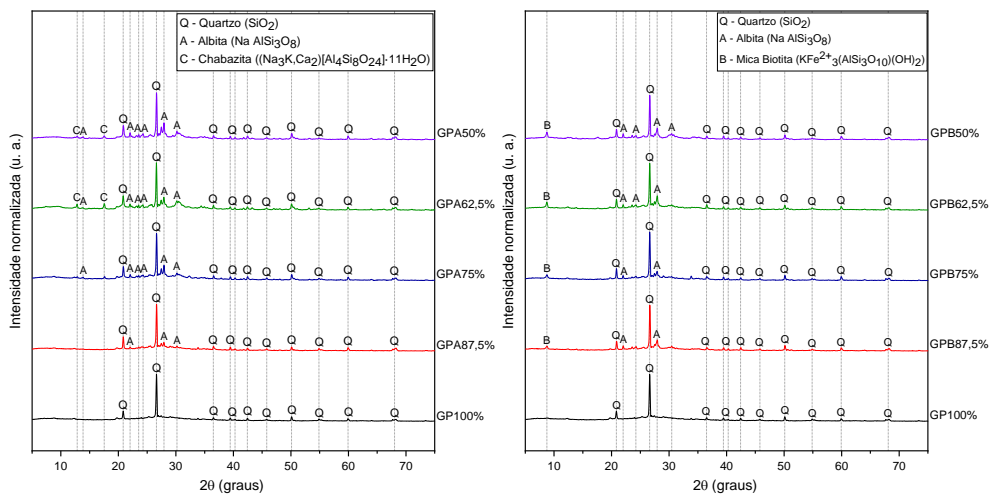
Figura 41 – Difratomogramas de raios X de geopolímeros com 7 dias de cura a 60 °C.



Fonte: o autor.

A Figura 42 contém os difratogramas dos geopolímeros com cura de 28 dias a 60 °C e nessas amostras, além de quartzo e albita a fase cristalina chabazita foi também identificada. Esse mineral caracterizado é como um tectossilicato do grupo das zeólitas, e sua composição química pode apresentar os álcalis sódio, potássio e cálcio <sup>111</sup>. Já as fases cristalinas dos geopolímeros com agregado B não sofreram influências devido ao período de cura de 28 dias, não diferindo-se dos produtos identificados na Figura 41. Ressalta-se que a presença de chabazita é verificada apenas nos difratogramas das composições em que o agregado A substitui o metacaulim em 37,5% e 50%, enquanto nas demais porcentagens de substituição as fases identificadas ainda são quartzo e/ou albita provenientes dos precursores. Nas amostras com cura a 60 °C, essas composições com o agregado A foram as únicas a apresentar zeólitas cristalinas em sua composição mineralógica, o que difere consideravelmente em relação às amostras com cura a 80 °C.

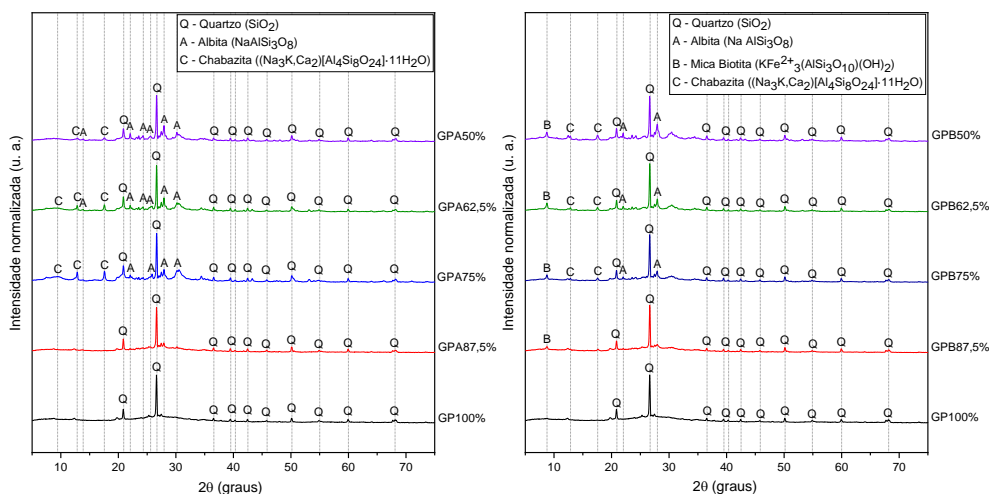
Figura 42 – Difratogramas de raios X de geopolímeros com 28 dias de cura a 60 °C.



Fonte: o autor.

A partir da Figura 43 são apresentados difratogramas das amostras com cura a 80 °C, onde já com 7 dias de idade as fases de chabazita foram identificadas tanto para as composições com o agregado A e agregado B. A temperatura de 80 °C mostrou indícios de que é mais indicada para a cristalização dos produtos zeolíticos, tendo em vista que em ambas as idades e agregado em composição foram identificadas essas fases minerais. Também é visível que essas fases cristalinas são observadas somente quando o precursor é misto, sendo este um forte indicativo que esses materiais influenciam nos produtos da geopolimerização.

Figura 43 – Difratogramas de raios X de geopolímeros com 7 dias de cura a 80 °C.

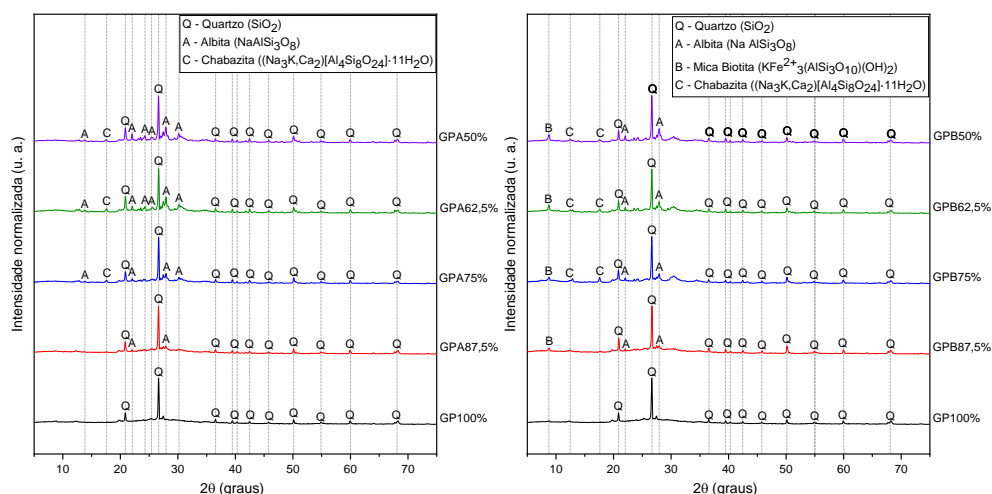


Fonte: o autor.



Na Figura 44 encontra-se o difratograma de raio X das amostras com 28 dias de cura a 80 °C, a qual não se difere ao que a Figura 43 apresenta, sendo identificadas as fases quartzo, albita e chabazita, incluindo mica biotita para amostras com agregado B. Nesse caso a cura prolongada aparentemente não demonstrou influência na composição cristalográfica desses materiais, onde a temperatura utilizada se mostra mais relevante para respectiva cristalização dos produtos nas suas microestruturas. Apesar da temperatura de cura dessas amostras propiciar a cristalização dos produtos, chabazita não foi identificada em nenhuma das composições de 87,5% de metacaulim/agregado, indicando que a produção dessa fase mineral está ligada à presença dos agregados maiores que 12,5% na mistura.

Figura 44 – Difratogramas de raios X de geopolímeros com 28 dias de cura a 80 °C.



Fonte: o autor.

De modo geral observa-se que há quatro fatores que proporcionam a presença de fases cristalinas nas amostras produzidas, onde sua importância é qualitativamente elencada pela: a presença de fases minerais cristalinas nos precursores; a quantidade relativa entre metacaulim e agregados nas composições de geopolímero; a temperatura de cura; e por fim o tempo de cura ao qual foram expostas. Cada um desses parâmetros influenciou nos difratogramas presentes da Figura 41 até a Figura 44, em diferentes intensidades, mas de maneira consistente.

A presença de quartzo em todas as amostras de geopolímero é consequência da presença desse mineral tanto no metacaulim (Figura 24) quanto nos agregados A e B (Figura 25 e Figura 26). O mesmo pode ser dito para as fases albita e mica biotita, que se mostram presentes nos agregados e após a ativação alcalina se mantem

plenas nos geopolímeros compostos de metacaulim/agregado. Porém, a fase microclínio presente somente no agregado A não foi identificada em nenhum dos geopolímeros produzidos com esse material. Isso pode indicar que essa é uma fase mineral que compõe o agregado A em pequenas quantidades, dificultando sua identificação nos difratogramas de raios X dos produtos geopoliméricos, ou que ela foi convertida em geopolímero durante a ativação alcalina.

Essa segunda hipótese é fortificada pela identificação de chabazita em algumas das amostras. Em geopolímeros cristalinos de metacaulim e ativadores alcalinos a base de sódio, a principal fase identificada é a zeólita-A e hidroxí-sodalita, sendo estruturas cristalinas pequenas<sup>87, 185</sup>. Já a chabazita é um cristal com estrutura maior e mais complexa, e que pode conter além do álcali sódio em sua composição os álcalis potássio e cálcio<sup>117, 143</sup>. Caso os cristais de chabazita identificados apresentem potássio e cálcio em sua composição além de sódio, seria inegável que esses álcalis tenham sido providos por frações minerais que dissolveram em meio alcalino.

Ressalta-se que zeólitas são tectossilicatos obtidos a partir de feldspatos tanto em laboratório por síntese hidrotérmica a temperaturas acima de 100 °C em soluções alcalinas<sup>24, 25, 186, 187</sup>, quanto naturalmente pela dissolução de vidros vulcânicos e gnaisse a baixas temperaturas (<250 °C) e pressões (<200MPa) em ambientes alcalinos<sup>111, 188</sup>. Paralelamente, Dahn *et al.* (2016)<sup>189</sup> com seu trabalho conseguiu prever a estrutura cristalina que o gel característico da reação álcali-agregado pode apresentar após seus mecanismos de reação na matriz de cimento Portland hidratado, caracterizando-o como mountainita, um subgrupo das zeólitas.

O conjunto de fatos converge no entendimento de que matrizes geopoliméricas podem ser obtidas a partir de fases minerais que possuem silício e alumínio em suas composições químicas. Porém, a cristalinidade dos produtos obtidos pode ser atribuída ao potencial químico que a mistura possui no meio ao qual foi submetido à cura.

Nos traços de geopolímero que possuem apenas metacaulim como precursor não foram identificadas fases cristalinas do grupo das zeólitas, devido ao potencial químico que esse material possui proveniente do seu processo de fabricação<sup>12, 182</sup>. Quando submetido a ativação alcalina pelo silicato e hidróxido de sódio, o metacaulim dissolve e se reorganiza em geopolímero em poucos minutos, dificultando a formação de produtos cristalinos e consolidando-se em uma matriz amorfa<sup>47, 48</sup>.

Porém, os agregados utilizados como precursores não apresentam o mesmo potencial químico que o metacaulim, por apresentarem mais fases cristalinas em sua mineralogia e provavelmente menor superfície específica. À medida que o metacaulim é substituído, a velocidade da reação diminui dando então a possibilidade de produtos cristalinos serem formados, sendo este o ponto onde o tempo e temperatura de cura interferem eficientemente na reação.

A temperatura de 80 °C utilizada para a cura das amostras foi também essencial para a formação dos cristais de chabazita nas amostras, onde a energia térmica disponibilizada pela cura garantiu que a fração mineral dissolvida pudesse se organizar de maneira similar a um processo de sinterização e crescimento de cristais<sup>104, 105</sup>. Essa temperatura também é utilizada em alguns ensaios acelerados para caracterização de reatividade álcali-agregado em argamassas com cimento Portland, pois catalisa as reações de dissolução dos agregados<sup>63, 176, 190</sup>. Nesse cenário é então assegurado que a formação de cristais nos geopolímeros mistos ocorra, o que foi observado nos difratogramas.

O tempo de cura não se mostrou um parâmetro que influencia significativamente o grau de cristalização dos produtos, onde seus efeitos nas amostras foram suaves. Apenas para os geopolímeros mistos com agregado A com cura a 60 °C foram notados os efeitos desse período prolongado de exposição, onde chabazita foi identificado nas composições de 50% e 62,5% de metacaulim. Ainda assim esse parâmetro é mais influente que o tipo de agregado, onde ambos foram capazes de proporcionar a formação de geopolímeros cristalinos em suas respectivas composições, interferindo no processo de ativação alcalina.

Todo agregado mineral que possui sílica como principal constituinte de sua composição química pode apresentar potencial reativo para a RAS, em diferentes níveis dependendo da quantidade de fases amorfas que eles apresentam<sup>33, 34</sup>. Como ambos os agregados foram pulverizados, esse processo lhes garantiu elevada superfície específica potencializando a capacidade de serem utilizados como precursor nos geopolímeros, onde verificar qual dos dois se mostrou mais eficiente pelos difratogramas de raios X é inviável apesar dos seus diferentes potenciais reativos para a RAS.

#### 4.3.2 Espectroscopia Raman dos produtos

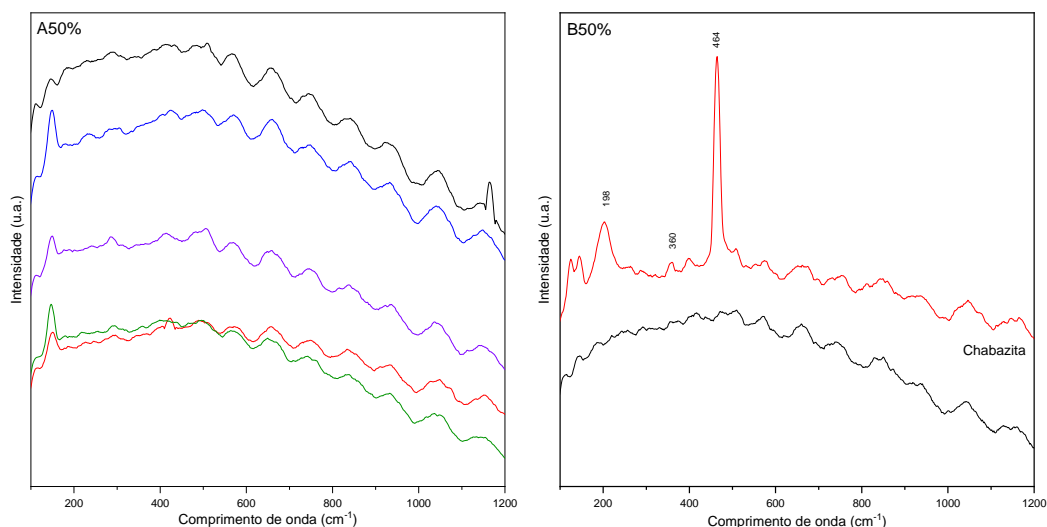
Diferentemente dos ensaios de difração de raios X que foram realizados em todas as diferentes composições entre metacaulim/agregado das amostras preparadas, as espectroscopias Raman foram feitas apenas para as composições onde o agregado substituíu o metacaulim em 50%. Isso se deve principalmente às limitações técnicas que o procedimento apresenta, onde para se obter um bom espectro a amostra precisa apresentar fases cristalinas em toda sua composição.

Como os produtos obtidos não apresentam homogeneidade cristalográfica, diversos espectros apenas com ruídos foram produzidos nas demais composições, não demonstrando padrões que pudessem auxiliar nas discussões. Deve-se ressaltar também que os espectros obtidos não são representativos gerais da amostra, mas sim referentes a fases minerais que podem se mostrar presentes na composição mineralógica dos produtos. A Figura 45 apresenta então os espectros de intensidade Raman para as amostras com 50% de agregado e cura de 7 dias a 60 °C.

Nos espectros referentes às composições com o agregado A não foi possível obter picos característicos referentes a fases cristalinas, apesar da presença de quartzo, albita e microclínio nos precursores, enfatizando a dificuldade de execução da técnica em materiais cristalograficamente não homogêneos. Entretanto para as amostras com o agregado B, apesar de apresentarem ruído em vários dos espectros obtidos, a fase chabazita foi verificada devido aos picos em  $198\text{cm}^{-1}$ ,  $360\text{cm}^{-1}$  e  $464\text{cm}^{-1}$ .

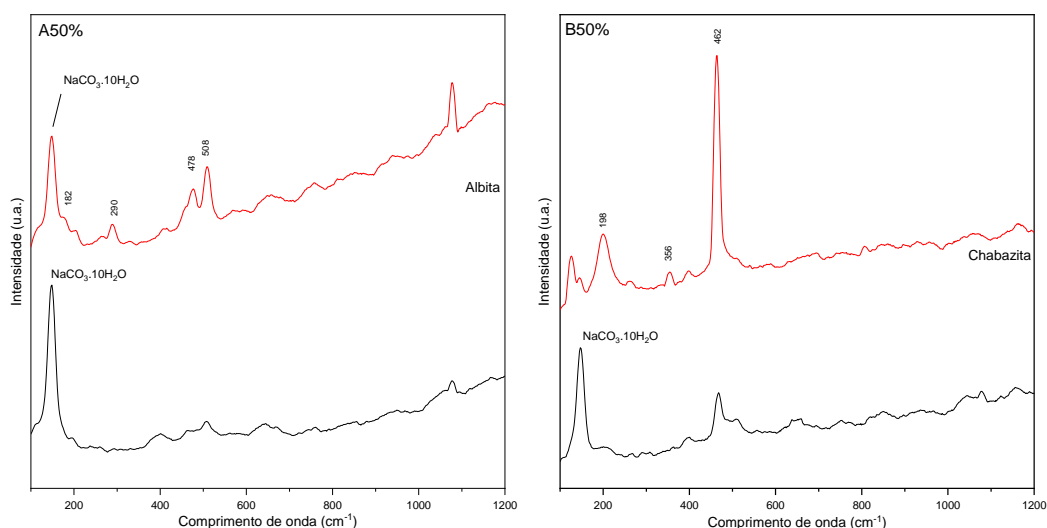
Isso contradiz os resultados de DRX, que para essa composição nesse tempo e temperatura de cura (Figura 41) não foi capaz de identificar zeólitas na mineralogia dos geopolímeros. A presença dessa fase mineral nessa composição pode ser em quantidades muito inferiores aos que as composições com cura a 80 °C, o que pode ter ofuscado os picos característicos no espectro de DRX, justificando a identificação nos espectros Raman que tem análises pontuais com alta precisão. Algo semelhante a esse comportamento pode ser observado para os espectros das amostras com o mesmo tempo de cura, mas com idade de 28 dias na Figura 46.

Figura 45 – Espectroscopias Raman das composições A50% e B50% com 7 dias de cura a 60 °C.



Fonte: o autor.

Figura 46 – Espectroscopias Raman das composições A50% e B50% com 28 dias de cura a 60 °C.



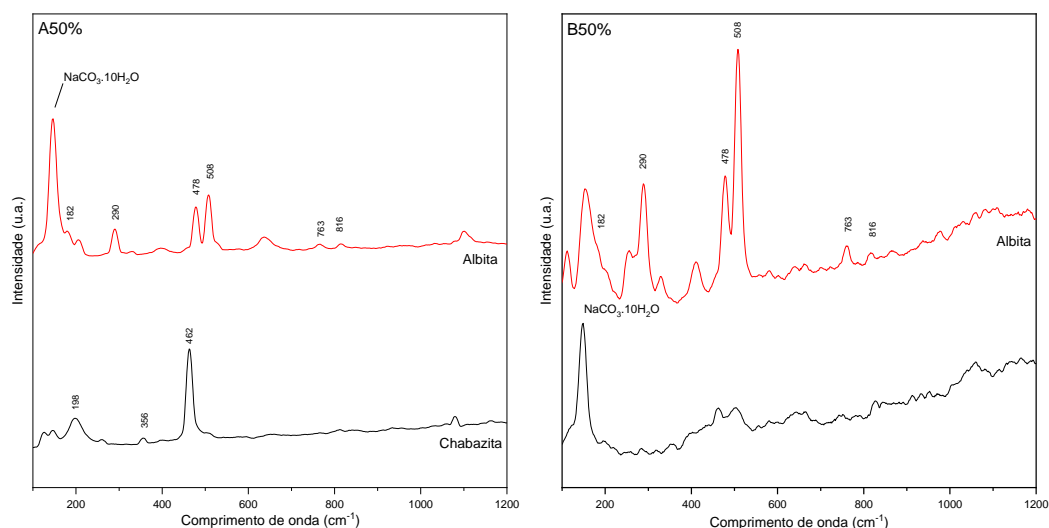
Fonte: o autor.

Ao contrário dos espectros do agregado A da Figura 46, nos apresentados na Figura 46 foi observado a presença de albita a partir dos picos característicos em  $182\text{cm}^{-1}$ ,  $290\text{cm}^{-1}$ ,  $478\text{cm}^{-1}$  e  $508\text{cm}^{-1}$ , oriunda do precursor. Para as amostras com o agregado B a chabazita foi identificada, ao contrário do observado nos difratogramas de raios X novamente (Figura 42), ainda sendo justificado pela provável pouca quantidade desse mineral nos geopolímeros com essa temperatura de cura.

Porém, em ambos os materiais, espectros com picos na posição em torno de  $160\text{cm}^{-1}$  se mostram presentes, os quais podem ser provavelmente atribuídos a carbonato de sódio hidratado ( $\text{NaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) na microestrutura. Essa fase mineral é

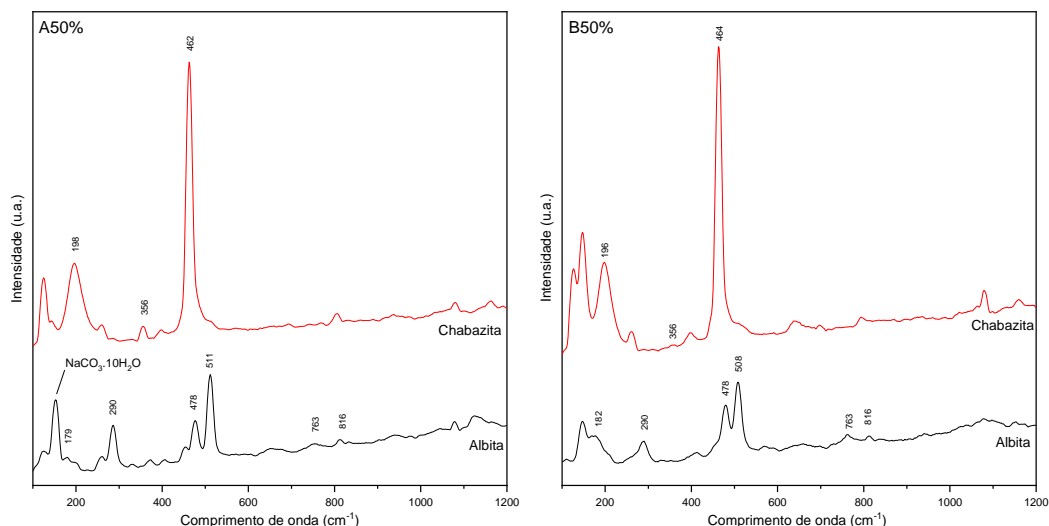
comum de se encontrar na solução de poros de geopolímeros de sódio devido à processos de carbonatação<sup>52, 155</sup>, o que confirma a hipótese estabelecida. Essas fases cristalinas presentes nas amostras com cura a 60 °C também são identificadas nas curadas a 80 °C como demonstrado nas Figura 47 e Figura 48.

Figura 47 – Espectroscopias Raman das composições A50% e B50% com 7 dias de cura a 80 °C.



Fonte: o autor.

Figura 48 – Espectroscopias Raman das composições A50% e B50% com 28 dias de cura a 80 °C.



Fonte: o autor.

Nesses espectros a albita se mostrou presente para as composições com ambos os agregados, onde apenas para a composição com o agregado A a fase mineral de chabazita foi identificada. Em ambas as amostras também foi identificada a presença do pico próximo a 160cm<sup>-1</sup> que pode estar associado com carbonato de

sódio, indicando que houve carbonatação nesses materiais. Novamente os espectros referentes às amostras com 28 dias apresentam dados semelhantes, como demonstrado na Figura 48.

Para as amostras com cura a 80 °C e 28 dias tanto chabazita quanto albita foram identificadas nos espectros, além de carbonato de sódio para a composição com o agregado A. Ressalta-se que a intensidade dos picos referentes a chabazita nesses espectros é mais acentuada comparada aos espectros referentes às amostras com 7 dias de cura, indicando que a presença desse mineral pode estar mais atenuada nesses produtos. Provavelmente devido ao tempo prolongado de cura, que proporciona melhores condições para a cristalização dos produtos <sup>93</sup>.

É necessário ressaltar que ao desconsiderar os picos característicos das fases cristalinas identificadas, nenhum padrão foi observado nos picos subjacentes nos espectros apresentados. Os picos sem identificação nos espectros podem ser então considerados como resquícios de ruído devido à presença de fases amorfas em meio às amostras, que interferem na resolução geral do espectro.

Além de que em nenhuma das composições a fase mineral quartzo se mostrou presente, o que destoa do que era esperado para esses materiais. Essa fase cristalina se mostra presente em todos os precursores e foi facilmente identificada nos resultados de difração de raios X, sendo que a chabazita e albita foram majoritariamente encontrados. Isso reforça a limitação da técnica para esse tipo de material, ainda que a espectroscopia Raman tenha sido capaz de identificar fases que provavelmente se encontram em quantidade mínimas no material, como o caso da chabazita nas amostras com cura a 60 °C.

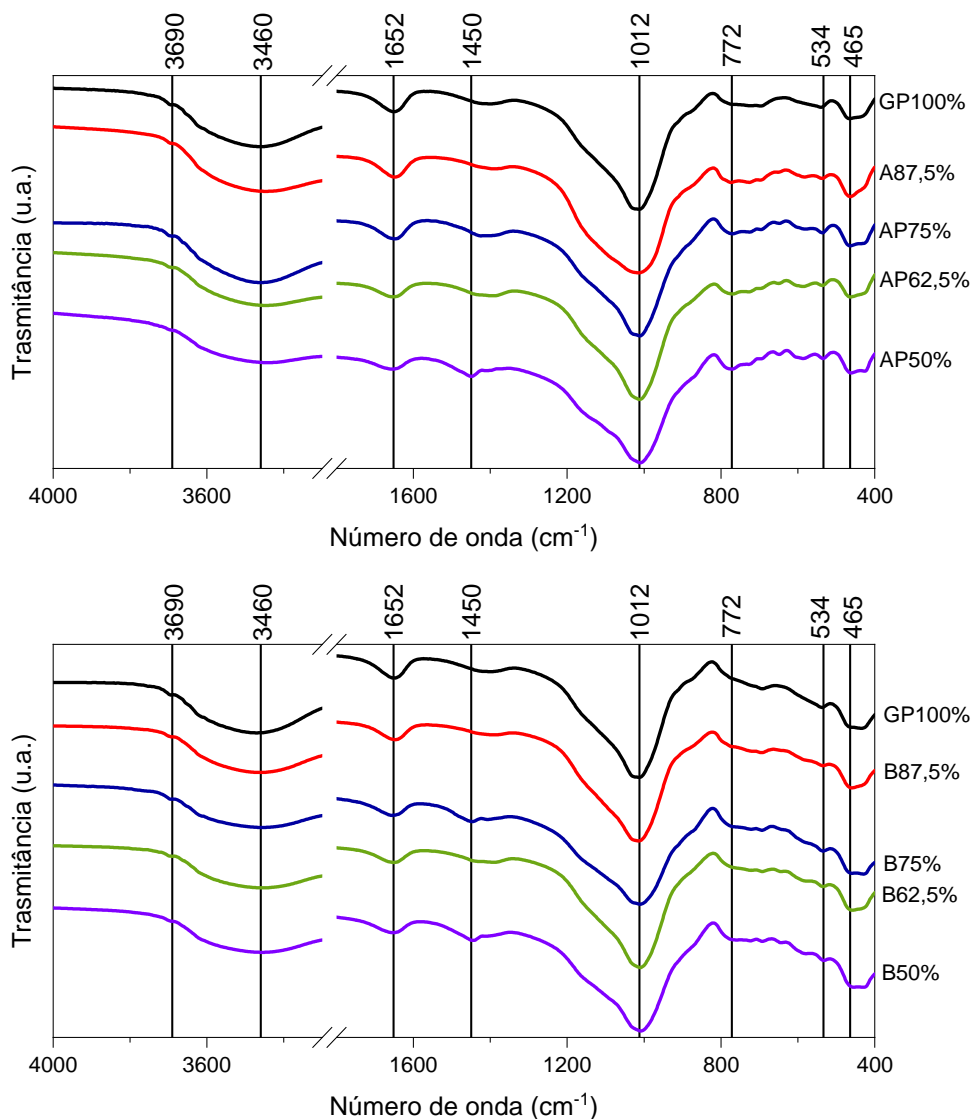
Ao levar em conta essas considerações, a utilização dessa técnica para a caracterização de geopolímeros é recomendada como uso complementar e não principal, devido às dificuldades apresentadas. Ainda assim, os dados obtidos afirmam as hipóteses relacionadas à participação ativa das partículas de agregado nos mecanismos de reação, proporcionando a formação de fases zeolíticas cristalinas que são incomuns de serem observadas em geopolímeros cristalinos.

#### 4.3.3 Espectroscopias de infravermelho dos produtos

Dando continuidade então para as análises de infravermelho dos produtos obtidos, os espectros obtidos não apresentaram grande variabilidade entre si, onde

os picos característicos para geopolímeros são observadas em todas as composições. Isso provavelmente se deve ao fato que a estrutura molecular tanto dos precursores quanto dos produtos é formada de tetraedros de silício e alumínio, onde apenas a organização dessas unidades difere entre cada tipo de material. Isso pode ser observado na Figura 49.

Figura 49 – Espectro de infravermelho de geopolímeros com 7 dias de cura a 60 °C.



Fonte: o autor.

Nesses espectros foram identificados vários picos característicos de geopolímero, inclusive nas composições com elevadas quantidades de agregado substituindo o metacaulim. Primeiramente o pico em 3690~cm<sup>-1</sup> representa grupos de hidroxila externos <sup>191</sup>, enquanto que os picos de 3460~cm<sup>-1</sup> e 1650~cm<sup>-1</sup> são atribuídos a água molecular que está incorporada no produto, sendo considerado



como um indício de estruturas zeolíticas nos geopolímeros, ou de defeitos da matriz amorfa de geopolímero<sup>87, 159</sup>. A presença de água pode então confirmar as fases zeolíticas identificadas pelos ensaios de difração de raios X e espectroscopia Raman das sessões anteriores.

O pico de  $1450\text{~cm}^{-1}$  é atribuído a fases de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (carbonato de sódio) indicando carbonatação e presença de eflorescências nos produtos<sup>87, 151</sup>. Esse é um dos picos que se torna evidente a partir da substituição de metacaulim por agregados minerais, indicando o excesso de alcalinidade na ativação alcalina desses precursores mistos. O teor de álcalis do ativador alcalino produzido para confecção das amostras foi baseado no traço de referência apenas com metacaulim (Tabela 3), e considerando que o mesmo iria se converter completamente para geopolímero.

Como consideráveis frações dos agregados minerais se mostram cristalinas ou são a base de feldspatos que já possuem álcalis para a compensação de cargas iônicas do alumínio tetraédrico, os álcalis da solução tendem a se acumular na solução de poros por não poder se incorporar no produto geopolimérico<sup>155, 192</sup>. A Tabela 5 demonstra também que a relação entre o álcali sódio e alumínio aumenta à medida que o metacaulim é substituído por agregado, dando ainda mais indícios que haveria carbonatação nesses produtos.

Agora os picos entre  $1200\text{~cm}^{-1}$  e  $400\text{~cm}^{-1}$  se referem a fases de aluminossilicato nas características ligações T-O-T, onde T pode ser tanto alumínio quanto silício a depender da posição exata do pico entre o intervalo estipulado<sup>19, 127</sup>. Como visto anteriormente, o metacaulim apresenta um pico de vibração Si-O-T amorfo em  $1070\text{~cm}^{-1}$  que pode representar 3 picos diferentes (Figura 27), o pico de  $1070\text{~cm}^{-1}$  em si, um pico em  $1120\text{~cm}^{-1}$  de ligações Si-O-Si e um outro pico de vibração de alongamento assimétrico Si-O-T em  $980\text{~cm}^{-1}$ <sup>19, 182</sup>. Quando o metacaulim reage, o pico característico de ligação Si-O-Si em  $1070\text{~cm}^{-1}$  perde intensidade, deslocando-se para comprimentos de onda menores próximos ao de  $980\text{~cm}^{-1}$  devido a substituição de Si por Al tetraédrico, indicando que o produto formado é geopolímero<sup>87, 93</sup>.

Porém, os picos na posição entre  $1000\text{~cm}^{-1}$  e  $1040\text{~cm}^{-1}$  se encontram muito presentes nos agregados (Figura 28) devido as quantidades de feldspato que apresentam, onde o alumínio se encontra em coordenação tetraédrica<sup>106, 111, 114</sup>. Isso pode estar causando uma sobreposição de picos entre produto geopolimérico e o material já presente no precursor, dificultando a identificação dos materiais resultantes

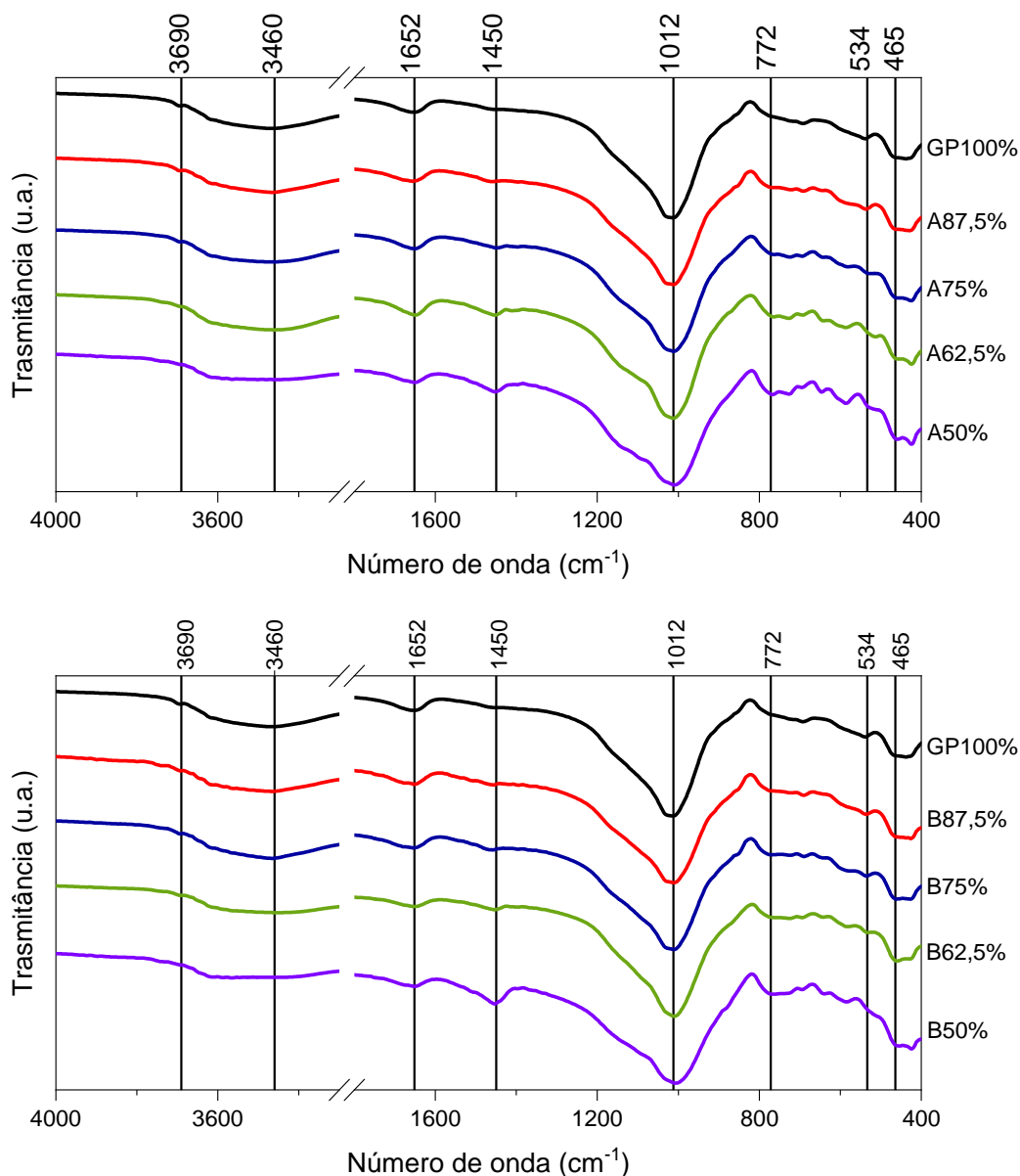
da ativação alcalina. Ainda assim, a diminuição de intensidade no pico a  $1070\text{-cm}^{-1}$  proveniente do metacaulim é um forte indicativo da ativação alcalina desse material, e de modo geral demonstra a similaridade da estrutura molecular de feldspatos com a de geopolímeros.

Outro pico que se torna mais evidente com a substituição do metacaulim por agregados é em  $780\text{-cm}^{-1}$ , que pode estar ligado a presença de quartzo cristalino <sup>134</sup>. Por ser cristalina, essa fase mineral não apresenta elevado potencial de se alterar molecularmente durante a ativação alcalina, não sofrendo alterações após as reações de geopolimerização. Os agregados utilizados apresentam quantidades consideráveis de quartzo (Figura 25 e Figura 26) justificando esse pico se tornar cada vez mais evidente nas composições com elevadas substituições de metacaulim.

Os picos de  $530\text{-cm}^{-1}$  e  $460\text{-cm}^{-1}$  são das ligações Al-O-Si e O-Si-O respectivamente, que podem estar presentes tanto nos produtos geopoliméricos quanto nos precursores <sup>19, 151</sup>. Novamente este é um caso de sobreposição de picos, onde a identificação de cada um deles é dificultada por serem característicos tanto de geopolímero quanto de feldspatos. Há relatos de que na posição próxima de  $550\text{-cm}^{-1}$  os aluminossilicatos podem indicar também a presença de zeólitas <sup>4</sup>, o que viria a confirmar os resultados de DRX e espectroscopia Raman, porém nesse caso a afirmativa precisaria estar embasada em mais evidências para poder afirmá-la com assertividade.

Porém, um comportamento observado em todos os espectros foi que à medida que o metacaulim é substituído a resolução dos picos relacionados a aluminossilicatos entre  $800\text{-cm}^{-1}$  e  $400\text{-cm}^{-1}$  aumenta. Isso novamente pode ser explicado pela nível de cristalinidade que cada precursor apresenta, tendo em vista que estruturas amorfas diminuem a altura e aumenta a largura de cada pico característico <sup>87</sup>. Esse comportamento é mais evidente nas amostras com maiores idades e maiores temperaturas de cura, como a Figura 50, Figura 51 e Figura 52 apresentam.

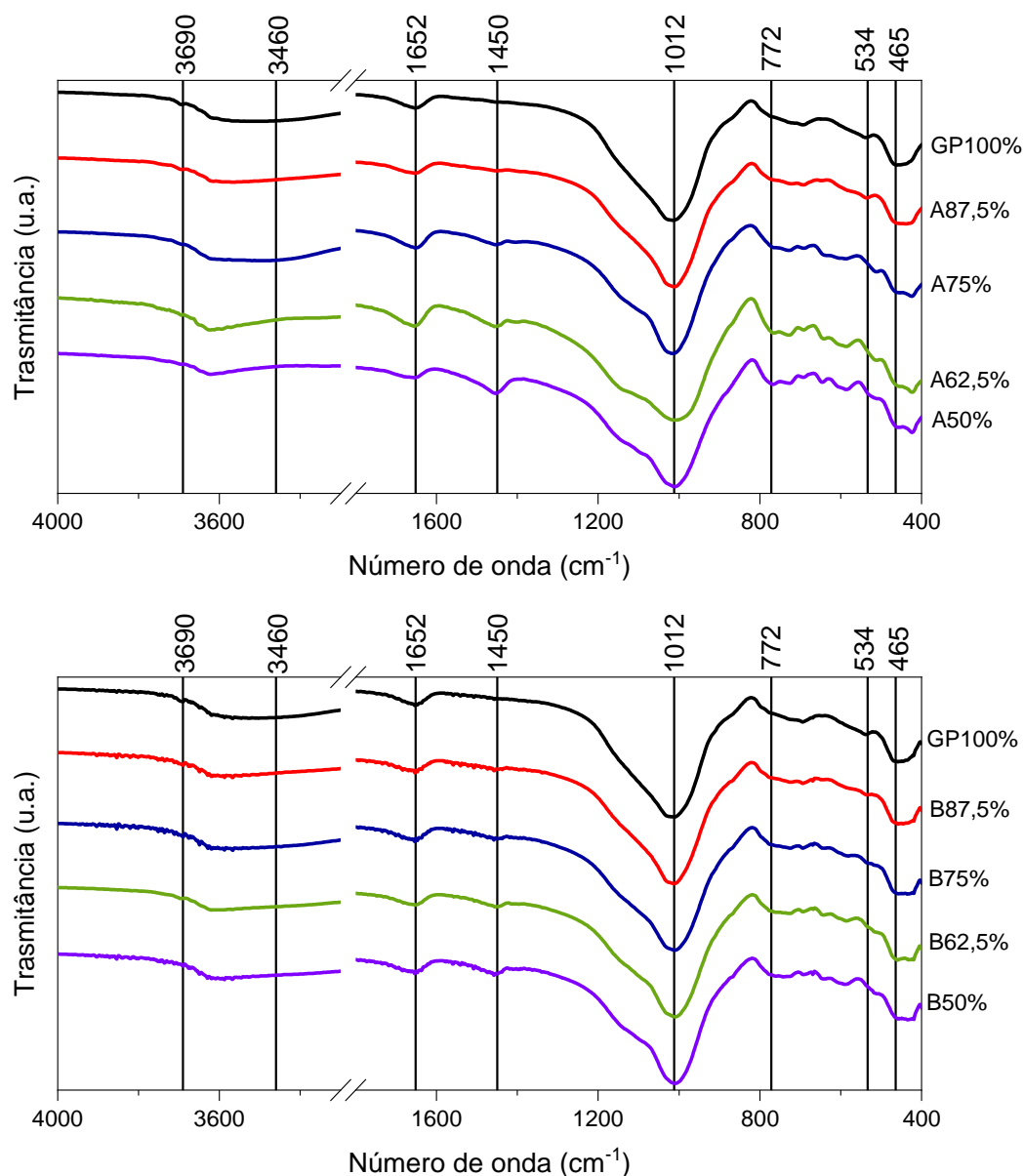
Figura 50 - Espectro de infravermelho de geopolímeros com 28 dias de cura a 60 °C.



Fonte: o autor.

Neste caso, todos os picos característicos mencionados também se mostram presentes, com a ressalva que a resolução dos picos de aluminossilicatos entre 800~cm<sup>-1</sup> e 400~cm<sup>-1</sup> é mais evidente. Isso reforça que maiores tempos de cura proporcionam maior facilidade a esses materiais em cristalizar durante a sua consolidação. De certo modo isso também reforça a hipótese da formação de zeólitas nesses produtos, tendo em vista que as fases cristalinas provenientes dos agregados nessas composições não apresentariam a capacidade de modificar sua estrutura molecular durante a ativação alcalina.

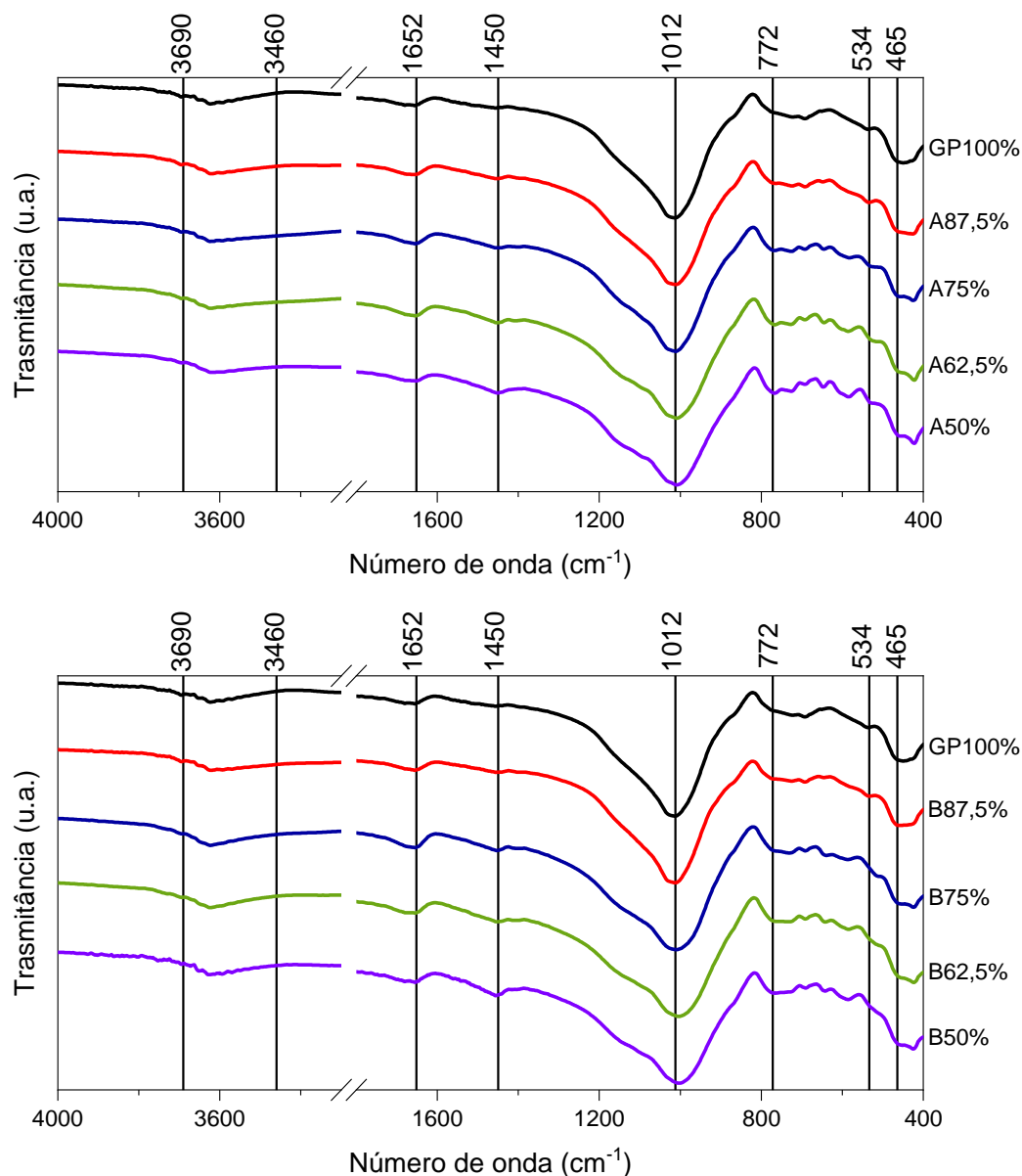
Figura 51 - Espectro de infravermelho de geopolímeros com 7 dias de cura a 80 °C.



Fonte: o autor.

Novamente para as amostras com 7 dias de cura a 80 °C as composições com maiores proporções de agregado apresentaram picos com maiores resolução. Porém, as composições com o agregado B em comparação com o agregado A apresentaram picos não tão definidos, o que é justificado pelos espectros de infravermelho referentes aos próprios agregados na Figura 28. Ainda assim os picos característicos não tiveram alteração em sua posição, indicando que a temperatura de cura não influenciou nos tipos de ligações químicas que os produtos apresentam.

Figura 52 - Espectro de infravermelho de geopolímeros com 28 dias de cura a 80 °C.



Fonte: o autor.

Por fim os espectros referentes as amostras com 28 dias de cura a 80 °C apresentaram um comportamento semelhante ao apresentado na Figura 51: picos de aluminossilicatos entre 800~cm<sup>-1</sup> e 400~cm<sup>-1</sup> com maior resolução para composições com o agregado A comparado às composições com o agregado B. De modo geral foi observado que materiais geopoliméricos apresentam ligações químicas muito semelhantes a que feldspatos minerais apresentam, o que infelizmente dificulta a identificação de produtos geopoliméricos devido a sobreposição de picos. Ainda assim a espectroscopia de infravermelho ainda foi capaz de identificar as alterações

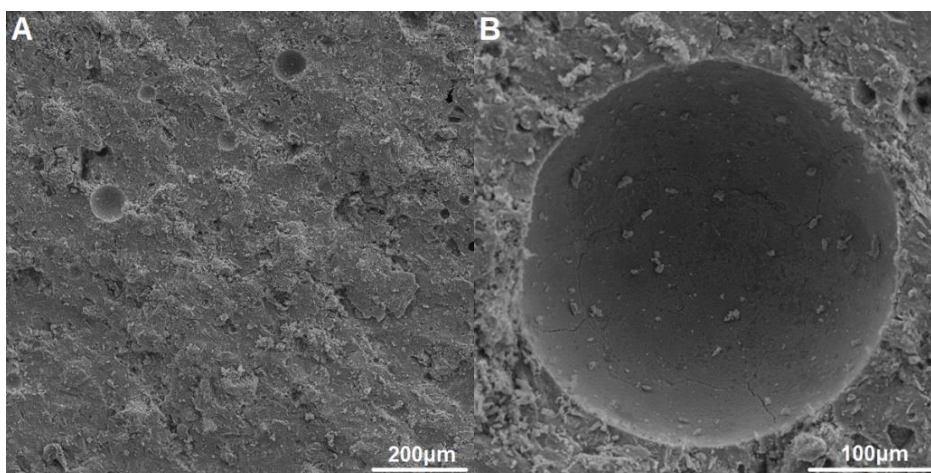
moleculares que o metacaulim teve durante a ativação alcalina, se mostrando uma técnica muito recomendada para caracterização desse precursor em específico.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÕES MICROESTRUTURAIS

Após as caracterizações mecânicas e químicas, o próximo passo foi a caracterização microestrutural dos produtos através de microscopia eletrônica por varredura. Para a obtenção das imagens a distância de trabalho entre o detector e as amostras foi de aproximadamente 15mm e tensão de 10kV. Para dar início às análises da interferência de agregados minerais na morfologia da microestrutura de geopolímeros a Figura 53 apresenta microscopias da composição de referência com 7 dias de cura a 60 °C.

As amostras de referência produzidas fazem uso de materiais que proporcionam matrizes amorfas, logo não são identificadas estruturas cristalinas nas microscopias dos produtos feitos apenas de metacaulim. A matriz resultante (Figura 53 – A) demonstra-se dentro dos padrões estabelecidos pela comunidade científica para geopolímeros amorfos <sup>152, 192</sup>, sendo esta densa por não apresentar fases cristalinas e os vazios que comumente se formam entre essas estruturas. Os poros esféricos presentes nesse tipo de matriz (Figura 53 – B) são atribuídos à incorporação de ar durante a mistura dos materiais e moldagem de amostras, podendo estar ou interconectados por fissuras do material ou isolados da estrutura de poros <sup>155, 193</sup>.

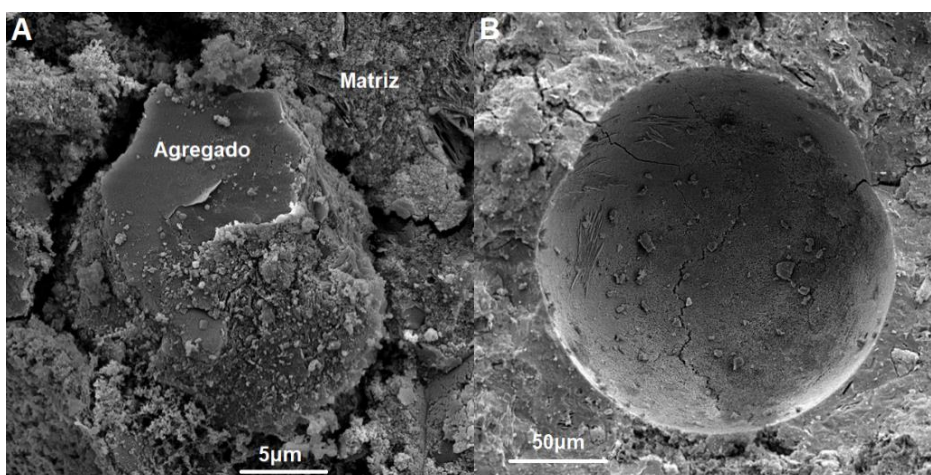
Figura 53 – Microestrutura de geopolímero apenas de metacaulim com 7 dias de cura a 60 °C. A) Matriz de geopolímero amorfo; B) Poro por incorporação de ar em meio a matriz.



Fonte: o autor.

À medida que os agregados minerais substituem o metacaulim a matriz de geopolímero apresenta alterações pontuais, onde as mudanças se tornam mais evidentes nas composições com maiores teores de substituição. A Figura 54 apresenta a microestrutura da amostra de composição A87,5%, onde a pequena substituição de metacaulim dificultou a identificação das partículas de agregado em meio a matriz.

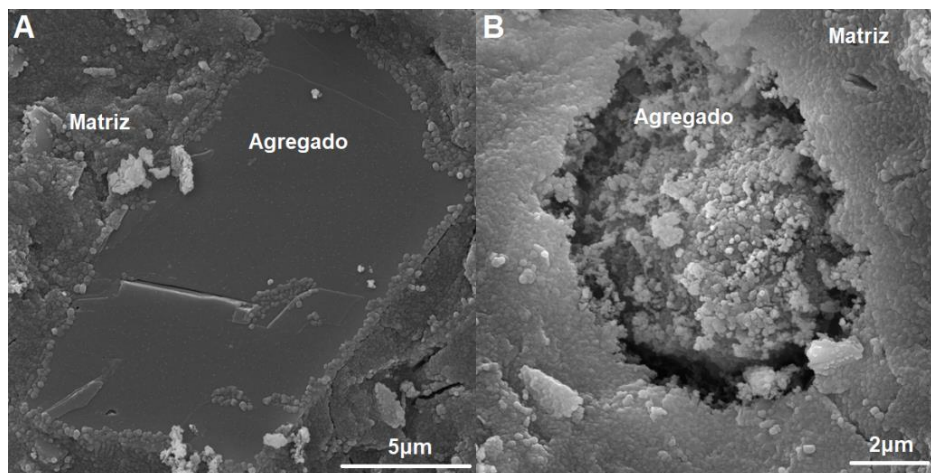
Figura 54 – Microestrutura da composição de geopolímero A87,5% com 7 dias de cura a 60 °. A) Partícula de agregado em meio a matriz; B) Poro por incorporação de ar.



Fonte: o autor.

Apesar da dificuldade de encontrar agregados na microestrutura, algumas partículas foram identificadas nessas amostras (Figura 54 – A). A partícula apresenta uma superfície lisa e bordas que aparentemente foram deterioradas, onde tal deterioração pode ser resultado dos mecanismos de deterioração da reação alcali-silica nessas partículas. Ainda assim como nessas composições a quantidade de agregado é muito pequena não é possível identificar a deposição de produtos da sua deterioração no interior de poros da matriz (Figura 54 – B) como ocorre na RAS. Isso será observado em composições com maiores quantidades de agregado, como na Figura 55 com pelo menos 25% do agregado A.

Figura 55 – Microestrutura da composição de geopolímero A75% com 7 dias de cura a 60 °C. A) Agregado servindo como ponto de nucleação para a matriz; B) Partícula de agregado dissolvendo-se.



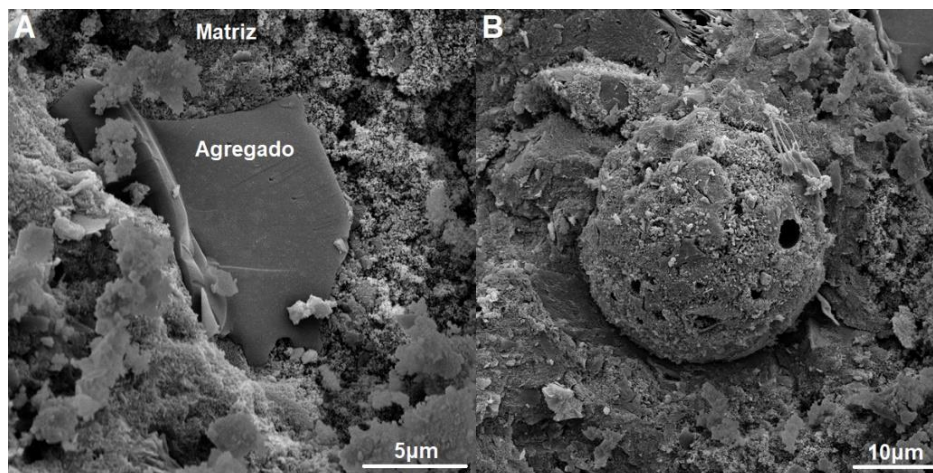
Fonte: o autor.

Devido a maior quantidade de agregados presente nessa composição a identificação das partículas desse material em meio a matriz foi mais fácil que na composição de 87,5%. Aqui algumas partículas de agregado serviram como pontos de nucleação do produto geopolimérico como Kai e Dai (2021)<sup>85</sup> e Li *et al.* (2021b)<sup>173</sup> propõem (Figura 55 – A), onde a matriz de geopolímero está muito próxima da superfície do agregado. Porém também é observada a capacidade das partículas de agregado em dissolver no meio alcalino e aparentemente se incorporar na matriz (Figura 55 – B).

É necessário ressaltar que ambas as imagens representam tamanhos de partículas muito reduzidas, mas apresentaram comportamentos diferentes em meio a matriz, onde uma serviu como ponto de nucleação e a outra está se dissolvendo e incorporando na matriz. Isso indica que apesar da superfície específica do material ser elevada, ela não é o principal fator para definir o potencial reativo do agregado como precursor. A presença de materiais amorfos pode ser visto então como fator mais importante para definir o potencial reativo de precursores, tendo em vista que materiais cristalinos aparentemente não dissolvem no meio alcalino com base no observado na Figura 55. A Figura 56 demonstra um comportamento semelhante quanto a presença de partículas cristalinas em meio a matriz.



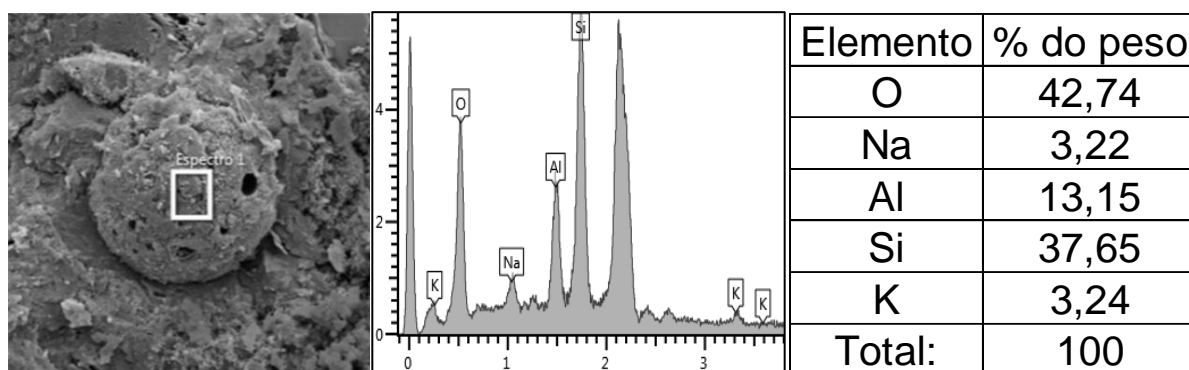
Figura 56 – Microestrutura da composição de geopolímero A62,5% com 7 dias de cura a 60 °C. A) Agregado servindo como ponto de nucleação para a matriz; B) Matriz de geopolímero amorfa.



Fonte: o autor.

Como na Figura 55, aqui também foi identificada uma partícula de agregado cristalino com dimensões similares em meio a matriz sem aparentar ter sido dissolvida devido a alcalinidade do meio (Figura 56 – A). O que difere essa amostra em relação à anterior é o produto apresentado na Figura 56 – B, que não se assemelha com produto geopolimérico apresentado nas demais microscopias. O seu formato esférico poderia ser atribuído a alguns tipos de cristais de zeólitas, o que foi confirmado pelo EDS que indicou aproximadamente as quantidades e os elementos de sua composição química na Figura 57.

Figura 57 – Espectroscopia de energia dispersiva da Figura 56 – B.



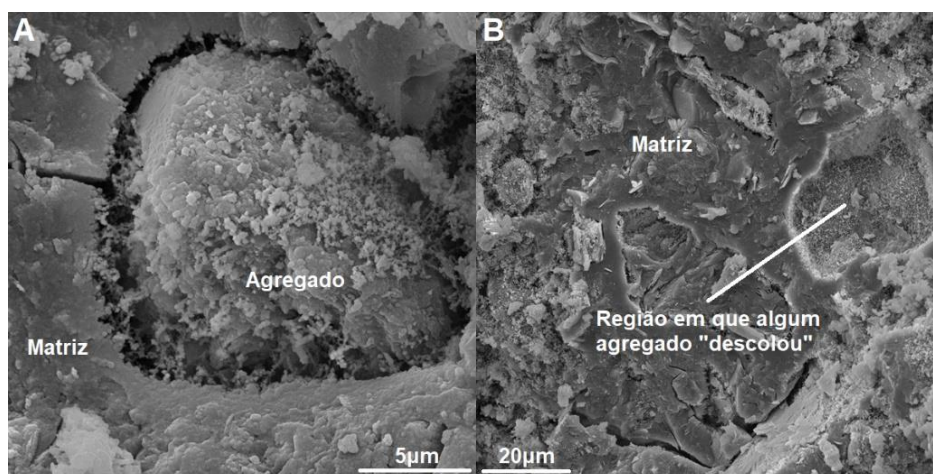
Fonte: o autor.

O espectro de EDS apresentado na Figura 57 demonstra que a estrutura identificada na Figura 56 – B possui silício, alumínio e sódio, o que já indica esse material como um produto geopolimérico <sup>2, 5</sup>. Porém o que se destaca é a presença

também de potássio nesse espectro, demonstrando que o produto apresenta quantidades desse elemento em sua composição química. Entende-se que essa técnica não é capaz de indicar com precisão a quantidade exata de cada elemento na composição do produto analisado, ainda assim é capaz de confirmar a presença de potássio nesse material.

Nessas amostras a única fonte de potássio é o agregado A, confirmando novamente que os agregados utilizados podem se incorporar no produto geopolimérico. Não coincidentemente esse agregado apresentava microclínio em sua composição mineral (Figura 25), um feldspato potássico que não foi identificado na composição mineral dos geopolímeros de suas respectivas amostras (Figura 41, Figura 42, Figura 43 e Figura 44). Isso demonstra que apesar de apresentar fases cristalinas, o mineral microclínio pode se dissolver em meio alcalino e produzir geopolímeros. A Figura 58 apresenta a microestrutura da última composição com o agregado A com 7 dias de cura a 60 °C.

Figura 58 – Microestrutura da composição de geopolímero A50% com 7 dias de cura a 60 °C. A) Partícula de agregado dissolvendo e se incorporando a matriz; B) Matriz de geopolímero com pontos de descolagem de agregados.



Fonte: o autor.

Novamente foi identificado que partículas de agregado tem a capacidade de dissolver no meio alcalino e incorporar-se na matriz, pois o grão de agregado demonstrado na Figura 58 – A é muito semelhante ao observado na Figura 55 – B. Em adição, um ponto em que aparentemente uma partícula de agregado descolou da matriz também pode ter sido identificado. Esse entendimento foi obtido pelo fato que

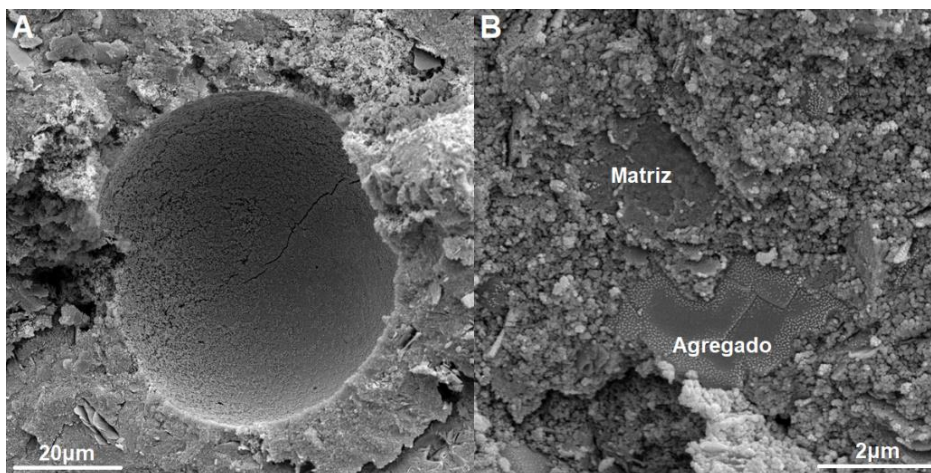
na cavidade demonstrada na Figura 58 – B há alguns produtos semelhantes aos que os agregados apresentam quando estão se dissolvendo.

É fato que a interface entre matriz de geopolímero e a superfície de agregados apresenta melhores propriedades que a zona de transição característica entre agregado/matriz de cimento Portland <sup>168, 169</sup>. Porém o observado nas microscopias até o momento demonstra que quando o agregado dissolve para se incorporar na matriz, é formada uma distância entre a partícula e matriz em si (Figura 58 – A). Durante a consolidação desses produtos provavelmente essa região estava preenchida com água/solução ativadora, que garantia a mobilidade do material dissolvido do agregado até alcançar a matriz de geopolímero. Ao secar as amostras para realizar as microscopias essa região adquiriu o aspecto demonstrado, e que por não ter incorporado a partícula de agregado completamente se tornou uma região que pode apresentar fragilidade.

De certo modo a presença do agregado nessas matrizes pode trazer tanto benefícios quanto malefícios, a depender do tipo de interação que possui com o meio alcalino e o produto geopolimérico. Quando a partícula de agregado não é capaz de dissolver no meio alcalino, a interface entre a sua superfície com o produto das reações de geopolimerização tem uma conexão forte baseada em ligações químicas que garantem boas propriedades à zona de transição <sup>85, 194</sup>. Caso a partícula de agregado seja suscetível a RAS, ela dissolve no meio alcalino e pode se incorporar na matriz, mas como esse processo é visivelmente mais lento que a reação de ativação alcalina do metacaulim, a formação de vazios entre a matriz e essa partícula é evidenciada. A maneira de se contornar isso é então estabelecer um método de cura que conceda a capacidade dos materiais precursores reajam plenamente, impedindo a presença de vazios entre as partículas parcialmente incorporadas na matriz.

Abordando as microestruturas dos geopolímeros compostos por metacaulim e pelo agregado B com 7 dias de cura a 60 °C, a principal diferença entre essas amostras com as que possui o agregado A é que não foram identificadas partículas de agregado se dissolvendo em meio a matriz como na Figura 55 – B ou Figura 58 – A. Ainda assim alguns pontos se mostram pertinentes sobre essas imagens, onde a primeira microscopia apresentada na Figura 59 corresponde a composição de B87,5%.

Figura 59 – Microestrutura da composição de geopolímero B87,5% com 7 dias de cura a 60 °C. A) Poro de incorporação de ar na matriz; B) Interação entre matriz e partícula de agregado.

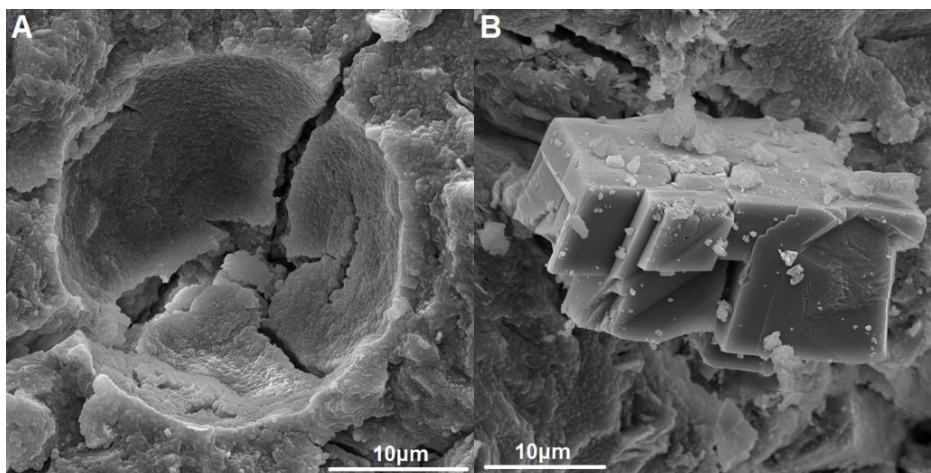


Fonte: o autor.

Como já mencionado anteriormente, nas composições com 87,5% de metacaulim a pequena porcentagem de substituição dificulta a identificação de partículas de agregado, tornando essas matrizes muito semelhantes às composições de referência. Nessa amostra em específico o principal ponto a ser destacado é sobre partículas cristalinas de agregado sendo utilizadas como centros de nucleação de geopolímeros (Figura 59 – B). Diferentemente do que foi observado na Figura 54 – B, a partícula de agregado encontrada nessa microestrutura não apresenta bordas com pontos de dissolução, porque além da sua superfície lisa ela se encontra completamente envolta por geopolímero. Porém, apesar dessa afinidade entre a matriz de geopolímero com a superfície de agregados, estes também poder ser encontrados isolados no meio da matriz como o demonstrado na Figura 60.

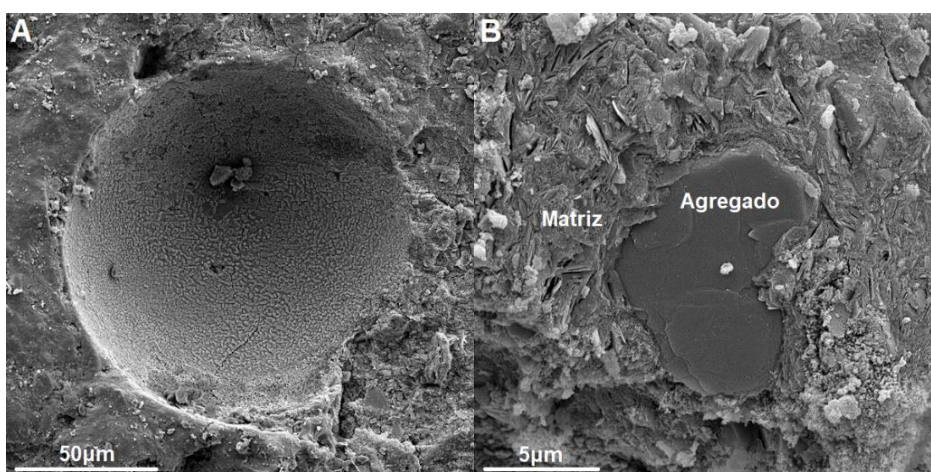
O principal ponto a se destacar nessa microestrutura é a identificação de partículas de agregado que não estão envolvidas com produtos da matriz (Figura 60 – B). A principal justificativa para tal comportamento pode ser a ruptura de partículas maiores de agregado durante a confecção das amostras, pois a partícula de agregado apresentada se encontra com várias trincas e sem evidências de ter sido deteriorada no meio alcalino. Apesar da partícula demonstrada na Figura 60 – B ter sido a única que se apresentou dessa maneira entre as demais amostras, esse fenômeno poderia ter sido identificado em qualquer uma das composições. Dando continuidade às análises, a Figura 61 apresenta a microestrutura da composição B62,5%.

Figura 60 – Microestrutura da composição de geopolímero B75% com 7 dias de cura a 60 °C. A) Poro com fissuras em meio a matriz; B) Partícula de agregado isolada da matriz.



Fonte: o autor.

Figura 61 – Microestrutura da composição de geopolímero B62,5% com 7 dias de cura a 60 °C. A) Poro de incorporação de ar na matriz; B) Interação entre matriz e partícula de agregado.

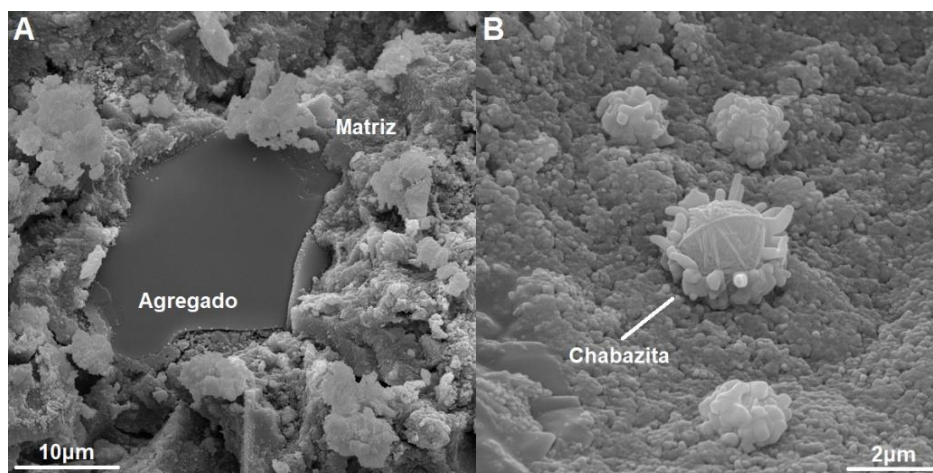


Fonte: o autor.

Neste caso a microestrutura apresentada é muito semelhante à composição B87,5% da Figura 59. Poros ainda sem nenhum indício de produtos da dissolução dos agregados devido os mecanismos da RAS (Figura 61 – A) e partículas cristalinas de agregado servindo como centros de nucleação para a matriz de geopolímero (Figura 61 – B). De modo geral as microscopias das amostras com 7 dias curadas a 60 °C apresentaram muita similaridade entre si independentemente do agregado, onde foram identificadas partículas de agregado tanto servindo como pontos de nucleação para a matriz e outras se incorporando na matriz. Dentre todas as amostras com idade de 7 dias e temperatura de cura de 60 °C, a que apresentou diferentes morfologias

nos produtos é a presente na Figura 62, onde os primeiros indícios da formação de cristais de zeólita foram identificados.

Figura 62 – Microestrutura da composição de geopolímero B50% com 7 dias de cura a 60 °C. A) Partícula de agregado atuando como núcleo da matriz; B) Cristais zeolíticos de chabazita.

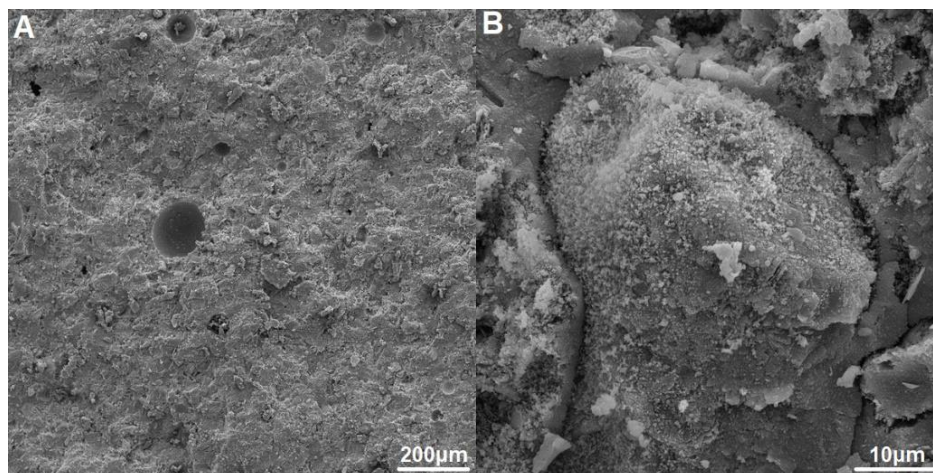


Fonte: o autor.

A Figura 62 – A apresenta uma partícula de agregado em meio a matriz como as demais microscopias demonstram, e o foco deve ser na Figura 62 – B, onde pequenos cristais de chabazita <sup>117, 143</sup> podem ser visualizados no interior dos poros da matriz. Isso é coerente com o apresentado na espectroscopia Raman dessas composições (Figura 45) e com a hipótese então estipulada para justificar a ausência dessas fases cristalinas nos dados de difração de raios X (Figura 41). Os cristais de chabazita aqui presentes se encontram em pequena quantidade, e com dimensões muito reduzidas, dificultando sua identificação por DRX. Porém a espectroscopia Raman analisa pontos muito pequenos com muita precisão, tornando possível a identificação desses materiais.

Isso reforça também o fato de que para formação desses cristais um ambiente propício para isso é necessário. A temperatura de 60 °C e o curto período de cura para essas amostras não é adequada para o desenvolvimento de cristais de chabazita, ainda que a participação das partículas de agregado em meio a matriz de maneira ativa tenha sido verificada. A partir de agora serão analisadas as microestruturas dos produtos com 28 dias de cura a 60 °C. A Figura 63 apresenta então as microscopias da composição de referência nas condições de cura definidas.

Figura 63 – Microestrutura de geopolímero apenas de metacaulim com 28 dias de cura a 60 °C. A) Matriz de geopolímero amorfo; B) Partícula de *filler* de quartzo proveniente do metacaulim.

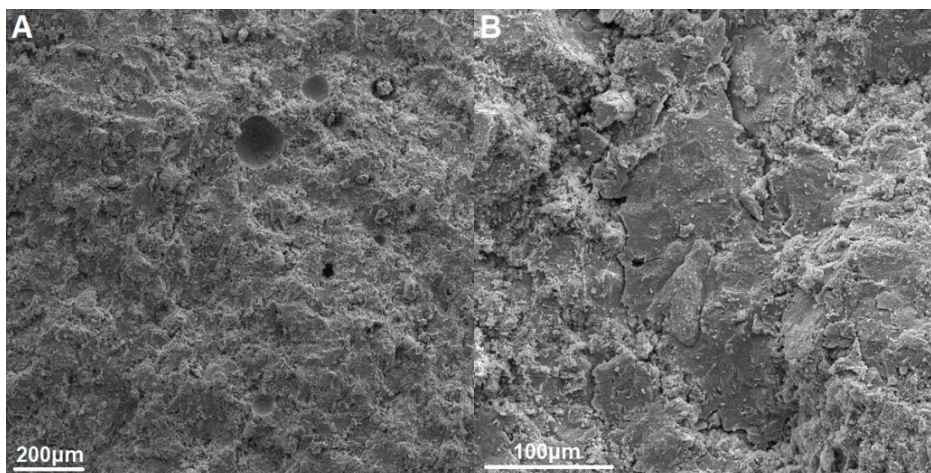


Fonte: o autor.

A microestrutura apresentada na Figura 63 – A não difere da apresentada na Figura 53 – A referente a composição de referência com apenas 7 dias de cura. Isso já era um comportamento esperado nas composições de referência, pelo fato de que a matriz de geopolímero de metacaulim consolida-se muito rapidamente, onde em até 3 dias é possível adquirir suas propriedades características no estado endurecido <sup>2, 135</sup>. O que vale ser ressaltado aqui é a partícula identificada em meio a matriz (Figura 63 – B) que se assemelha a uma partícula de agregado, mesmo essa sendo a composição de referência apenas com metacaulim. Provavelmente se trata de uma partícula de quartzo que se mostra presente em meio ao metacaulim, tendo em vista que o difratograma de raios X (Figura 24) desse material indica a presença desse cristal em meio a composição mineralógica desse precursor.

Na Figura 64 estão apresentadas imagens da microestrutura da composição A87,5%. O aspecto dessa microestrutura é semelhante à composição de referência, não diferenciando-se também das demais microestruturas de composições de 87,5%. A idade não interferiu na morfologia dos produtos e a devido a pequena quantidade de agregado a identificação de partículas de agregado se mostrou impossível para esse caso.

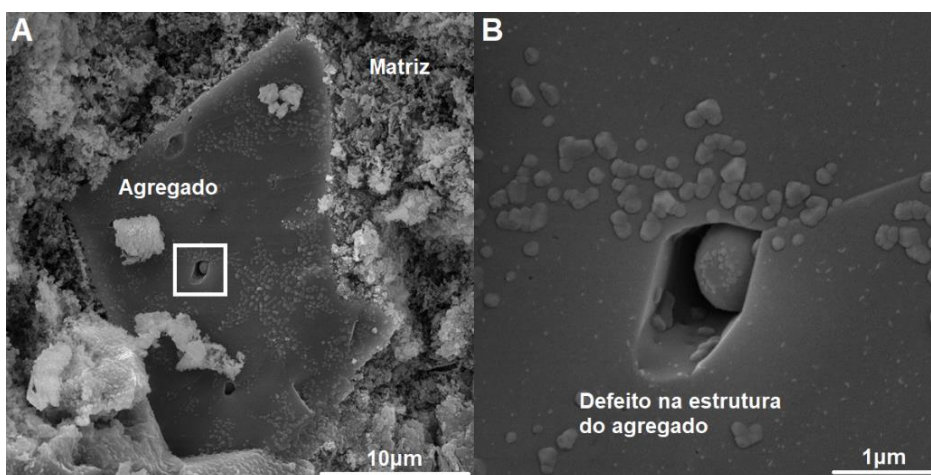
Figura 64 – Microestrutura da composição de geopolímero A87,5% com 28 dias de cura a 60 °C. A) Fase amorfa de geopolímero; B) Fase amorfa de geopolímero.



Fonte: o autor.

Na Figura 65 – A é apresentada uma partícula cristalina de agregado, servindo como ponto de nucleação para a matriz de geopolímero, como já observado em algumas das demais microscopias. Porém o que se destaca é a presença de algumas cavidades no interior do agregado (Figura 65 – B), que podem ser defeitos cristalográficos na partícula do material.

Figura 65 – Microestrutura da composição de geopolímero A75% com 28 dias de cura a 60 °C. A) Partícula de agregado como núcleo da matriz geopolimérica; B) Defeito cristalográfico no agregado.



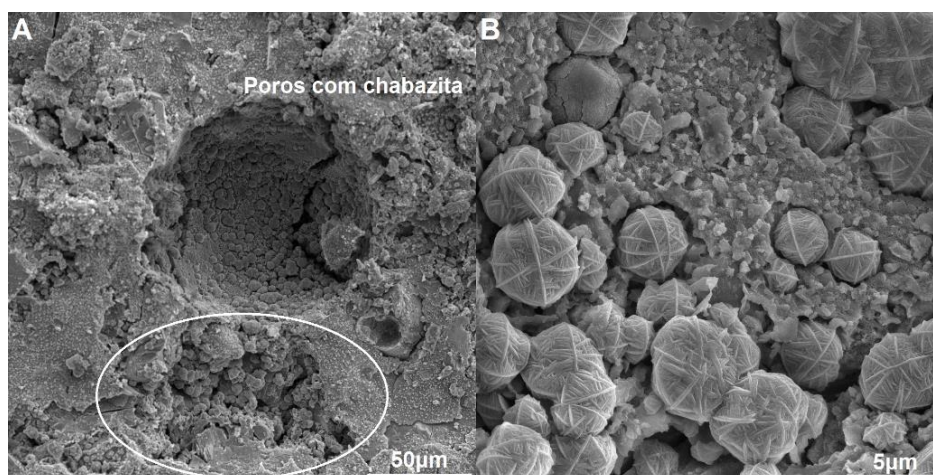
Fonte: o autor.

A presença desses defeitos é comum em materiais cristalinos com impurezas, oriundos do resfriamento do magma durante a formação desses minerais <sup>104, 114</sup>. A estrutura cristalina nessa região diminui sua organização, adquirindo então maior



possibilidade de sofrer a decomposição devido a RAS no ambiente alcalino a qual foi submetida <sup>37</sup>. Isso torna essa região então suscetível a dissolução, proporcionando regiões capazes de se deteriorar até mesmo no interior do agregado cristalino, justificando as cavidades observadas. Já a partir da Figura 66, a presença de cristais de chabazita foi evidenciada concordando com os dados obtidos nos difratogramas de DRX (Figura 42).

Figura 66 – Microestrutura da composição de geopolímero A62,5% com 28 dias de cura a 60 °C. A) Poros e vazios da microestrutura com cristais de chabazita; B) Cristais de chabazita.

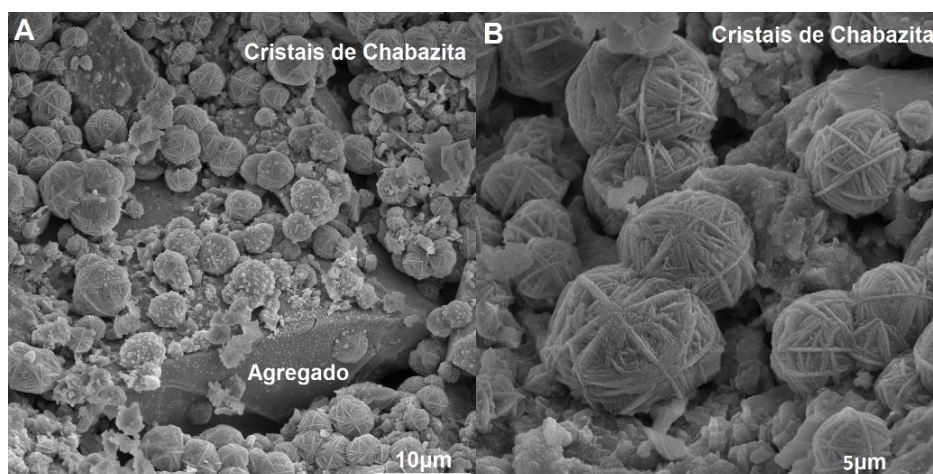


Fonte: o autor.

Nas composições demonstradas na Figura 66 – A cristais de chabazita foram identificados nos poros e vazios da microestrutura, indicando que antes de sua formação os materiais necessários para seu crescimento percolou por esses vazios, de modo similar ao gel deletério da RAS em matrizes de cimento Portland <sup>62, 71</sup>. Esse comportamento demonstra que apesar de curas a 60 °C não serem o ideal para a formação de cristais, a temperatura prolongada de exposição auxilia na cristalização desses produtos zeolíticos. Também deve ser ressaltado que aparentemente a mobilidade dos produtos zeolíticos nos vazios de matrizes geopoliméricas devido à presença de agregados minerais é semelhante ao do gel da RAS. Passando para a Figura 67, um comportamento que auxilia nessa interpretação é visualizado.

Para a microestrutura representada na Figura 67 – A, foi verificada a presença de cristais de chabazita na superfície de partículas de agregado. Os mecanismos de dissolução de agregados devido a RAS determinam que os produtos dessas reações podem ser encontrados no interior de fissuras e na superfície dos agregados <sup>57, 76</sup>.

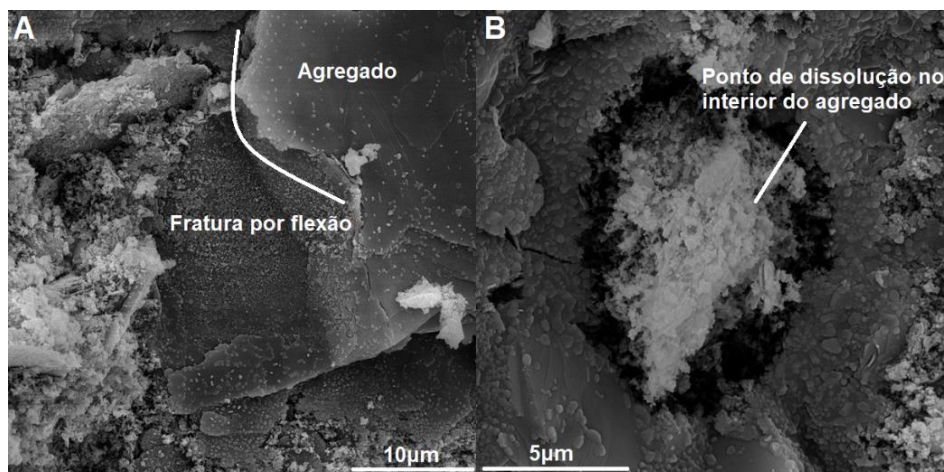
Figura 67 – Microestrutura da composição de geopolímero A50% com 28 dias de cura a 60 °C. A) Cristais de chabazita na superfície de agregados; B) Cristais de chabazita.



Fonte: o autor.

A presença desses cristais na superfície dos agregados se mostra como um acentuado indicativo da capacidade dos agregados dissolverem e consolidarem em estruturas geopoliméricas cristalinas, reforçando a hipótese levantada nas análises de difração de raios X. A formação de fases zeolíticas cristalinas nas amostras com cura a 60 °C não foi exclusiva das composições com o agregado A, onde em algumas das composições com o agregado B também apresentaram essa morfologia na microestrutura. A Figura 68 demonstra a microestrutura da composição B87,5% com 28 dias de cura a 60 °C.

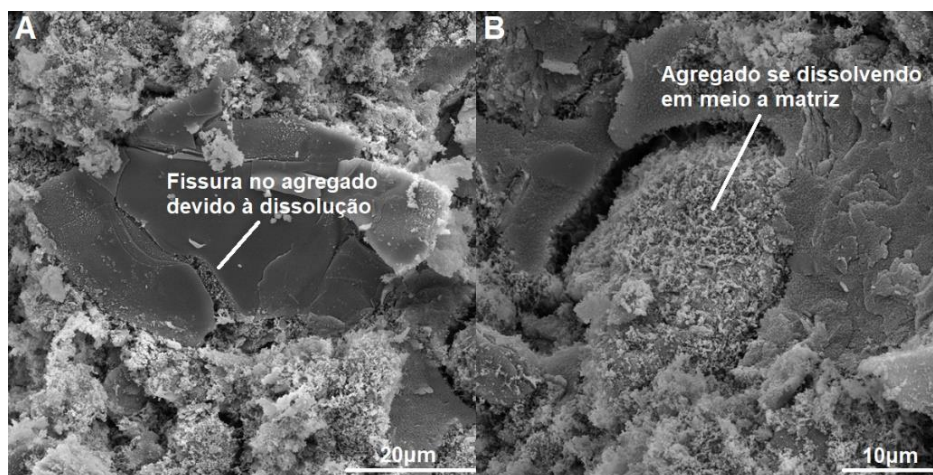
Figura 68 – Microestrutura da composição de geopolímero B87,5% com 28 dias de cura a 60 °C. A) Fratura por flexão no agregado; B) Agregado com pontos internos de dissolução.



Fonte: o autor.

Apesar de ser uma composição com pequenas quantidades de agregado, facilmente foram identificadas partículas de agregado na microestrutura dessas amostras. A partícula de agregado presente na Figura 68 – A demonstra uma fratura que aparenta ter ocorrido por flexão, o que provavelmente ocorreu durante a confecção da amostra para a microscopia. Já na Figura 68 – B é possível visualizar uma partícula de agregado com um ponto de dissolução em seu interior, semelhante ao observado na Figura 65 – B, porém com deterioração consideravelmente mais acentuada. Provavelmente esse agregado apresenta maiores quantidades de defeitos em sua estrutura cristalina, o que é responsável por potencializar a sua suscetibilidade a reações do tipo álcali-agregado. Porém, além da presença de defeitos que podem servir como pontos de ataque alcalino na estrutura dos agregados. A Figura 69 demonstra que defeitos podem ser causados também pelos mecanismos da RAS.

Figura 69 – Microestrutura da composição de geopolímero B75% com 28 dias de cura a 60 °C. A) Agregado com fissuras devido os mecanismos da RAS; B) Partícula de agregado dissolvendo em meio a matriz de geopolímero.



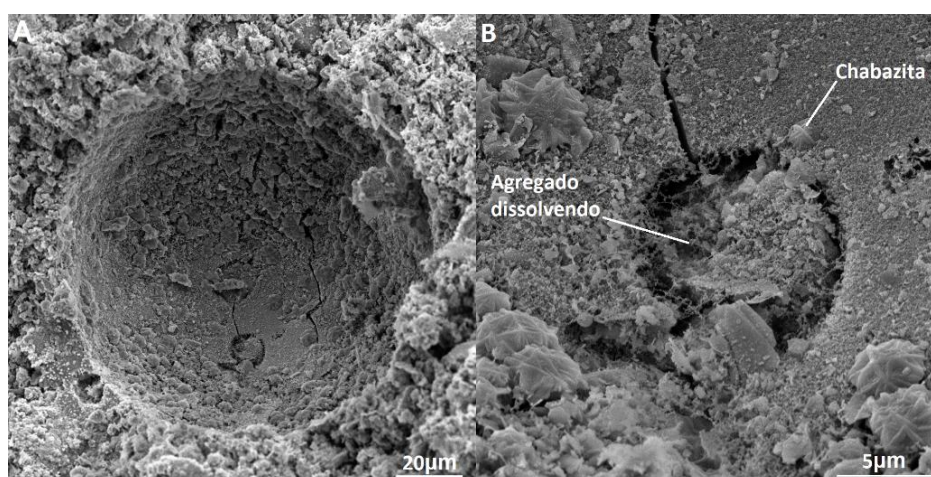
Fonte: o autor.

Na Figura 69 – A é possível observar uma partícula de agregado com fissuras resultantes do processo de deterioração alcalina da partícula, enquanto na Figura 69 – B uma partícula inteira de agregado aparenta estar se incorporando à matriz. Os mecanismos de reação da RAS indicam que as partículas de agregado sofrem o ataque alcalino no seu interior através de fissuras que apresentam, e os produtos de sua dissolução causam tensões internas nessas partículas que proporcionam a sua

ruptura <sup>76</sup>. Ao se romper, a partícula aumenta a própria superfície específica e proporciona então uma possível catalisação da reação de deterioração.

Em meio a matriz de geopolímero a partícula apresentada na Figura 69 – A aparenta estar servindo como ponto de nucleação, e os produtos no interior da sua fissura são muito semelhantes a matriz que a envolve, reforçando novamente a hipótese da capacidade desses materiais em serem utilizados como precursores de geopolímero. Passando agora para a microestrutura da composição B62,5% na Figura 70, são observados alguns indícios de formação de zeólitas.

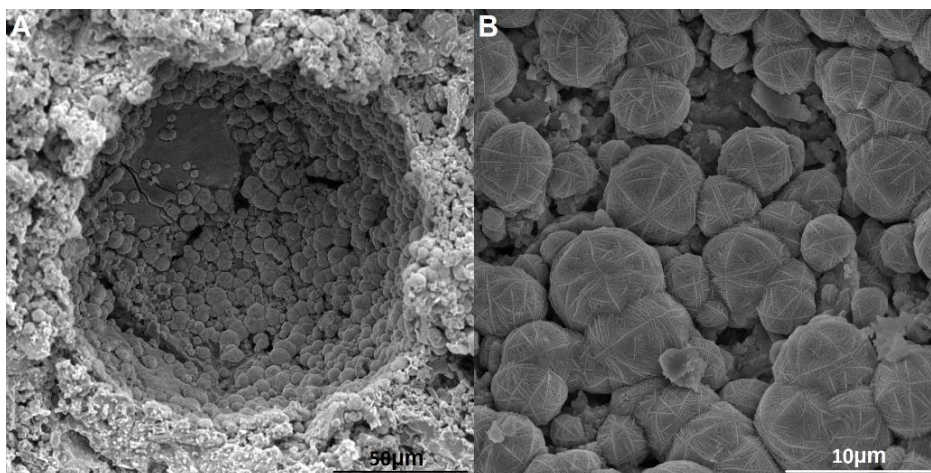
Figura 70 – Microestrutura da composição de geopolímero B62,5% com 28 dias de cura a 60 °C. A) Poros de incorporação de ar na matriz; B) Ponto de dissolução de agregado e formação de chabazita.



Fonte: o autor.

Na Figura 70 – A é apresentado um poro de incorporação de ar na matriz que não apresenta uma superfície lisa como observados na Figura 54 – B ou Figura 60 A, onde provavelmente produtos de dissolução de partículas de agregado depositaram nessa região. Enquanto que na Figura 70 – B foi identificado um ponto em que uma partícula de agregado aparentemente se dissolve e algumas formações cristalinas foram observadas ao seu redor. E de modo semelhante ao observado nas composições com o agregado A da Figura 66 e Figura 67, na microestrutura apresentada Figura 71 a presença de cristais de chabazita foi evidenciada. Apesar do apresentado na Figura 71 não estar em concordância com o difratograma de raios X dessas amostras (Figura 42), os espectros de intensidade Raman acusavam a presença desses cristais nessa composição (Figura 46).

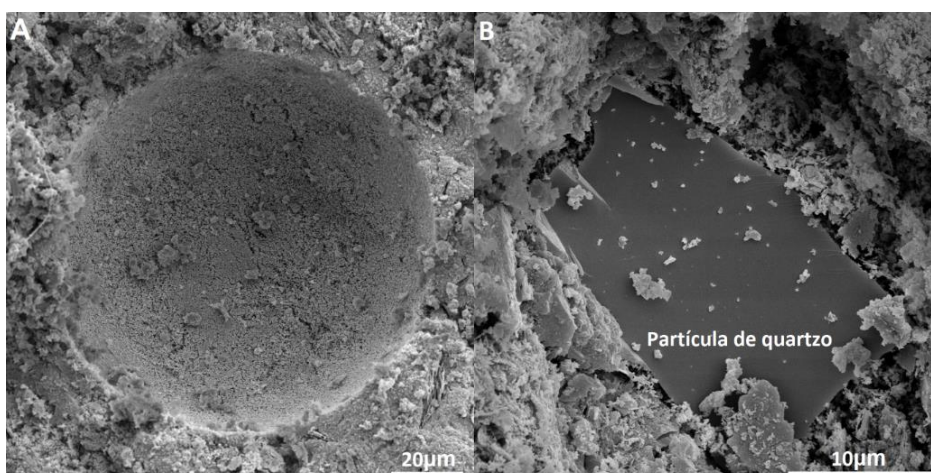
Figura 71 – Microestrutura da composição de geopolímero B50% com 28 dias de cura a 60 °C. A) Poro da matriz com produtos cristalinos em seu interior; B) Cristais de chabazita.



Fonte: o autor.

Os cristais de chabazita nessa composição se depositaram nos poros da microestrutura e apresentaram morfologia semelhante aos cristais presentes nas composições com o agregado A (Figura 66 e Figura 67), provavelmente pelo fato que ambos agregados apresentam majoritariamente quartzo e principalmente albita em sua mineralogia (Figura 25 e Figura 26). Desse modo todas as microscopias de geopolímeros com cura a 60 °C foram apresentadas, passando então para as amostras expostas a curas de 80 °C, começando então pela Figura 72 apresentando a microestrutura da composição de referência com 7 dias de idade.

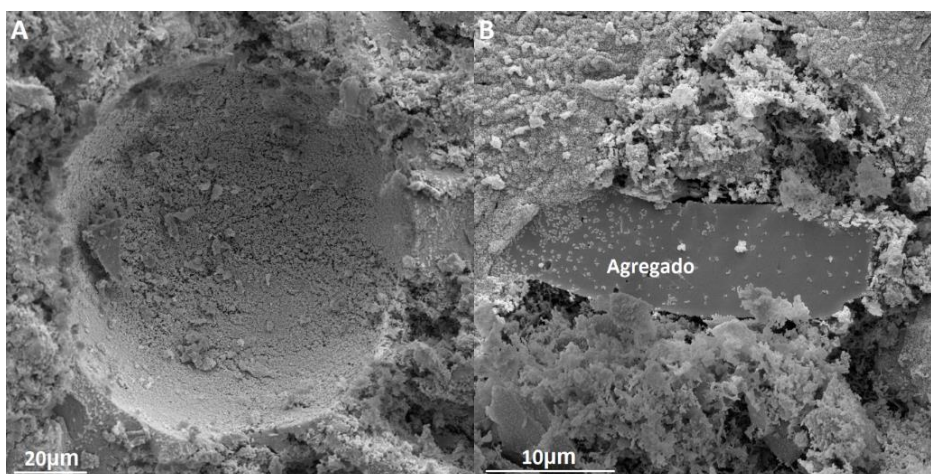
Figura 72 – Microestrutura de geopolímero apenas de metacaulim com 7 dias de cura a 80 °C. A) Poro de incorporação de ar na matriz; B) Partícula de quartzo proveniente do metacaulim.



Fonte: o autor.

O principal ponto que pôde ser destacado referente à microestrutura apresentada na Figura 72 foi a identificação de partículas de quartzo cristalino em meio a matriz, se comportando como o observado em algumas composições de geopolímero, como as presentes na Figura 55 – A ou Figura 62 – A. Os difratogramas de raios X do metacaulim (Figura 24) indicam a presença dessa fase cristalina em meio à esse material, que foi confirmada então pela identificação apresentada na Figura 63 – B e Figura 72 – B. Quanto a morfologia dos produtos da matriz, estes ainda se mostraram amorfos apesar do aumento da temperatura de cura dessas amostras. A composição A87,5% se mostrou semelhante a composição de referência nas mesmas condições de cura, como a Figura 73 demonstra, com morfologia da matriz amorfa e partículas cristalinas como centros de nucleação do produto geopolimérico.

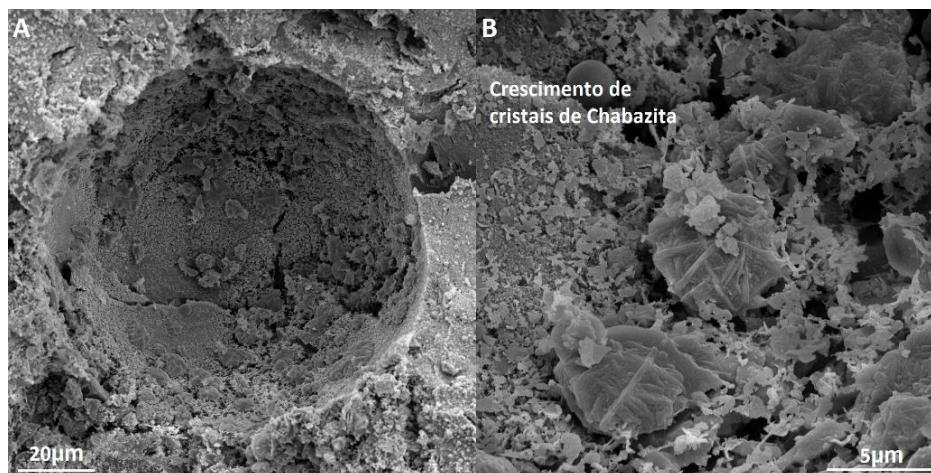
Figura 73 – Microestrutura da composição de geopolímero A87,5% com 7 dias de cura a 80 °C. A) Poro de incorporação de ar na matriz; B) Partícula de agregado como núcleo da matriz geopolimérica.



Fonte: o autor.

A morfologia dos produtos da microestrutura começou a apresentar indícios de cristalização nas composições com pelo menos 25% de agregado substituindo o metacaulim, como a Figura 74 demonstra. Na Figura 74 – A foi identificado a presença de produtos no interior dos poros da matriz, semelhantemente a algumas composições já observadas (Figura 70). Esses materiais presentes do interior dos poros demonstraram pontos de crescimento de cristais de chabazita, o que é concordante com os difratogramas de raios X dessas composições (Figura 43).

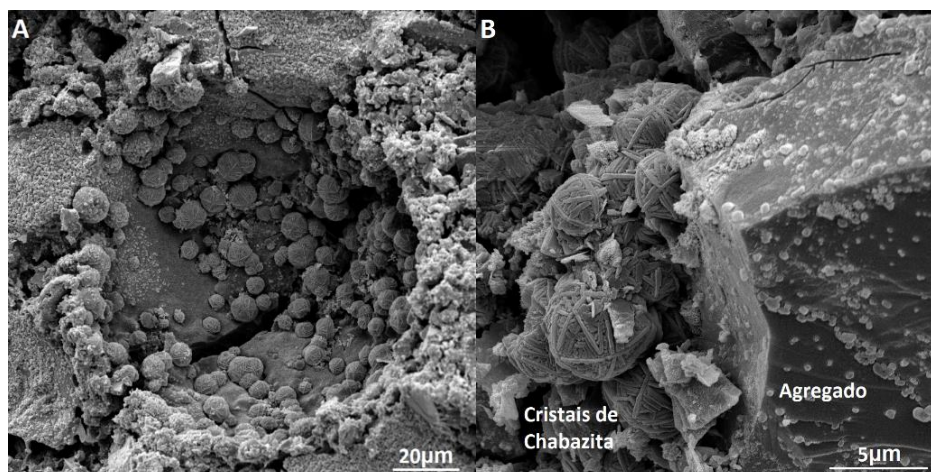
Figura 74 – Microestrutura da composição de geopolímero A75% 7 com dias de cura a 80 °C. A) Poros na matriz devido incorporação de ar; B) Pontos de crescimento de estruturas zeolíticas cristalinas.



Fonte: o autor.

Na Figura 75 os cristais aparentemente apresentam cristais mais definidos no interior dos poros que na Figura 74, e também na superfície de agregados. O aspecto demonstrado na Figura 75 – B em específico é semelhante ao observado na Figura 67 – A. Isso demonstra a afinidade entre os produtos cristalinos e a superfície dos agregados minerais. Os espectros de infravermelho (Figura 49 até Figura 52) foram responsáveis por demonstrar que tanto o geopolímero quanto as fases cristalinas apresentam estrutura molecular semelhante, o que pode facilitar a interação que as duas fases apresentam.

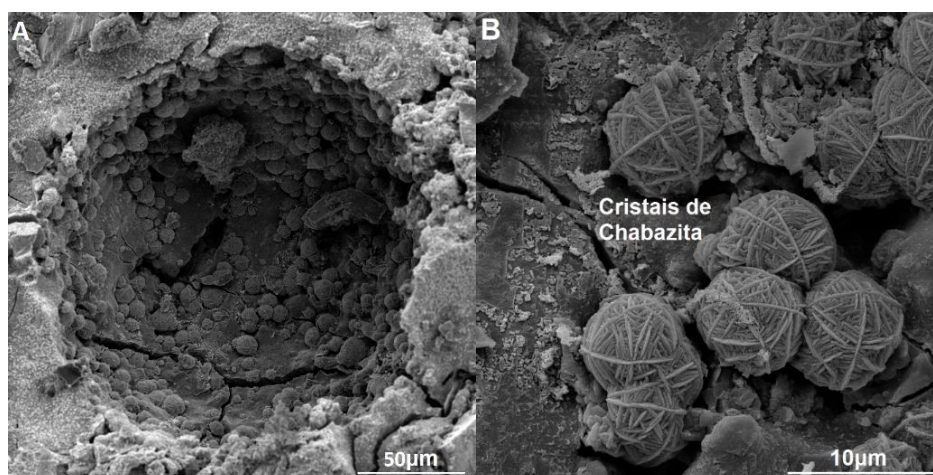
Figura 75 – Microestrutura da composição de geopolímero A62,5% 7 com dias de cura a 80 °C. A) Poro da matriz com estruturas cristalinas em seu interior; B) Formação de cristais de chabazita na superfície do agregado.



Fonte: o autor.

Os mecanismos de aderência que Kai e Dai propuseram em 2021 indica que a estrutura cristalina do agregado é responsável por interferir no mecanismo de aderência das duas fases <sup>85</sup>, onde o grau de condensação de alumínio na superfície de agregados depende da configuração em que as ramificações do agregado se encontram. Tanto o geopolímero quanto os agregados serem tectossilicatos contribuem então para que estes sejam semelhantes e possuam um mecanismo de aderência com maior resistência que o presente em compósitos de cimento Portland e agregado. Porém o fenômeno que foi preferencialmente observado nas microestruturas é a deposição de materiais cristalinos nos poros da matriz, como a Figura 76 apresenta.

Figura 76 – Microestrutura da composição de geopolímero A50% 7 com dias de cura a 80 °C. A) Poro da matriz com estruturas cristalinas em seu interior; B) Cristais de chabazita.

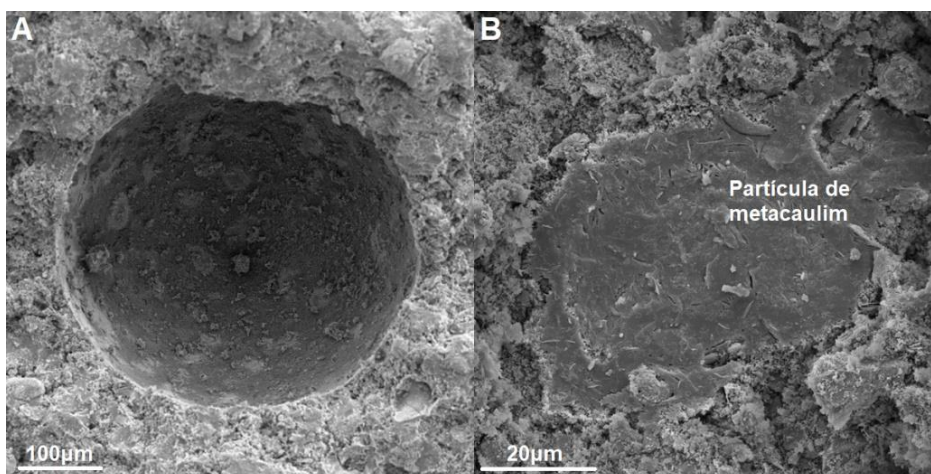


Fonte: o autor.

Aqui o comportamento observado é semelhante às microestruturas apresentadas na Figura 71. Foram identificados poros em meio a matriz que se encontram preenchidos por cristais de chabazita, que provavelmente são provenientes da dissolução dos agregados utilizados na composição. De modo geral para as composições com o agregado A com cura de 7 dias a 80 °C a identificação de morfologias cristalinas foi consideravelmente fácil a partir das composições que utilizam no mínimo 25% de agregados, e o mesmo pode ser dito das composições com o agregado B apresentados da Figura 77 até a Figura 80.



Figura 77 – Microestrutura da composição de geopolímero B87,5% 7 com dias de cura a 80 °C. A) Poro devido à presença de ar na matriz geopolimérica; B) Partícula de metacaulim que aparentemente não sofreu ativação alcalina.

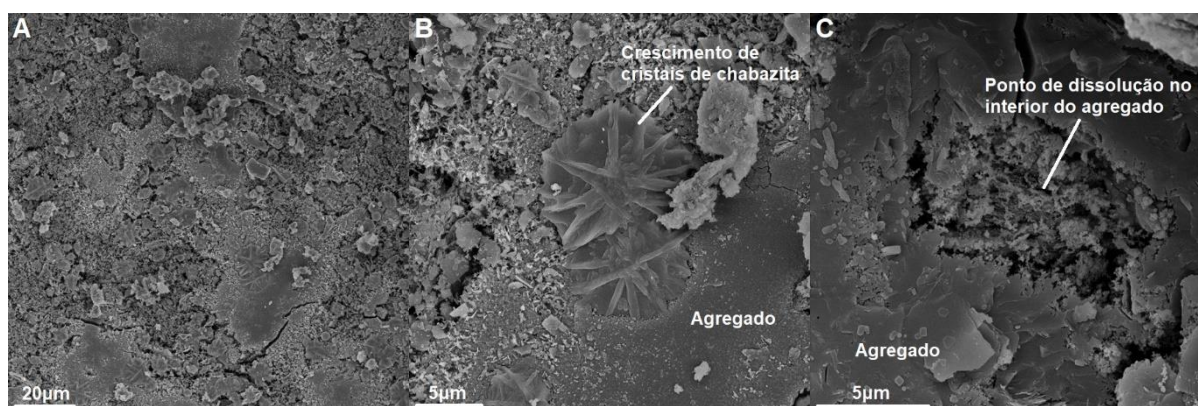


Fonte: o autor.

A microestrutura apresentada não se diferencia das demais composições de 87,5% anteriormente analisadas. Os poros dessa matriz (Figura 77 – A) não aparentam estar preenchidos por produtos da dissolução de agregados, devido às pequenas quantidades desse material nessa composição. Também foi possível identificar a presença do que provavelmente se trata de uma partícula de metacaulim no interior da matriz de geopolímero. Essa partícula se diferencia das demais atribuídas a agregado por apresentar uma maior rugosidade superficial, e não é incomum que o metacaulim não seja totalmente convertido em geopolímero durante a ativação alcalina com soluções ativadoras que possuem silicatos <sup>20, 48</sup>.

Apesar dessa amostra apresentar muita similaridade com as demais com temperatura de cura a 60 °C, na Figura 78 são apresentados os principais efeitos que a temperatura de 80 °C proporciona nessas matrizes. No interior dos poros dessa matriz foram identificados pontos em que ocorreram o crescimento de cristais de chabazita na borda das partículas de agregado (Figura 78 – A e Figura 78 – B).

Figura 78 – Microestrutura da composição de geopolímero B75% com 7 dias de cura a 80 °C. A) Matriz amorfa de geopolímero; B) Crescimento de zeólitas a partir do agregado; C) Partícula de agregado dissolvendo-se a partir de um defeito no seu interior.

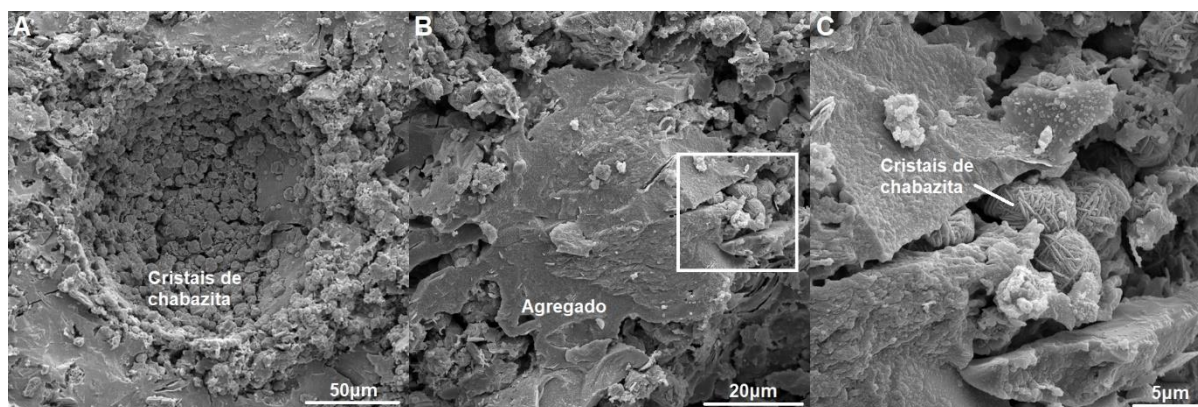


Fonte: o autor.

Como a obtenção natural de cristais chabazita é a partir da conversão de feldspatos em ambientes alcalinos, a superfície do agregado aparentemente é a região preferencial para o crescimento desses cristais em meio a matriz<sup>114, 188</sup>. Esse comportamento propõe que a formação de cristais de chabazita é catalisado pela presença de partículas de agregado, desde que ela seja constituída de feldspato. Caso a partícula seja apenas de quartzo ela ainda irá se dissolver no meio alcalino, porém por não apresentar alumínio o produto da sua deterioração provavelmente não formará chabazita como o demonstrado na Figura 78 – C. A Figura 79 contribui para essa hipótese.

O primeiro ponto a ser destacado quanto a microestrutura apresentada na Figura 79 – A é a presença de cristais de chabazita no interior dos poros da matriz. Os mecanismos da reação álcali-agregado determinam que após a dissolução dos agregados, o gel produzido no seu interior se encaminha para a matriz e se acomoda nos vazios que ela apresenta<sup>58, 76</sup>. Como a presença de agregados na composição de 62,5% é consideravelmente maior que a de 75%, o produto da dissolução dessas partículas aumenta em meio a microestrutura. O metacaulim produz geopolímero muito mais rápido que os agregados devido ao seu potencial químico maior e gera o esqueleto da microestrutura, que será então preenchido pelos produtos da dissolução mais lenta dos agregados.

Figura 79 – Microestrutura da composição de geopolímero B62,5% 7 dias de cura a 80 °C. A) Poro na matriz preenchido com cristais de chabazita; B) Partícula de agregado dissolvendo; C) Cristais de chabazita no ponto de dissolução do agregado.

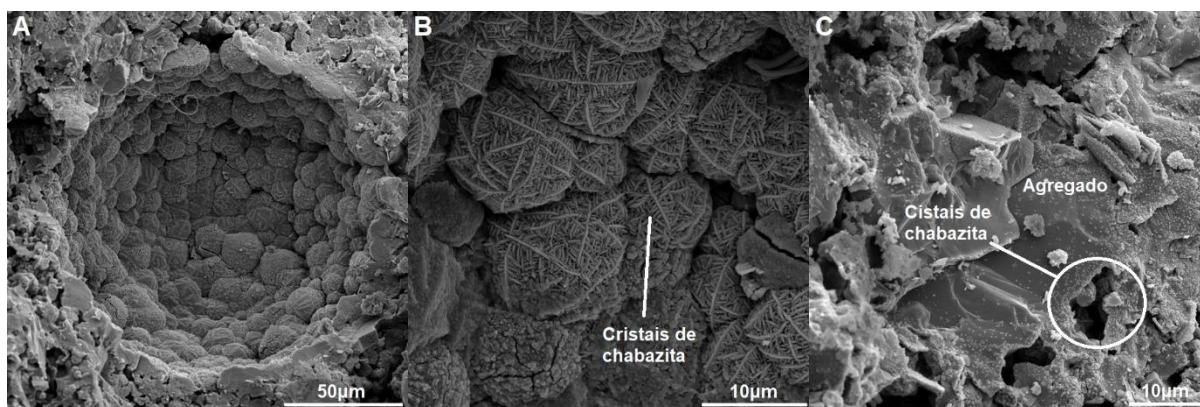


Fonte: o autor.

Como a temperatura auxilia a formação de cristais, os produtos da dissolução das partículas de feldspato podem depositar e cristalizar nos poros garantindo o aspecto observado na Figura 79 – A. porém ainda é possível observar que nessa idade algumas partículas de agregado não foram completamente convertidas para zeólitas, apresentando esses cristais em sua superfície (Figura 79 – B e Figura 79 – C). O mesmo comportamento é observado na Figura 80, porém em maiores quantidades devido à maior presença de agregados.

Nessas imagens o mesmo comportamento é observado que na composição anterior, com agregados sendo consumidos para a formação de chabazita e então o preenchimento dos poros da microestrutura. O que se destaca aqui é a maior quantidade desses cristais e que aparentam ter maiores dimensões comparados com os apresentados na Figura 79. O efeito da substituição do metacaulim por agregados minerais se torna claro, alterando a morfologia dos produtos na microestrutura dos geopolímeros produzidos. As imagens apresentadas demonstram que o nível das alterações proporcionadas pelos agregados são proporcionais à sua quantidade na microestrutura e função da temperatura de cura ao qual foram submetidas.

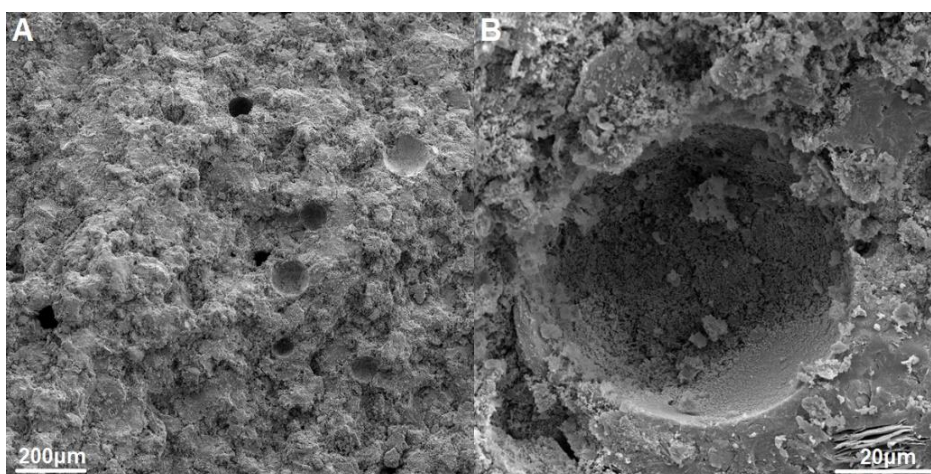
Figura 80 – Microestrutura da composição de geopolímero B50% com 7 dias de cura a 80 °C. A) Poro na matriz preenchido com cristais de chabazita; B) Cristais de chabazita; C) Formação de cristais de chabazita em pontos internos de dissolução do agregado.



Fonte: o autor.

Por fim, são verificadas as microestruturas das amostras com cura de 28 dias a 80 °C, e apesar de que o efeito do tempo de cura nos produtos é menor que o efeito da temperatura de exposição, alterações pontuais foram identificadas. A Figura 81 apresenta a microestrutura da composição de referência para a última condição de cura estudada.

Figura 81 – Microestrutura de geopolímero apenas de metacaulim com 28 dias de cura a 80 °C. A) Matriz amorfa de geopolímero; B) Poro devido incorporação de ar na matriz.

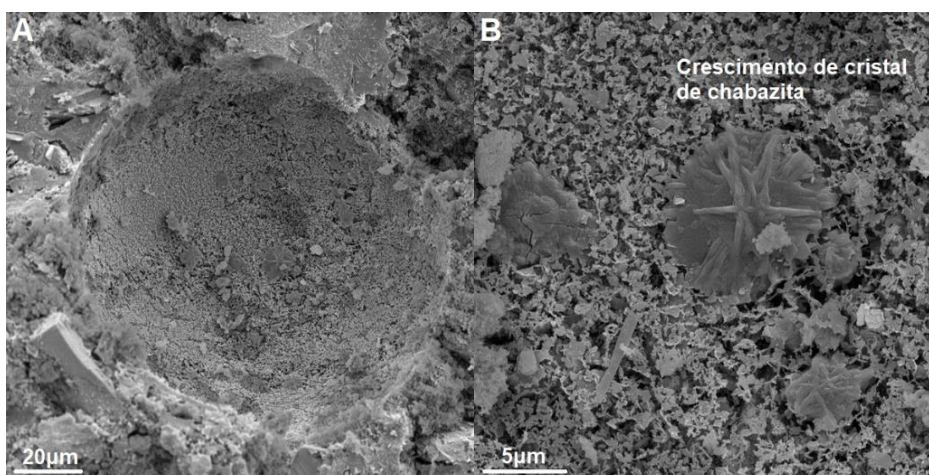


Fonte: o autor.

Como as demais composições de referência, a matriz demonstrada na Figura 81 não possui indícios de produtos cristalinos, apenas produtos amorfos se consolidaram. A constância entre as composições de referência pode se mostrar repetitiva, porém foi essencial para entender a influência dos agregados nessas

matrizes principalmente ao analisar diferentes temperatura de cura. A Figura 82 apresenta a microestrutura da composição A87,5% que se diferencia pontualmente das demais composições dessa porcentagem de substituição de metacaulim.

Figura 82 – Microestrutura da composição de geopolímero A87,5% com 28 dias de cura a 80 °C. A) Poro no interior da matriz; B) Pontos de formação de chabazita cristalina.



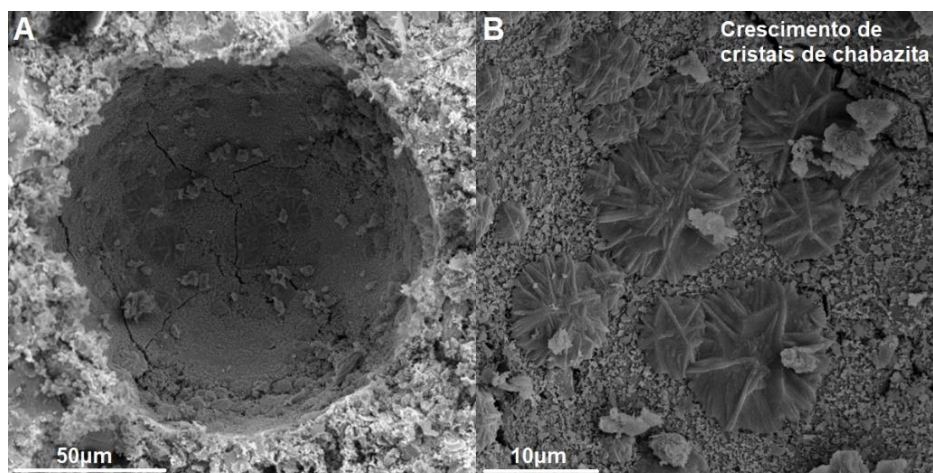
Fonte: o autor.

A Figura 82 – A apresenta um poro sem a presença de cristais de chabazita, o que nesse ponto é coerente com os poros da microestrutura da Figura 77 referente a composição B87,5% com 7 dias de cura a 80 °C. Porém na Figura 82 – B foi possível identificar pontos de crescimento desses cristais, que não foram observados nas demais composições de 87,5%, demonstrando que nesse caso a exposição prolongada a cura proporciona o crescimento desses cristais. Fica evidente então que curas prolongadas auxiliam na cristalização desses materiais, mesmo que sua interferência seja menos pronunciada que a da temperatura. A Figura 83 apresenta a microestrutura da próxima composição com o agregado A, à qual se assemelha muito com a apresentada na Figura 78. Poros que ainda não apresentam cristais de chabazita completamente formados (Figura 83 – A), apenas centros de nucleação de suas estruturas (Figura 83 – B).

A microscopia da Figura 84 também se mostra semelhante com a microscopia presente na Figura 79, com alguns cristais de chabazita presentes no interior dos poros (Figura 84 – A) e partículas de agregado que não foram completamente consumidas para produção de geopolímero e com cristais em sua superfície (Figura 84 – C). E de maneira complementar, foi possível realizar um espectro por energia

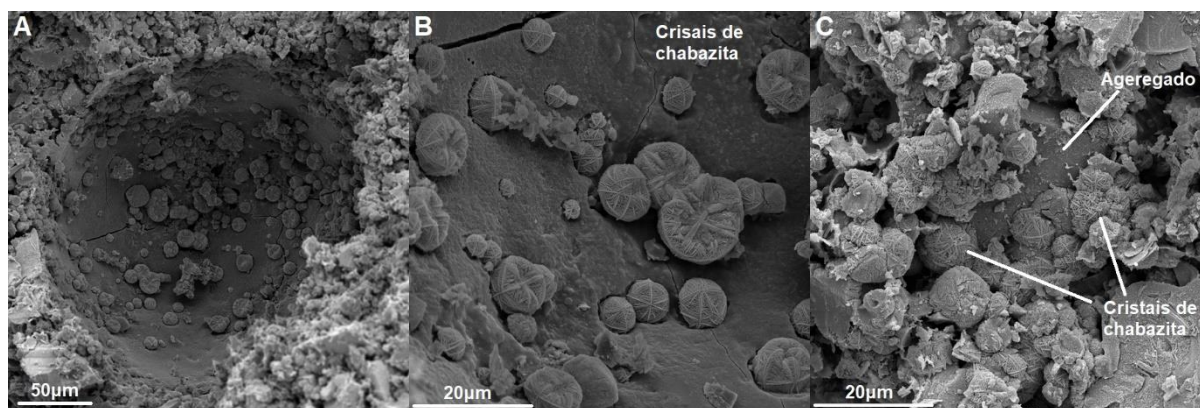
dispersiva desse ponto para verificar quais elementos compõem esses materiais, estando apresentado na Figura 85.

Figura 83 – Microestrutura da composição de geopolímero A75% com 28 dias de cura a 80 °C. A) Poro devido incorporação de ar na matriz; B) Pontos de crescimento de cristais de chabazita.



Fonte: o autor.

Figura 84 – Microestrutura da composição de geopolímero A62,5% com 28 dias de cura a 80 °C. A) Poro com produtos cristalinos no seu interior; B) Cristais de chabazita; C) Formação de chabazita ao redor de partícula de agregado.

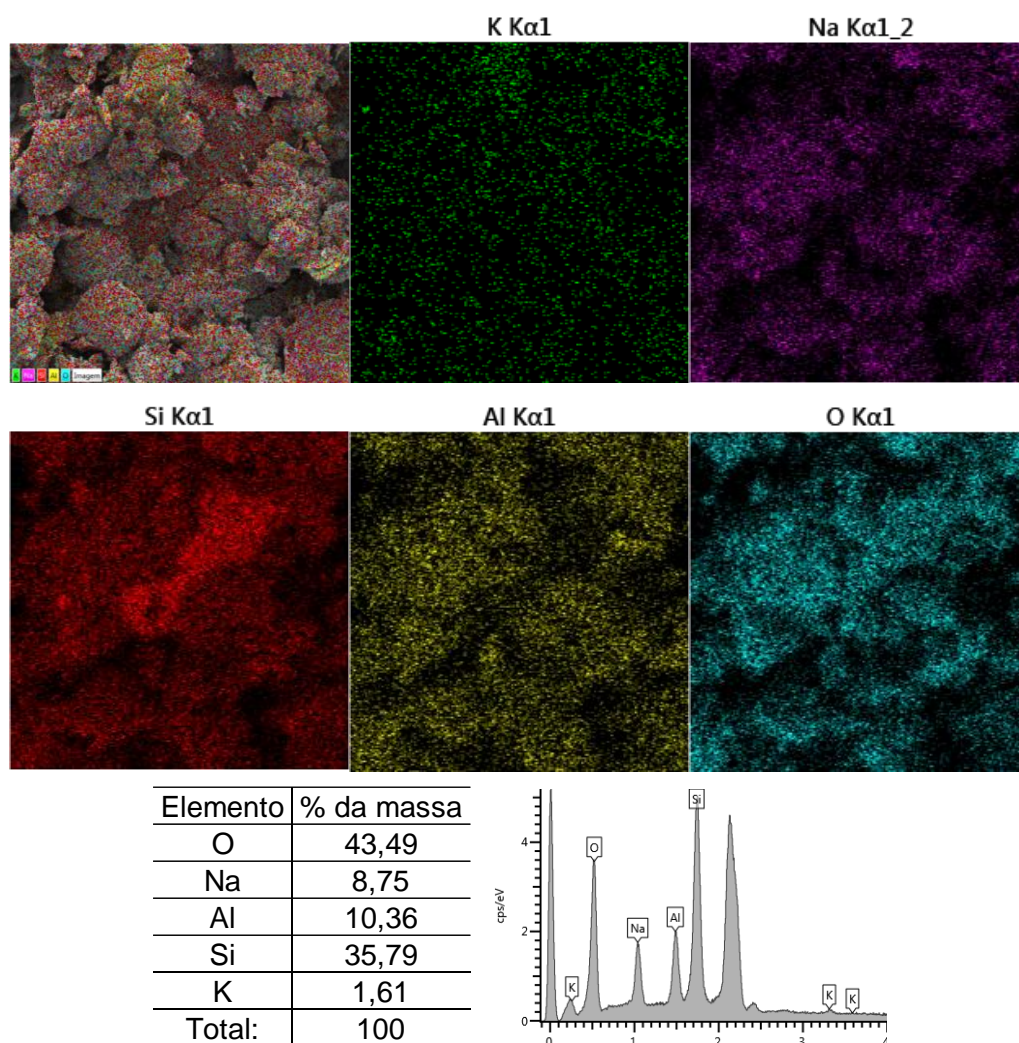


Fonte: o autor.

A Figura 85 trata-se de um mapeamento da região e não uma análise pontual como a apresentada na Figura 57, indicando a posição aproximada em que cada elemento constituinte se encontra. É possível verificar que as quantidades de silício, alumínio, oxigênio e sódio estão em maiores quantidades que o potássio, e que estão distribuídos na amostra conforme os vazios que ela apresenta. O silício em específico está concentrado majoritariamente na partícula de agregado, e o alumínio, o sódio e o potássio nessa região estão levemente apagados, podendo indicar que se trata ou

de uma partícula de albita ou microclínio <sup>113, 114</sup>. A possibilidade dessa partícula ser de microclínio está no fato de que o ativador alcalino proporciona quantidades de sódio para a microestrutura, mascarando a presença de potássio que é característica em microclínio.

Figura 85 – Espectroscopia de energia dispersiva da Figura 84 – C.

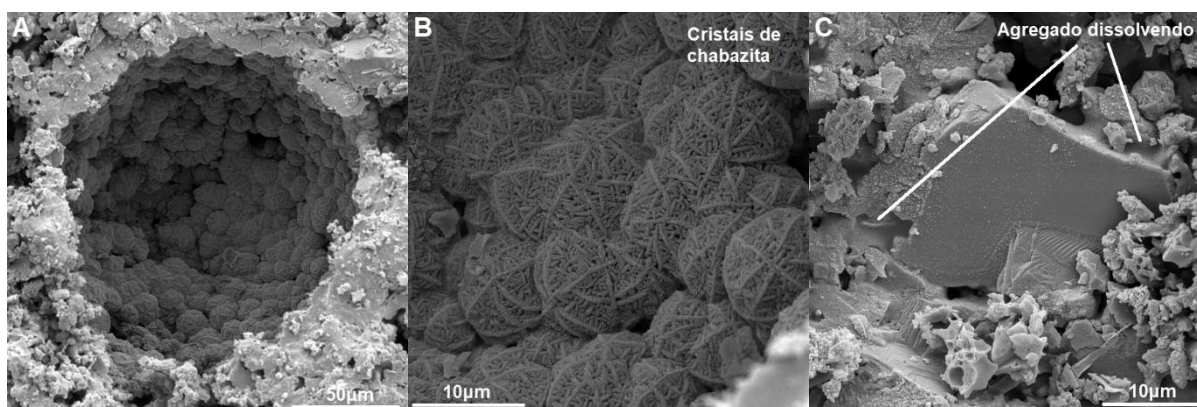


Fonte: o autor.

Caso a partícula seja realmente de microclínio, sua dissolução no meio alcalino justifica o porquê de as quantidades de potássio estarem dispersas por toda a região em que o espectro analisou. Ainda assim os produtos presentes na superfície do agregado são repletos de sódio, indicando que caso o agregado tenha dissolvido e produzido os cristais de chabazita que ali se encontram, provavelmente a partícula é de albita. Independentemente da natureza da partícula, fica evidente que ela se

mostra como um ponto de crescimento dos cristais de zeólitas. Dando fim às amostras com o agregado A, a Figura 86 apresenta a microestrutura da composição A50%.

Figura 86 – Microestrutura da composição de geopolímero A50% com 28 dias de cura a 80 °C. A) Poros na matriz com produtos cristalinos o preenchendo; B) Cristais de Chabazita; C) Partícula de agregado demonstrando focos de dissolução.



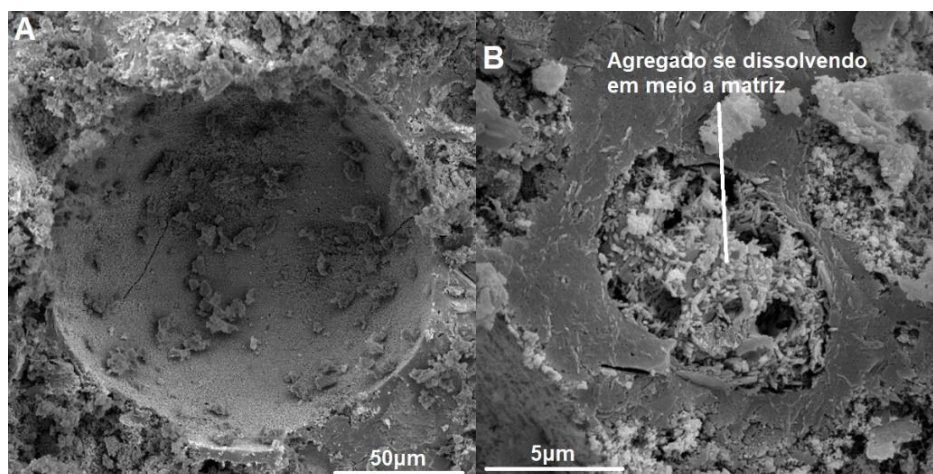
Fonte: o autor.

No interior dos poros dessa matriz foram novamente identificados cristais de chabazita em grandes quantidades (Figura 86 – A e Figura 86 – B) resultado da porcentagem de substituição de metacaulim por agregado nessa composição. Também foi possível observar partículas de agregado dissolvendo em meio a matriz, indicando que mesmo na idade de 28 dias as partículas que são suscetíveis a dissolução ao meio alcalino ainda não foram completamente deterioradas (Figura 86 – C). Ainda assim, provavelmente um período de cura maior provavelmente não resultaria em uma maior taxa de dissolução dessas partículas e incorporação na matriz. Isso se deve ao fato que até mesmo as partículas de metacaulim podem se apresentar plenas após sua mistura com os ativadores, não se convertendo em geopolímeros por condições da cinética de reação que se torna dificultada à medida que a matriz se consolida <sup>48</sup>.

A Figura 87 apresenta a microestrutura da composição B87,5% com 28 dias de cura a 80 °C. Nela foram identificados poros sem a presença de cristais de zeólitas (Figura 87 – A) devido à baixa quantidade de agregados nessa composição. Ainda assim foram observadas partículas de agregado dissolvendo em meio a matriz, provavelmente sendo composta por sílica. A Figura 88 apresenta a microestrutura da composição B75% nessas condições de cura.

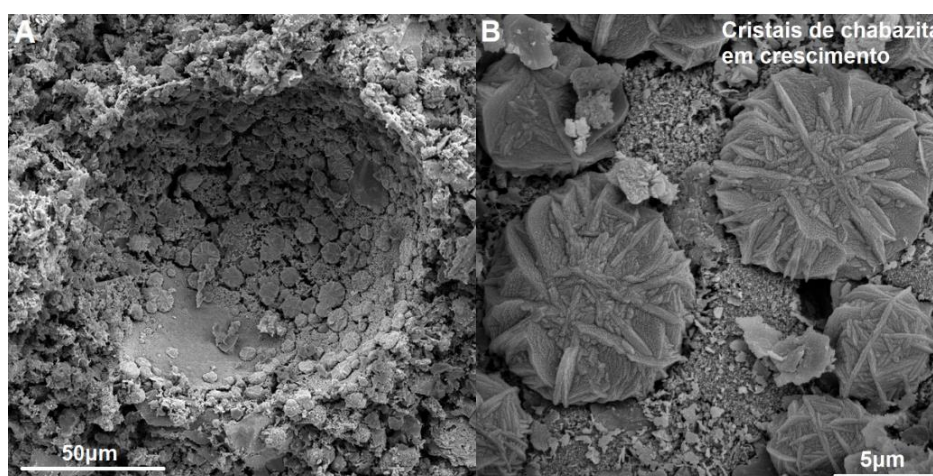


Figura 87 – Microestrutura da composição de geopolímero B87,5% com 28 dias de cura a 80 °C. A) Poro na matriz devido à presença de ar na mistura; B) Partícula de agregado dissolvendo em meio a matriz.



Fonte: o autor.

Figura 88 – Microestrutura da composição de geopolímero B75% com 28 dias de cura a 80 °C. A) Poro da matriz com produtos cristalinos o preenchendo; B) Geopolímeros consolidando em chabazita cristalinas.



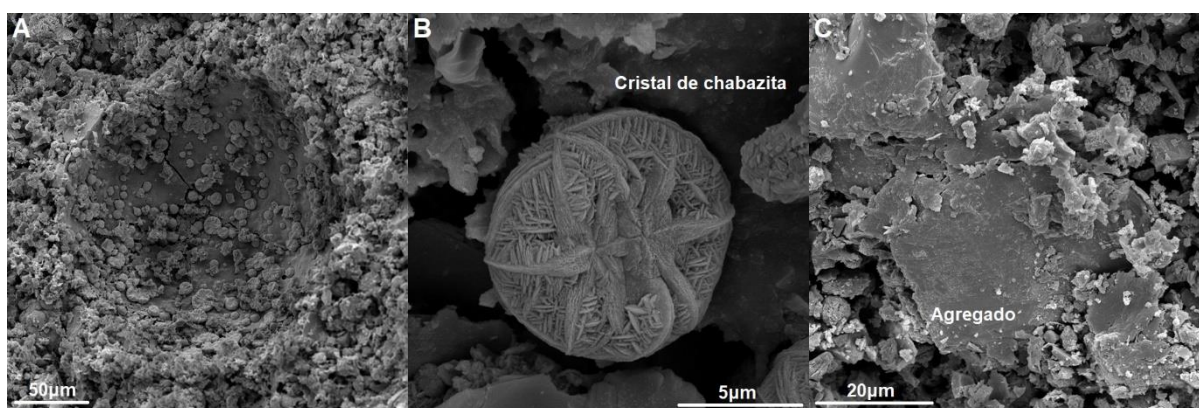
Fonte: o autor.

Já na Figura 88 com a composição B75% os primeiros sinais de cristais são observados na sua microestrutura. O que se destaca aqui em específico para o agregado B é que os cristais em crescimento se mostram em maiores quantidades que na microestrutura da composição A75% (Figura 83) ou B75% com apenas 7 dias de cura (Figura 78). Isso demonstra novamente a importância do tempo de exposição de cura e do potencial reativo do agregado em produzir geopolímeros cristalinos. Ainda assim, os cristais presentes nessa microestrutura (Figura 88– B) ainda não

aparentam estar completamente desenvolvidos como os apresentados pelas amostras de composições com maiores quantidades de agregados curadas a 80 °C.

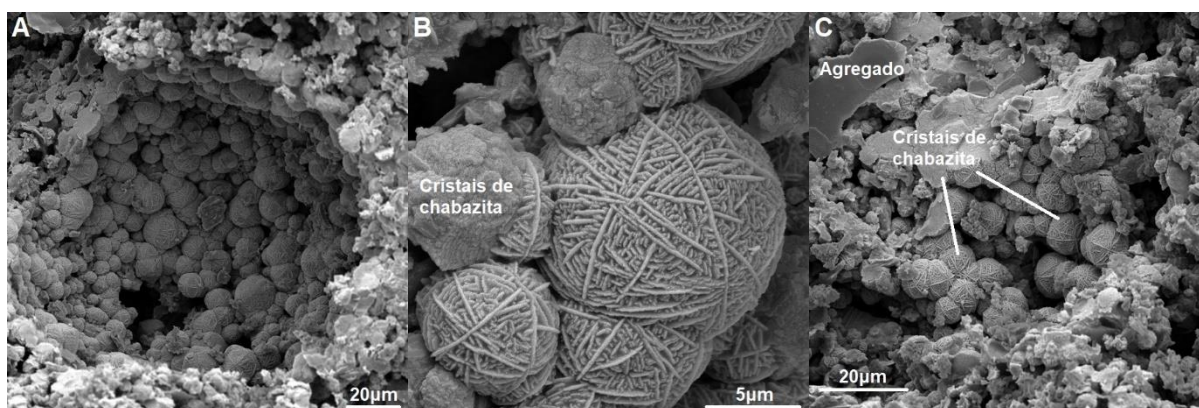
A Figura 89 – B demonstra novamente que com maiores quantidades de agregado os cristais de chabazita se formam de maneira mais uniforme nas matrizes de geopolímero, resultado da dissolução dessas partículas em meio a microestrutura (Figura 89 – C). Isso também é observado na Figura 90 quanto a microestrutura da composição B50%, onde seus poros apresentam cristais de chabazita em maiores quantidades, e cristais muito bem formados no interior desses vazios e ao redor de partículas dissolvidas de agregado.

Figura 89 – Microestrutura da composição de geopolímero B62,5% com 28 dias de cura a 80 °C. A) Poro preenchido com produtos cristalinos; B) Cristais de chabazita; C) Partícula de agregado em meio a matriz.



Fonte: o autor.

Figura 90 – Microestrutura da composição de geopolímero B50% com 28 dias de cura a 80 °C. A) Poro preenchido com produtos cristalinos; B) Cristais de chabazita; C) Formação de cristais de chabazita em regiões próximas a partículas de agregado.



Fonte: o autor.

Isso demarca o fim da análise das microestruturas das amostras produzidas, onde os principais fatores que garantem a modificação morfológica dos produtos observados são principalmente a presença de partículas de agregado substituindo o metacaulim e a temperatura de cura ao qual as composições foram submetidas. Infelizmente o tempo de exposição a cura aparentemente não proporciona um efeito tão pronunciado quanto os dois mencionados anteriormente, indicando que essas matrizes podem se consolidar plenamente com idades de no mínimo 7 dias.

O período prolongado de exposição a cura foi escolhido devido a recomendações da literatura, que recomenda que análises de reatividade álcali-agregado deve ser realizada sempre em idades avançadas<sup>37, 44</sup>. A longa exposição das partículas de agregado em ambientes alcalinos pode desencadear os mecanismos da RAS, mesmo que em um primeiro momento não tenha sido identificado que o agregado em questão apresente potencial reativo para esse mecanismo de degradação.

Ficou clara a influência dos parâmetros de cura na morfologia dos produtos geopoliméricos, principalmente em conjunto com as diferentes porcentagens de substituição de metacaulim. Tanto em idades mais avançadas e temperaturas maiores foi observado a tendência de formação de geopolímeros cristalinos, provenientes da dissolução dos agregados em meio a matriz.

Esse fenômeno pode ser também a justificativa das propriedades mecânicas obtidas nos geopolímeros compostos produzidos (Figura 29 até Figura 36), onde se é conhecido que matrizes de geopolímero cristalinas se mostram piores que matrizes amorfas em quesito de resistências mecânicas<sup>2, 93</sup>. Esse conceito combinado com o fato de que a substituição de metacaulim por agregados alterou as relações molares entre Si/Al/Na dos produtos pode também explicar as variabilidades entre resistências a compressão e tração observadas (Tabela 6).

Ainda assim, o uso dessas condições de cura durante o trabalho foi essencial para o estudo da hipótese estabelecida, onde foi verificado a capacidade de agregados minerais a base de aluminossilicatos com diferentes potenciais reativos para a RAS em sofrer a ativação alcalina e produzir geopolímeros. Isso não ocorre com todas as partículas de agregado, pois algumas fases minerais demonstraram ser cristalinas e com baixo potencial químico, servindo então como pontos de nucleação para o produto geopolimérico.

Concluindo, o efeito misto entre uso como precursor de geopolímeros e ponto de nucleação do produto geopolimérico é pertinente, e deve ser estudado mais a fundo para obtenção de geopolímeros compostos de metacaulim e agregados minerais com otimização de resistências mecânicas.

## 5 CONCLUSÕES

Através dos procedimentos experimentais realizados, entendimentos aprofundados da consolidação de geopolímeros compostos entre metacaulim e agregados suscetíveis a reação álcali-sílica foram obtidos. O primeiro ponto a ser definido é que as partículas de agregado que são reativas em meio alcalino possuem a capacidade de reagir em produtos geopoliméricos que podem complementar a microestrutura da matriz cimentícia.

Os geopolímeros compostos entre metacaulim e os dois agregados utilizados se mostraram sensíveis aos parâmetros de cura em relação ao seu comportamento mecânico, e de modo geral não foi possível definir qual agregado se mostrou o mais adequado para proporcionar elevadas resistências mecânicas. Ressalta-se que buscar diferentes idades e temperaturas de cura é recomendado para compreender melhor o efeito dessas variáveis no desenvolvimento de resistências mecânicas em matrizes de geopolímero com precursores mistos.

Quanto ao efeito do tempo e temperatura de cura das amostras na estrutura de poros capilares que apresentam, foi verificado que em idades mais avançadas a absorção de água resultante diminui, enquanto que em temperatura de cura mais elevada a média geral de absorção de água aumentou. A utilização de agregados como precursores proporcionou também a redução dos teores de absorção de água por imersão, com foco no agregado mais reativo B que se mostrou mais eficiente que o agregado A na redução dessa propriedade.

Através da caracterização química e molecular dos precursores e dos produtos foi verificado que o metacaulim sofreu ativação alcalina e modificou sua estrutura molecular de precursor para geopolímero em todas as composições, idades e temperaturas de cura, independentemente do agregado mineral utilizado. Também foi observado que o produto geopolimérico apresenta estrutura molecular semelhante a algumas fases minerais presentes nos agregados, principalmente dos feldspatos alcalinos. Isso se deve ao fato que produtos cristalinos da ativação alcalina também são tectossilicatos, porém do grupo mineral das zeólitas, as quais foram identificados em composições com elevadas quantidades de agregado curadas a temperaturas mais elevadas.

A presença de agregados nas matrizes foi responsável por modificar a microestrutura dos produtos em diferentes escalas, dependendo principalmente da

porcentagem de substituição de metacaulim e da temperatura de cura utilizada. Quando as amostras foram submetidas a cura de 60 °C, foi identificado que uma parcela das partículas minerais servia como centro de nucleação do produto geopolimérico sem apresentar zona de transição de fases, enquanto outra parcela das partículas era capaz de dissolver em meio a matriz e nela incorporar-se. Enquanto que curadas a 80 °C as partículas de agregado apresentaram maior capacidade de dissolução em meio a matriz, e os produtos dessas reações consolidaram em geopolímeros cristalinos preenchendo os poros e capilares da matriz. Ressalta-se que para ambos os agregados, os efeitos descritos eram atenuados em composições com maiores frações de agregados utilizados como precursores.

## 5.1 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Com base nos dados obtidos no trabalho atual, são sugeridos alguns pontos a serem estudados no futuro com maior aprofundamento.

- Adotar diferentes períodos e temperaturas de cura para geopolímeros compostos de metacaulim e agregado minerais como precursor, focando em desenvolver matrizes com máximas resistências mecânicas.
- Verificar o comportamento de agregados minerais como precursores de geopolímeros não somente em pastas, mas em argamassas e concretos geopoliméricos, visando aplicação em mercado.
- Realizar o mesmo procedimento experimental desse trabalho em questão, porém com diferentes agregados suscetíveis para a RAS e precursores de matrizes álcali-ativadas do tipo Si+Ca, como cinzas volantes ou escórias de alto-forno.

## REFERÊNCIAS

- 1 DAVIDOVITS, J. GEOPOLYMERS Inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, p. 1633–1656, 1991.
- 2 SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview. **Construction and Building Materials**, v. 237, mar. 2020.
- 3 BIEL, O. *et al.* Alkaline activation of kaolin group minerals. **Crystals**, v. 10, n. 4, abr. 2020.
- 4 ROŽEK, P.; KRÓL, M.; MOZGAWA, W. Geopolymer-zeolite composites: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 557–579, 1 set. 2019.
- 5 LI, C.; SUN, H.; LI, L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 9, p. 1341–1349, 2010.
- 6 SAKULICH, A. R. *et al.* Influence of Si: Al ratio on the microstructural and mechanical properties of a fine-limestone aggregate alkali-activated slag concrete. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 43, n. 7, p. 1025–1035, ago. 2010.
- 7 SINGH, B. *et al.* Geopolymer concrete: A review of some recent developments. **Construction and Building Materials**, v. 85, p. 78–90, 15 jun. 2015.
- 8 VAN DEVENTER, J. S. J. *et al.* Chemical Research and Climate Change as Drivers in the Commercial Adoption of Alkali Activated Materials. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 1, p. 145–155, mar. 2010.
- 9 DUXSON, P. *et al.* The role of inorganic polymer technology in the development of “green concrete”. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 12, p. 1590–1597, dez. 2007.
- 10 LIMA JUNIOR, L. C. M. **O USO DO VIDRO RECICLADO COMO PRECURSOR DE SISTEMAS CIMENTANTES GEOPOLIMÉRICOS**. 2016. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.
- 11 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, dez. 2007.
- 12 WAN, Q.; RAO, F.; SONG, S. Reexamining calcination of kaolinite for the synthesis of metakaolin geopolymers - roles of dehydroxylation and recrystallization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 460, p. 74–80, mar. 2017.

- 13 HAQ, E. U.; PADMANABHAN, S. K.; LICCIULLI, A. Synthesis and characteristics of fly ash and bottom ash based geopolymers-A comparative study. **Ceramics International**, v. 40, n. 2, p. 2965–2971, mar. 2014.
- 14 LU, Y. *et al.* Microstructure evolution mechanism of geopolymers with exposure to high-temperature environment. **Crystals**, v. 11, n. 9, set. 2021.
- 15 DUXSON, P. *et al.* 39K NMR of free potassium in geopolymers. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 26, p. 9208–9210, dez. 2006.
- 16 GARCÍA-LODEIRO, I. *et al.* Effect of calcium additions on N-A-S-H cementitious gels. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 7, p. 1934–1940, jul. 2010.
- 17 LI, N. *et al.* Some Progresses in the Challenges for Geopolymer. 431., 2018, **IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.** [...] Institute of Physics Publishing, nov. 2018.
- 18 CASTILLO, H. *et al.* State of the art of geopolymers: A review. **E-Polymers**, v. 22, n. 1, p. 108–124, 1 jan. 2022.
- 19 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, maio 2017.
- 20 GHARZOUNI, A. *et al.* Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 410, p. 127–134, fev. 2015.
- 21 TCHADJIE, L. N.; EKOLU, S. O. Enhancing the reactivity of aluminosilicate materials toward geopolymer synthesis. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 7, p. 4709–4733, 1 abr. 2018.
- 22 ARNOULT, M. *et al.* Geopolymer synthesized using reactive or unreactive aluminosilicate. understanding of reactive mixture. **Materials Chemistry and Physics**, v. 237, nov. 2019.
- 23 XU, H.; DEVENTER, J. S. J. V. The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.**, v. 2016, p. 27–44, 2003.
- 24 LIU, C.; MA, H. Hydrothermal decomposition process of K-feldspar in NaOH solution. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 16, n. 1, jan. 2021.
- 25 SU, S.; MA, H.; CHUAN, X. Hydrothermal synthesis of zeolite A from K-feldspar and its crystallization mechanism. **Advanced Powder Technology**, v. 27, n. 1, p. 139–144, jan. 2016.
- 26 CALLISTER, W. D.; RETHWISH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 8. ed. [s.l: s.n.].



- 27 LEEMANN, A. *et al.* Alkali-Silica reaction: The Influence of calcium on silica dissolution and the formation of reaction products. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 4, p. 1243–1249, abr. 2011.
- 28 LEEMANN, A.; LURA, P. E-modulus of the alkali-silica-reaction product determined by micro-indentation. **Construction and Building Materials**, v. 44, p. 221–227, 2013.
- 29 ZHOU, H. *et al.* Study on experiments of metakaolin in relation to Alkali-silica reaction. 629–630., 2015, Key Eng. Mater. [...] **Trans Tech Publications Ltd**, 2015.
- 30 HASPARYK, N. P. **Investigação de Concretos Afetados Pela Reação Álcali-Agregado e Caracterização Avançada do Gel Exsudado**. 2005. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- 31 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 de Mestrado – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2018.
- 32 DROLET, C.; DUCHESNE, J.; FOURNIER, B. Effect of alkali release by aggregates on alkali-silica reaction. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 263–276, dez. 2017.
- 33 LEEMANN, A.; HOLZER, L. Alkali-aggregate reaction-identifying reactive silicates in complex aggregates by ESEM observation of dissolution features. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 7–8, p. 796–801, ago. 2005.
- 34 STRACK, C. M. *et al.* Impact of aggregate mineralogy and exposure solution on alkali-silica reaction product composition and structure within accelerated test conditions. **Construction and Building Materials**, v. 240, abr. 2020.
- 35 LEEMANN, A. Raman microscopy of alkali-silica reaction (ASR) products formed in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 102, p. 41–47, dez. 2017.
- 36 WEI, J. *et al.* Mitigating alkali-silica reaction induced concrete degradation through cement substitution by metakaolin and bentonite. **Applied Clay Science**, v. 182, dez. 2019.
- 37 BROEKMANS, M. A. T. M. **Deleterious reactions of aggregate with alkalis in concrete**. [s.l: s.n.]. v. 74
- 38 GADEA, J. *et al.* Reactividad árido-álcali en áridos empleados para hormigón. **Materiales de Construcción**, v. 60, n. 299, p. 69–78, 2010.
- 39 KRÓL, M.; MOZGAWA, W. Zeolite layer on metakaolin-based support. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 282, p. 109–113, jul. 2019.

- 40 LONGHI, M. A. *et al.* New selective dissolution process to quantify reaction extent and product stability in metakaolin-based geopolymers. **Composites Part B: Engineering**, v. 176, nov. 2019.
- 41 GAO, T. *et al.* Benefits of using steel slag in cement clinker production for environmental conservation and economic revenue generation. **Journal of Cleaner Production**, v. 282, fev. 2021.
- 42 HANEIN, T.; GALVEZ-MARTOS, J. L.; BANNERMAN, M. N. Carbon footprint of calcium sulfoaluminate clinker production. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 2278–2287, jan. 2018.
- 43 MENÉNDEZ, E. *et al.* Sustainable and durable performance of pozzolanic additions to prevent alkali-silica reaction (ASR) promoted by aggregates with different reaction rates. **Applied Sciences** (Switzerland), v. 10, n. 24, p. 1–24, 2 dez. 2020.
- 44 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 Inc.**, 2015. p. 397–422.
- 45 KIM, T.; OLEK, J. Chemical sequence and kinetics of alkali-silica reaction part I. Experiments. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 7, p. 2195–2203, 2014.
- 46 KIM, T.; OLEK, J. Chemical sequence and kinetics of alkali-silica reaction part II. A thermodynamic model. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 7, p. 2204–2212, 2014.
- 47 ZHANG, Z. *et al.* Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. the activation of metakaolin with sodium hydroxide. **Thermochemica Acta**, v. 539, p. 23–33, jul. 2012.
- 48 ZHANG, Z. *et al.* Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin. **Thermochemica Acta**, v. 565, p. 163–171, 2013.
- 49 ABDELRAHMAN, O.; GARG, N. Impact of Na/Al Ratio on the Extent of Alkali-Activation Reaction: Non-linearity and Diminishing Returns. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, jan. 2022.
- 50 ZHANG, F. *et al.* Role of alkali cation in compressive strength of metakaolin based geopolymers. **Ceramics International**, v. 43, n. 4, p. 3811–3817, mar. 2017.
- 51 HOU, L.; LI, J.; LU, Z. YUAN. Effect of Na/Al on formation, structures and properties of metakaolin based Na-geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 226, p. 250–258, nov. 2019.
- 52 EL HAFID, K.; HAJJAJI, M.; EL HAFID, H. Influence of NaOH concentration on microstructure and properties of cured alkali-activated calcined clay. **Journal of Building Engineering**, v. 11, p. 158–165, 1 maio 2017.

- 53 HUANG, G. *et al.* Influence of NaOH content on the alkali conversion mechanism in MSWI bottom ash alkali-activated mortars. **Construction and Building Materials**, v. 248, jul. 2020.
- 54 GARTNER, E. Discussion of the paper “A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration,” by L. Nicoleau and A. Nonat, **Cement and Concrete Research**. 86 (2016) 1–11. *Cement and Concrete Research*, v. 104, p. 114–117, 1 fev. 2018.
- 55 NICOLEAU, L.; NONAT, A. A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 86, p. 1–11, ago. 2016.
- 56 KIM, T.; OLEK, J.; JEONG, H. G. Alkali-silica reaction: Kinetics of chemistry of pore solution and calcium hydroxide content in cementitious system. **Cement and Concrete Research**, v. 71, p. 36–45, 2015.
- 57 PEREIRA, E. *et al.* Combined effect of alkali-aggregate reaction (AAR) and internal sulfate attack (ISA): Microstructural and porous structure modifications of portland cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 362, p. 129676, jan. 2023.
- 58 GLASSER, L. S. D.; KATAOKA, N. THE CHEMISTRY OF “ALKALI-AGGREGATE” REACTION. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 11, p. 1–9, 1981.
- 59 MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **CONCRETO: MICROESTRUTURA, PROPRIEDADES E MATERIAIS**. 2. ed. [s.l.] Ibracon, 2014.
- 60 TIECHER, F. *et al.* Influence of mesostasis in volcanic rocks on the alkali-aggregate reaction. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 10, p. 1130–1140, nov. 2012.
- 61 THOMAS, M. *et al.* Test methods for evaluating preventive measures for controlling expansion due to alkali-silica reaction in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 10, p. 1842–1856, out. 2006.
- 62 FOURNIER, B.; BÉRUBÉ, M.-A.; ROGERS, C. A. Proposed Guidelines for the Prevention of Alkali-Silica Reaction in New Concrete Structures. Transportation Research Record: **Journal of the Transportation Research Board**, v. 1668, n. 1, p. 48–53, jan. 1999.
- 63 POUHET, R.; CYR, M. Alkali-silica reaction in metakaolin-based geopolymer mortar. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 48, n. 3, p. 571–583, 2014.
- 64 CRUNDWELL, F. K. The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part I - A new theory of non-oxidation dissolution. **Hydrometallurgy**, v. 149, p. 252–264, out. 2014.

- 65 LOCATI, F. *et al.* Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> release from potassic and calcic-sodic feldspars into alkaline solutions. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 8, p. 1189–1196, ago. 2010.
- 66 COUTO, T. A. **REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO ESTUDO DO FENÔMENO EM ROCHAS SILICOSAS**. 2008. Dissertação de Mestrado – UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS, Goiânia, 2008.
- 67 ALMEIDA, T. S. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GÉIS DA REAÇÃO ÁLCALI-SÍLICA EM CONDIÇÕES ACELERADAS**. 2015. Dissertação de Doutorado – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.
- 68 GLASSER, L. D.; KATAOKA, N. ON THE ROLE OF CALCIUM IN THE ALKALI-AGGREGATE REACTION. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 12, p. 321–331, 1982.
- 69 CHIANG, Y.; CHANG, S.-W. Bridging the gap between NMR measured mean silicate chain length and nano-scale silicate polymorphism of calcium silicate hydrates. **Cement and Concrete Research**, v. 140, p. 106268, fev. 2021.
- 70 GHABEZLOO, S. Effect of the variations of clinker composition on the poroelastic properties of hardened class G cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 8, p. 920–922, ago. 2011.
- 71 HASPARYK, N. P.; MONTEIRO, P. J.; DAL MOLIN, D. C. Investigation of Mechanical Properties of Mass Concrete Affected by Alkali-Aggregate Reaction. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 21, n. 6, p. 294–297, jun. 2009.
- 72 NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 5. ed. [s.l.] Bookman, 2016.
- 73 SAHA, A. K. *et al.* The ASR mechanism of reactive aggregates in concrete and its mitigation by fly ash: A critical review. **Construction and Building Materials**, v. 171, p. 743–758, 20 maio 2018.
- 74 CZAPIK, P. Microstructure and degradation of mortar containing waste glass aggregate as evaluated by various microscopic techniques. **Materials**, v. 13, n. 9, maio 2020.
- 75 GUTHRIE, G. D.; CAREY, J. W. A thermodynamic and kinetic model for paste-aggregate interactions and the alkali-silica reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 76, p. 107–120, jul. 2015.
- 76 JOO, H. E.; TAKAHASHI, Y. Analytical and experimental studies on alkali-silica reaction mechanism: Aggregate cracking and chemical composition change of gel. **Cement and Concrete Composites**, v. 139, p. 105003, maio 2023.
- 77 PAN, J. *et al.* Meso-scale particle modeling of concrete deterioration caused by alkali-aggregate reaction. **International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics**, v. 37, n. 16, p. 2690–2705, nov. 2013.

78 MAHANAMA, D. *et al.* Evaluating Effect of GGBFS in Alkali–Silica Reaction in Geopolymer Mortar with Accelerated Mortar Bar Test. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, n. 8, p. 04019167, ago. 2019.

79 PAUDEL, S. R.; YANG, M.; GAO, Z. pH Level of Pore Solution in Alkali-Activated Fly-Ash Geopolymer Concrete and Its Effect on ASR of Aggregates with Different Silicate Contents. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 32, n. 9, p. 04020257, set. 2020.

80 LEI, J.; FU, J.; YANG, E.-H. Alkali-Silica Reaction Resistance and Pore Solution Composition of Low-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete. **Infrastructures**, v. 5, n. 11, p. 96, 6 nov. 2020.

81 WILLIAMSON, T.; JUENGER, M. C. G. The role of activating solution concentration on alkali-silica reaction in alkali-activated fly ash concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 83, p. 124–130, maio 2016.

82 EKOLU, S.; TCHADJIÉ, L.; NAGHIZADEH, A. Alkali-silica reaction resistance versus susceptibility of geopolymer binders. **MATEC Web of Conferences**, v. 361, p. 06003, 2022.

83 MORAES, M. C. D. *et al.* Alkali-activated cement subject to alkali-aggregate reaction. **ACI Materials Journal**, v. 118, n. 5, p. 137–147, set. 2021.

84 PENG, H. *et al.* Synthesis and Reaction Mechanism of an Alkali-Activated Metakaolin-Slag Composite System at Room Temperature. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, n. 1, p. 04018345, jan. 2019.

85 KAI, M. F.; DAI, J. G. Understanding geopolymer binder-aggregate interfacial characteristics at molecular level. **Cement and Concrete Research**, v. 149, nov. 2021.

86 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, ago. 2017.

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

88 LERTCUMFU, N. *et al.* Influence of graphene oxide additive on physical, microstructure, adsorption, and photocatalytic properties of calcined kaolinite-based geopolymer ceramic composites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 602, out. 2020.

89 PAIVA, M. V. DE; CARVALHO, C. M.; SIMAS, T. B. Geopolímeros: Uma revisão das características e aplicações na construção civil. 2020, **Congr. Araguaense Ciênc. Exata Tecnol. E Soc. Apl.** [...] 2020.

- 90 SCHEINHERROVÁ, L. *et al.* Effects of accelerated carbonation on properties of ceramic-based geopolymers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 145, n. 6, p. 2951–2966, set. 2021.
- 91 FREIRE, A. L. *et al.* Geopolymers produced with fly ash and rice husk ash applied to CO<sub>2</sub> capture. **Journal of Cleaner Production**, v. 273, nov. 2020.
- 92 SHEKHAWAT, P.; SHARMA, G.; SINGH, R. M. Microstructural and morphological development of eggshell powder and flyash-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 260, nov. 2020.
- 93 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, jun. 2015.
- 94 AZIZ, I. H. *et al.* Strength development of solely ground granulated blast furnace slag geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 250, jul. 2020.
- 95 GLID, M. *et al.* Alkaline activation of metakaolinite-silica mixtures: Role of dissolved silica concentration on the formation of geopolymers. **Ceramics International**, v. 43, n. 15, p. 12641–12650, out. 2017.
- 96 HWANG, C. L.; HUYNH, T. P. Effect of alkali-activator and rice husk ash content on strength development of fly ash and residual rice husk ash-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 1–9, dez. 2015.
- 97 KAYA, K.; SOYER-UZUN, S. Evolution of structural characteristics and compressive strength in red mud-metakaolin based geopolymer systems. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 7406–7413, maio 2016.
- 98 PATEL, Y. J.; SHAH, N. Enhancement of the properties of Ground Granulated Blast Furnace Slag based Self Compacting Geopolymer Concrete by incorporating Rice Husk Ash. **Construction and Building Materials**, v. 171, p. 654–662, maio 2018.
- 99 YE, N. *et al.* Synthesis and strength optimization of one-part geopolymer based on red mud. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 317–325, maio 2016.
- 100 SCHOTT, J. *et al.* Formation, growth and transformation of leached layers during silicate minerals dissolution: The example of wollastonite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 98, p. 259–281, dez. 2012.
- 101 YUAN, G. *et al.* Reactive transport modeling of coupled feldspar dissolution and secondary mineral precipitation and its implication for diagenetic interaction in sandstones. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 207, p. 232–255, 15 jun. 2017.
- 102 DEVENTER, J. S. J. V.; PROVIS, J. L.; DUXSON, P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. **Minerals Engineering**, v. 29, p. 89–104, mar. 2012.

- 103 ELIMBI, A.; TCHAKOUTE, H. K.; NJOPWOUO, D. Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 6, p. 2805–2812, jun. 2011.
- 104 BARRY CARTER, C.; GRANT NORTON, M. **Ceramic Materials Science and Engineering**. [s.l.] Springer, 2013.
- 105 BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. 1. ed. [s.l.] Institute of Physics Publishing (GB), 2002.
- 106 KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. 23. ed. [s.l.] BOOKMAN, 2012.
- 107 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS. **NBR 15894-1 – Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 1: Requisitos**. Rio de Janeiro, 2010.
- 108 CHEN, G. *et al.* Theoretical investigation of the chloride effect on aqueous Hg(II) adsorption on the kaolinite(001) surface. **Applied Clay Science**, v. 210, p. 106120, set. 2021.
- 109 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, fev. 2007.
- 110 KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2. ed. [s.l.] Wiley-Interscience, 1976.
- 111 VLACH, S. R. F. **A classe dos tectossilicatos: guia geral da teoria e exercício**. **Geologia USP. Série Didática**, v. 1, n. 0, p. 1, nov. 2002.
- 112 BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **HANDBOOK OF CLAY SCIENCE**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Science, 2006.
- 113 VELDE, B. **Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the Environment**. 1. ed. [s.l.] Springer, 1995.
- 114 NESSE, W. D. **Introduction to Mineralogy**. 3. ed. [s.l.] Oxford University Press, USA, 2017.
- 115 BERNAL, S. A. Effect of the activator dose on the compressive strength and accelerated carbonation resistance of alkali silicate-activated slag/metakaolin blended materials. **Construction and Building Materials**, v. 98, p. 217–226, nov. 2015.
- 116 ONUTAI, S.; SATO, J.; OSUGI, T. Possible pathway of zeolite formation through alkali activation chemistry of metakaolin for geopolymer–zeolite composite materials: ATR-FTIR study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 319, mar. 2023.

- 117 VALLACE, A. *et al.* Improved gel synthesis enables routes to Al-rich chabazite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 312, 1 jan. 2021.
- 118 RADHI, A. A.; ALJUDY, H. The Impact of Mixed NaOH and KOH Mole Fraction on Mechanical Performance of Metakaolin Based Geopolymer Material. **Journal of Medicinal and Chemical Sciences**, v. 6, n. 5, p. 1120–1128, maio 2023.
- 119 CARLOS, A. *et al.* A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites. **Fuel**, v. 88, n. 8, p. 1403–1416, ago. 2009.
- 120 SANTA, R. A. A. B. *et al.* Microstructural evaluation of initial dissolution of aluminosilicate particles and formation of geopolymer material. **Particuology**, v. 41, p. 101–111, dez. 2018.
- 121 DU, F. *et al.* Sodium Hydroxide Production from Seawater Desalination Brine: Process Design and Energy Efficiency. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 10, p. 5949–5958, 15 maio 2018.
- 122 SIMON, A. *et al.* Sodium hydroxide production from sodium carbonate and bicarbonate solutions using membrane electrolysis: A feasibility study. **Separation and Purification Technology**, v. 127, p. 70–76, abr. 2014.
- 123 THIEL, G. P. *et al.* Utilization of Desalination Brine for Sodium Hydroxide Production: Technologies, Engineering Principles, Recovery Limits, and Future Directions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 12, p. 11147–11162, 4 dez. 2017.
- 124 LOPES, G. M. *et al.* **O EMPREGO DO SILICATO DE SÓDIO COMO DISPERSANTE/DEPRESSOR NA INDÚSTRIA MINERAL**. 2011.
- 125 ZHU, X. *et al.* Early-Stage Geopolymerization Process of Metakaolin-Based Geopolymer. **Materials**, v. 15, n. 17, set. 2022.
- 126 PROVIS, J. L.; PALOMO, A.; SHI, C. Advances in understanding alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 110–125, 1 dez. 2015.
- 127 ONUTAI, S.; OSUGI, T.; SONE, T. Alumino-Silicate Structural Formation during Alkali-Activation of Metakaolin: In-Situ and Ex-Situ ATR-FTIR Studies. **Materials**, v. 16, n. 3, fev. 2023.
- 128 KAMSEU, E. *et al.* Substitution of sodium silicate with rice husk ash-NaOH solution in metakaolin based geopolymer cement concerning reduction in global warming. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 3050–3060, jan. 2017.
- 129 TONG, K. T.; VINAI, R.; SOUTSOS, M. N. Use of Vietnamese rice husk ash for the production of sodium silicate as the activator for alkali-activated binders. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 272–286, nov. 2018.



130 VINAI, R.; SOUTSOS, M. Production of sodium silicate powder from waste glass cullet for alkali activation of alternative binders. **Cement and Concrete Research**, v. 116, p. 45–56, fev. 2019.

131 LUO, Y. *et al.* Effects of alkaline activators on pore structure and mechanical properties of ultrafine metakaolin geopolymers cured at room temperature. **Construction and Building Materials**, v. 361, p. 129678, dez. 2022.

132 HUANG, G. *et al.* The influence of curing methods on the strength of MSWI bottom ash-based alkali-activated mortars: The role of leaching of OH<sup>-</sup> and free alkali. **Construction and Building Materials**, v. 186, p. 978–985, out. 2018.

133 HATTAF, R. *et al.* Metakaolin and Fly Ash-based Matrices for Geopolymer Materials: Setting Kinetics and Compressive Strength. **Silicon**, v. 14, n. 12, p. 6993–7004, ago. 2022.

134 IVANOVIĆ, M. *et al.* The Influence Of Thermodynamic Parameters On Alkaline Activators Of Geopolymers And The Structure Of Geopolymers. **Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 40, n. 1, p. 107–117, 2021.

135 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, set. 2009.

136 SUKMAK, P. *et al.* Factors influencing strength development in clay–fly ash geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 1125–1136, out. 2013.

137 SILVA, P. D.; SAGOE-CRENTSIL, K.; SIRIVIVATNANON, V. Kinetics of geopolymerization: Role of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 512–518, abr. 2007.

138 WENG, L.; SAGOE-CRENTSIL, K. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I-Low Si/Al ratio systems. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2997–3006, maio 2007.

139 PALOMO, A. *et al.* A review on alkaline activation: new analytical perspectives. **Materiales de Construcción**, v. 64, n. 315, p. e022, 30 set. 2014.

140 HOU, D. *et al.* Nanoscale mechanism of ions immobilized by the geopolymer: A molecular dynamics study. **Journal of Nuclear Materials**, v. 528, p. 151841, jan. 2020.

141 ARCHEZ, J. *et al.* Geopolymer local network evolution under time and temperature. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 566, ago. 2021.

142 GHARZOUNI, A. *et al.* Predictive tools to control the structure and the properties of metakaolin based geopolymer materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 511, p. 212–221, dez. 2016.

- 143 DU, T. *et al.* Synthesis of Nanocontainer Chabazites from Fly Ash with a Template- and Fluoride-Free Process for Cesium Ion Adsorption. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 4, p. 4301–4307, abr. 2017.
- 144 HADDAD, M. A. *et al.* Formation of zeolites in metakaolin-based geopolymers and their potential application for Cs immobilization. **Journal of Nuclear Materials**, v. 493, p. 168–179, set. 2017.
- 145 HASEGAWA, Y. *et al.* Influence of synthesis gel composition on morphology, composition, and dehydration performance of CHA-type zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 363, n. 1–2, p. 256–264, nov. 2010.
- 146 SHIRAZIAN, S.; ASHRAFIZADEH, S. N. Optimum conditions for the synthesis of CHA-Type zeolite membranes applicable to the purification of natural gas. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 31, p. 12435–12444, ago. 2014.
- 147 BACAKOVA, L. *et al.* Applications of zeolites in biotechnology and medicine – a review. **Biomaterials Science**, v. 6, n. 5, p. 974–989, 2018.
- 148 ROSALES, E. *et al.* Application of zeolite-*Arthrobacter viscosus* system for the removal of heavy metal and dye: Chromium and Azure B. **Desalination**, v. 284, p. 150–156, jan. 2012.
- 149 KUMAR, M. L.; REVATHI, V. Microstructural Properties of Alkali-Activated Metakaolin and Bottom Ash Geopolymer. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 45, n. 5, p. 4235–4246, maio 2020.
- 150 BAI, B. *et al.* A high-strength red mud–fly ash geopolymer and the implications of curing temperature. **Powder Technology**, v. 416, fev. 2023.
- 151 LANCELLOTTI, I. *et al.* Inorganic polymers from alkali activation of metakaolin: Effect of setting and curing on structure. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 200, p. 341–348, abr. 2013.
- 152 LI, Q. *et al.* Effect of Curing Temperature on High-Strength Metakaolin-Based Geopolymer Composite (HMGC) with Quartz Powder and Steel Fibers. **Materials**, v. 15, n. 11, p. 3958, 2 jun. 2022.
- 153 NURRUDDIN, M. F. *et al.* Methods of curing geopolymer concrete: A review. **International Journal of ADVANCED AND APPLIED SCIENCES**, v. 5, n. 1, p. 31–36, jan. 2018.
- 154 SUWAN, T.; FAN, M.; BRAIMAH, N. Micro-mechanisms and compressive strength of Geopolymer-Portland cementitious system under various curing temperatures. **Materials Chemistry and Physics**, v. 180, p. 219–225, set. 2016.
- 155 TRINCAL, V. *et al.* Shrinkage mitigation of metakaolin-based geopolymer activated by sodium silicate solution. **Cement and Concrete Research**, v. 162, p. 106993, dez. 2022.

156 ATIŞ, C. D. *et al.* Very high strength (120MPa) class F fly ash geopolymer mortar activated at different NaOH amount, heat curing temperature and heat curing duration. **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 673–678, out. 2015.

157 MAHMOODI, O. *et al.* Development of normal and very high strength geopolymer binders based on concrete waste at ambient environment. **Journal of Cleaner Production**, v. 279, jan. 2021.

158 ZHANG, Y. *et al.* Effect of particle size and curing temperature on mechanical and microstructural properties of waste glass-slag-based and waste glass-fly ash-based geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, v. 273, nov. 2020.

159 LI, J. *et al.* Curing process and pore structure of metakaolin-based geopolymers: Liquid-state <sup>1</sup>H NMR investigation. **Cement and Concrete Research**, v. 143, maio 2021.

160 CHEN, S. *et al.* Pore structure of geopolymer materials and its correlations to engineering properties: A review. **Construction and Building Materials**, v. 328, p. 127064, abr. 2022.

161 WONGPA, J. *et al.* Compressive strength, modulus of elasticity, and water permeability of inorganic polymer concrete. **Materials & Design**, v. 31, n. 10, p. 4748–4754, dez. 2010.

162 SHEN, J. *et al.* Development of autogenous shrinkage prediction model of alkali-activated slag-fly ash geopolymer based on machine learning. **Journal of Building Engineering**, v. 71, p. 106538, jul. 2023.

163 RATH, B. Effect of natural rubber latex on the shrinkage behavior and porosity of geopolymer concrete. **Structural Concrete**, v. 23, n. 4, p. 2150–2161, ago. 2022.

164 YANG, T.; ZHU, H.; ZHANG, Z. Influence of fly ash on the pore structure and shrinkage characteristics of metakaolin-based geopolymer pastes and mortars. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 284–293, out. 2017.

165 JUHART, J. *et al.* Material characterization of geopolymer mortar for its beneficial use in composite construction. **RILEM Technical Letters**, v. 5, p. 174–185, 5 fev. 2021.

166 KUENZEL, C. *et al.* Influence of sand on the mechanical properties of metakaolin geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 442–446, set. 2014.

167 LOLLI, F. *et al.* Early age volume changes in metakaolin geopolymers: Insights from molecular simulations and experiments. **Cement and Concrete Research**, v. 144, p. 106428, jun. 2021.

168 ALANAZI, H. Study of the Interfacial Transition Zone Characteristics of Geopolymer and Conventional Concretes. **Gels**, v. 8, n. 2, p. 105, 9 fev. 2022.

169 LUO, Z. *et al.* Comparison on the properties of ITZs in fly ash-based geopolymer and Portland cement concretes with equivalent flowability. **Cement and Concrete Research**, v. 143, p. 106392, maio 2021.

170 LEEMANN, A.; LOSER, R.; MÜNCH, B. Influence of cement type on ITZ porosity and chloride resistance of self-compacting concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 2, p. 116–120, fev. 2010.

171 NEŽERKA, V. *et al.* Impact of silica fume, fly ash, and metakaolin on the thickness and strength of the ITZ in concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 103, p. 252–262, out. 2019.

172 GOLEWSKI, G. The Beneficial Effect of the Addition of Fly Ash on Reduction of the Size of Microcracks in the ITZ of Concrete Composites under Dynamic Loading. **Energies**, v. 14, n. 3, p. 668, 28 jan. 2021.

173 LI, W. *et al.* Nanoscratch on mechanical properties of interfacial transition zones (ITZs) in fly ash-based geopolymer composites. **Composites Science and Technology**, v. 214, p. 109001, set. 2021.

174 LUO, Z. *et al.* Nano/micromechanical characterisation and image analysis on the properties and heterogeneity of ITZs in geopolymer concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 152, p. 106677, fev. 2022.

175 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C618** - Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, 2022. Disponível em: <<https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CC0618-22%7Cen-US&proxycl=https%3A%2F%2Fsecure.astm.org&fromLogin=true>>

176 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1260** - Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method), 2021. Disponível em: <[www.astm.org](http://www.astm.org),>

177 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 – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2022.

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

179 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS. **NBR 7222** - Argamassa e concreto - determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2011.

180 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS. **NBR 9778** - Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por imersão - Índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2005.

- 181 KENNE DIFFO, B. B. *et al.* Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 3, n. 1, p. 130–138, mar. 2015.
- 182 KRÓL, M.; ROŽEK, P. The effect of calcination temperature on metakaolin structure for the synthesis of zeolites. **Clay Minerals**, v. 53, n. 4, p. 657–663, dez. 2018.
- 183 AUTEF, A. *et al.* Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis. **Powder Technology**, v. 250, p. 33–39, dez. 2013.
- 184 ARNOULT, M. *et al.* How to control the geopolymer setting time with the alkaline silicate solution. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 495, p. 59–66, set. 2018.
- 185 PROKOF'EV, V. Y.; GORDINA, N. E.; EFREMOV, A. M. Synthesis of type A zeolite from mechanoactivated metakaolin mixtures. **J Mater Sci**, v. 48, p. 6276–6285, maio 2013.
- 186 LI, X. *et al.* Influence of the hydrothermal synthetic parameters on the pervaporative separation performances of CHA-type zeolite membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 143, n. 2–3, p. 270–276, set. 2011.
- 187 SU, S.; MA, H.; CHUAN, X. Hydrothermal decomposition of K-feldspar in KOH-NaOH-H<sub>2</sub>O medium. **Hydrometallurgy**, v. 156, p. 47–52, jun. 2015.
- 188 WEISENBERGER, T.; BUCHER, K. Zeolites in fissures of granites and gneisses of the Central Alps. **Journal of Metamorphic Geology**, v. 28, n. 8, p. 825–847, out. 2010.
- 189 DÄHN, R. *et al.* Application of micro X-ray diffraction to investigate the reaction products formed by the alkali-silica reaction in concrete structures. **Cement and Concrete Research**, v. 79, p. 49–56, jan. 2016.
- 190 YI, L. *et al.* Rapid Test Method for Evaluating Inhibiting Effectiveness of Supplementary Cementitious Materials on Alkali–Silica Reaction Expansion of Concrete. **Materials**, v. 15, n. 9, p. 3202, abr. 2022.
- 191 COUTO, N. *et al.* **REAPROVEITAMENTO DE REJEITOS DE LAVAGEM DE BAUXITA DA AMAZÔNIA PARA PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMERO. In: 5º CONGRESSO SUL-AMERICANO DE RESÍDUOS SÓLIDOS E SUSTENTABILIDADE**, 2022, 18 maio 2022.
- 192 HAN, W. *et al.* Effects of Al/Na and Si/Na Molar Ratios on the Alkalinity of Metakaolin-Based Geopolymer Pore Solutions. **Materials**, v. 16, n. 5, p. 1929, 25 fev. 2023.
- 193 YANG, M.; PAUDEL, S. R.; ASA, E. Comparison of pore structure in alkali activated fly ash geopolymer and ordinary concrete due to alkali-silica reaction using micro-computed tomography. **Construction and Building Materials**, v. 236, p. 117524, mar. 2020.

194 ZAILANI, W. W. A. *et al.* Bonding strength characteristics of FA-based geopolymer paste as a repair material when applied on opc substrate. **Applied Sciences** (Switzerland), v. 10, n. 9, maio 2020.